



## 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](mailto: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.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

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

**INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE**

Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques  
Laboratoire de Thermodynamique des Milieux Polyphasés

---

**THESE DE DOCTORAT**

Présentée par

*Alexandre Préau*

pour obtenir le grade de

***DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE***

*Spécialité : Génie des Procédés*

***ETUDE DE LA PYROLYSE DE COMPOSES LIGNOCELLULOSIQUES ET  
MODELISATION DE CE PROCESSUS***

Soutenue publiquement le 7 février 2007

Devant la commission d'Examen formée de :

<b>M. R. GRUBER</b>	<b>Professeur</b>	<b>LCA, Metz</b>	<b>Rapporteur</b>
<b>M. A. NZIHOU</b>	<b>Professeur</b>	<b>ENSTIMAC, Albi</b>	<b>Rapporteur</b>
<b>M. D. ABLITZER</b>	<b>Professeur</b>	<b>ENSMN-INPL, Nancy</b>	
<b>M. F. HANROT</b>	<b>Docteur-Ingénieur</b>	<b>ARCELOR, Maizières-Les-Metz</b>	
<b>M. J.L. HOUZELOT</b>	<b>Professeur</b>	<b>ENSIC-INPL, Nancy</b>	
<b>M. D. PETITJEAN</b>	<b>Maître de Conférence</b>	<b>ENSIC-INPL, Nancy</b>	
<b>M. M. DIRAND</b>	<b>Professeur</b>	<b>ENSIC-INPL, Nancy</b>	<b>Membre invité</b>



**INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE**

Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques  
Laboratoire de Thermodynamique des Milieux Polyphasés

---

**THESE DE DOCTORAT**

Présentée par

*Alexandre Préau*

pour obtenir le grade de

***DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE***

*Spécialité : Génie des Procédés*

***ETUDE DE LA PYROLYSE DE COMPOSES LIGNOCELLULOSIQUES ET  
MODELISATION DE CE PROCESSUS***

Soutenue publiquement le 7 Février 2007

Devant la commission d'Examen formée de :

<b>M. R. GRUBER</b>	<b>Professeur</b>	<b>LCA, Metz</b>	<b>Rapporteur</b>
<b>M. A. NZIHOU</b>	<b>Professeur</b>	<b>ENSTIMAC, Albi</b>	<b>Rapporteur</b>
<b>M. D. ABLITZER</b>	<b>Professeur</b>	<b>ENSMN-INPL, Nancy</b>	
<b>M. F. HANROT</b>	<b>Docteur-Ingénieur</b>	<b>ARCELOR, Maizières-Les-Metz</b>	
<b>M. J.L. HOUZELOT</b>	<b>Professeur</b>	<b>ENSIC-INPL, Nancy</b>	
<b>M. D. PETITJEAN</b>	<b>Maître de Conférence</b>	<b>ENSIC-INPL, Nancy</b>	
<b>M. M. DIRAND</b>	<b>Professeur</b>	<b>ENSIC-INPL, Nancy</b>	<b>Membre invité</b>

# SOMMAIRE

<b>INTRODUCTION.....</b>	<b>1</b>
 <b>CHAPITRE 1 ETUDE EXPERIMENTALE DU PROCESSUS DE PYROLYSE</b>	
1.1 INTRODUCTION.....	6
1.2 REVUE BIBLIOGRAPHIQUE.....	7
1.3 PARTIE EXPERIMENTALE.....	14
1.3.1 Etude de la pyrolyse de la cellulose.....	14
1.3.1.1 Influence des conditions expérimentales sur le rendement en résidu solide.....	15
1.3.1.2 Influence de la géométrie de l'échantillon.....	18
1.3.1.3 Influence de la masse volumique apparente de l'échantillon.....	19
1.3.2 Etude de la pyrolyse de matériaux naturels.....	22
1.3.3 Analyse thermique différentielle des constituants majoritaires du bois.....	27
1.4 RESUME ET CONCLUSION.....	39

---

**CHAPITRE 2 MODELISATION DU PROCESSUS DE PYROLYSE D'ÉCHANTILLONS MASSIFS DE BOIS**

1.1	REVUE BIBLIOGRAPHIQUE.....	48
1.2	PARTIE EXPERIMENTALE.....	55
1.2.1	Procédure expérimentale.....	57
1.2.1.1	Préparation de l'échantillon et calibration de l'analyseur COV.....	57
1.2.2	Résultats expérimentaux et discussion.....	57
1.2.2.1	Observation physique.....	57
1.2.2.2	Influence du rayon sur le profil de température.....	63
1.2.2.3	Influence de la température du four sur le profil de température.....	66
1.2.2.4	Influence de l'essence de bois sur le profil de température.....	68
1.3	MODELE MATHEMATIQUE DE LA PYROLYSE.....	70
1.3.1	Bilan de matière et de chaleur.....	70
1.3.2	Conditions aux limites.....	75
1.3.3	Valeurs des différents paramètres du modèle.....	76
1.3.4	Résolution numérique et exemple de résultat.....	78
1.4	COMPARAISON DES RESULTATS EXPERIMENTAUX AVEC LE MODELE...82	
1.4.1	Comparaison des profils de température expérimentaux et théoriques.....	82
1.4.2	Comparaison des courbes de conversion.....	84
1.5	RESUME ET CONCLUSION.....	87

**CHAPITRE 3 ACTIVATION : UN EXEMPLE DE VALORISATION D'UN  
MATERIAU PYROLYSE**

1.1	INTRODUCTION.....	90
1.2	PARTIE EXPERIMENTALE.....	95
1.2.1	Etude de l'activation de la cellulose.....	96
1.2.1.1	Préparation des échantillons.....	96
1.2.1.2	Activation des échantillons.....	97
1.2.1.3	Influence de la géométrie de l'échantillon.....	97
1.2.1.4	Influence de la masse volumique de l'échantillon sur la surface spécifique.....	98
1.2.1.5	Influence de la vitesse de pyrolyse sur la surface spécifique après activation.....	99
1.2.1.6	Influence des paramètres opératoires lors de l'activation sur la surface spécifique.	101
1.2.2	Etude de l'activation de la lignine, de l'hémicellulose et du hêtre.....	104
1.3	RESUME ET CONCLUSIONS.....	107
	<b>CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES.....</b>	<b>113</b>
	ANNEXE 1 : PRINCIPE DE LA CALORIMETRIE DIFFERENTIELLE A BALAYAGE .....	118
	ANNEXE 2 : REPRODUCTIBILITE DES EXPERIENCES.....	125

# Introduction

---

Une grande partie de l'énergie consommée en 2005 dans le monde provient de gisements de combustibles fossiles : pétrole (35 %), gaz (21 %), charbon (24 %) et uranium (7%) (Source : Enerdata).

Pourtant, ces sources traditionnelles d'énergie posent de nombreux problèmes :

- Leurs stocks sont en quantité limitée, elles sont donc épuisables. Or, la demande en énergie ne cesse d'augmenter, les rendant de plus en plus difficile à exploiter, ce qui en augmente le coût de production.
- Leurs gisements sont géographiquement limités puisque le Moyen Orient détient environ 70% des réserves connues de pétrole, et les pays de l'ancienne Europe de l'Est, de l'ancienne URSS et du Moyen Orient détiennent 80 % des réserves connues de gaz. Ce contexte géopolitique influe sur les prix et génère une insécurité sur l'approvisionnement (Source : Enerdata).
  - Le premier choc pétrolier de 1973 a incité les pays industrialisés à se tourner vers des énergies alternatives. Cependant, la solution choisie à cette époque a consisté à utiliser une autre énergie fossile à savoir le nucléaire.
  - Les combustibles fossiles contribuent massivement au réchauffement progressif de la planète par le phénomène d'"effet de serre" dû à l'émission de CO<sub>2</sub> engendrée par leur combustion.
  - Les sources d'énergie fossile présentent des risques de catastrophes majeures : marées noires, fuites radioactives, explosions de gazoducs...

Ces principales constatations ont conduit à un accroissement important des recherches vers les énergies dites renouvelables qui utilisent des flux inépuisables d'énergies d'origine naturelle (soleil, vent, eau, croissance végétale...) pour compenser les besoins en ressources énergétiques futures.

## *Introduction*

---

Dans ce contexte, la valorisation de la biomasse apparaît comme une alternative séduisante aux énergies fossiles tant pour la production d'énergie que de carburants. Toutefois, la contribution actuelle de la biomasse est très faible : 10 à 12% des énergies utilisées dans le monde et seulement 2 à 3% dans les pays développés. La biomasse est, en effet, considérée comme la source d'énergie ayant le potentiel le plus important puisqu'elle présente l'intérêt de limiter les rejets dans l'atmosphère de CO<sub>2</sub>. En effet, les quantités de CO<sub>2</sub> rejetées tout au long de la chaîne de production sont absorbées par la biomasse lors de sa propre croissance par photosynthèse.

Il semble important de signaler que le terme de biomasse ne se réfère pas à sa définition première à savoir la masse totale des êtres vivants dans un milieu naturel donné. Pris dans le cadre du domaine énergétique, la biomasse correspond à des produits d'origine végétale tels que :

- déchets végétaux agricoles et forestiers
- déchets végétaux produits dans le secteur de l'agroalimentaire
- déchets de bois provenant de construction ou de démolition

Le bois et les autres formes de biomasse font partie des principales sources d'énergie durable et renouvelable permettant de fournir des combustibles à la fois solides, liquides et gazeux. La biomasse peut être transformée puis utilisée sous différentes formes et de différentes façons pour produire de l'énergie. Ces procédés ainsi que l'utilisation de l'énergie issue de la biomasse sont schématiquement représentés sur la figure 1. On distingue notamment les processus physico-chimiques, biochimiques et thermochimiques.

Les procédés physico-chimiques permettent la production d'huile végétale, à partir de graines de biomasse, directement utilisable dans des moteurs spéciaux ou dans des moteurs diesel après une étape d'estérification.

En ce qui concerne la conversion biochimique, on peut mentionner la fermentation permettant la production d'éthanol (bioéthanol) et la digestion anaérobie qui forme du biogaz, mélange de méthane et de dioxyde de carbone.

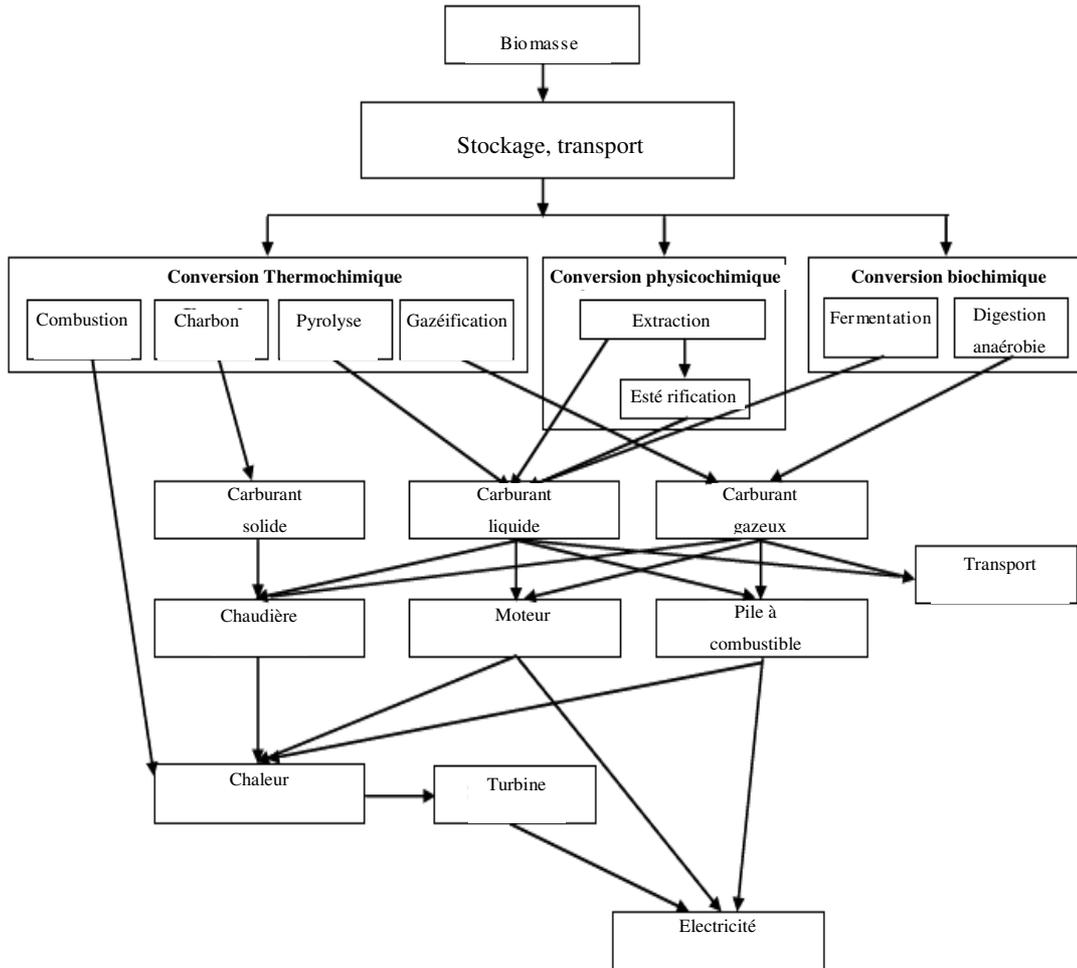


Figure 1. Les domaines de valorisation énergétique de la biomasse[1].

Nous nous intéresserons par la suite aux principaux procédés de conversion thermochimique à savoir la combustion, la gazéification et la pyrolyse.

La combustion du bois est une réaction exothermique transformant, en présence d'oxygène, un matériau carboné (bois par exemple) en  $\text{CO}_2$  et vapeur d'eau. Le résidu solide après combustion correspond à des composés d'origine minérale ; sa fraction correspond au taux de cendres. La transformation a lieu à hautes températures, supérieures à  $800^\circ\text{C}$ .

La gazéification est, quant à elle, un procédé thermochimique permettant de produire des gaz à partir de la biomasse et un réactif gazeux (air,  $\text{O}_2$ , vapeur d'eau). La réaction de gazéification est globalement endothermique. C'est en fait une pyrolyse avec une oxydation partielle du matériau. En effet, la concentration en oxygène (dans l'air ou l'eau) n'est pas suffisante pour conduire à l'oxydation complète. Les produits gazeux obtenus sont

principalement composés de dihydrogène, de monoxyde et de dioxyde de carbone ainsi que de méthane. Les températures employées dans ce procédé sont généralement plus élevées que pour la pyrolyse. Elles sont supérieures à 800°C et peuvent atteindre jusqu'à 1300°C.

La pyrolyse, ou thermolyse, est une dégradation thermique se déroulant en atmosphère inerte (absence d'agent oxydant), à des températures de l'ordre de 400 à 700°C. Le matériau initial est ainsi décomposé en une fraction solide, liquide et en gaz.

La composition du mélange produit est fonction de nombreux facteurs tels que la température, la vitesse de chauffe, les caractéristiques physico-chimiques du matériau.

Compte tenu des températures employées lors des processus de gazéification et de combustion (>800°C), la pyrolyse en constitue toujours la première étape. Aussi, il apparaît que la connaissance des conditions opératoires influant sur le rendement de la réaction de pyrolyse ainsi que la compréhension des phénomènes thermiques intervenant lors de ce processus constituent des paramètres importants pour le développement des procédés de conversion de la biomasse. Cependant, cette dernière étant constituée d'un très grand nombre d'espèces végétales, le choix d'un matériau servant de référence a été nécessaire. La cellulose, composé majoritaire présent dans la biomasse, s'est avérée être le meilleur candidat pour cette étude.

Ainsi, l'objectif de ce mémoire est l'étude de la pyrolyse de composés lignocellulosiques et plus particulièrement de la cellulose et de modéliser ce processus. Il s'inscrit dans le cadre du centre de ressource scientifique : VERTBILOR<sup>1</sup>, composé de plusieurs laboratoires nancéiens dont l'activité de recherche est centrée ou porte sur la biomasse.

Ce mémoire s'articule selon trois grandes parties. La première concerne l'étude de la pyrolyse de composés lignocellulosiques (cellulose puis par extension aux autres constituants du bois, hémicellulose et lignine) auquel succède un chapitre relatif à la modélisation de ce processus. Enfin, dans une dernière partie, un exemple de valorisation de la biomasse est présenté.

La première partie de ce travail, présentée au chapitre 1, est consacrée à une présentation des travaux issus de la littérature traitant du processus de pyrolyse du matériau de référence de

---

<sup>1</sup> Valorisation Énergétique en Réacteur Thermique de la Biomasse en LORainne. Ce projet est soutenu par la fédération Jacques Villermaux (INPL Nancy)

l'étude, à savoir la cellulose. Cette revue bibliographique n'est en aucun cas exhaustive mais permet de présenter quelques schémas réactionnels couramment utilisés pour l'étude de la cinétique de pyrolyse de la cellulose.

Suit une partie expérimentale présentant les résultats d'analyses systématiques du rendement en résidu solide carboné obtenu en fin de pyrolyse selon les conditions opératoires imposées (vitesse de chauffage, température, paramètres physiques de l'échantillon). Afin d'étendre ces résultats de cette étude aux matériaux naturels, les résultats optimaux obtenus avec la cellulose sont alors utilisés pour la pyrolyse des autres constituants majeurs du bois, à savoir l'hémicellulose et la lignine, ainsi qu'au bois lui-même. Enfin, cette étude est complétée par l'analyse thermique différentielle (ATD) des différents phénomènes thermiques observés au cours de la pyrolyse de la biomasse (cellulose, hémicellulose et lignine) et d'un matériau naturel, à savoir le hêtre.

L'ensemble des résultats obtenus permet alors de modéliser le processus de pyrolyse ce qui constitue l'objet du chapitre 2. L'objectif de cette partie est de présenter un modèle permettant de prédire le profil de température ainsi que la conversion de la réaction de pyrolyse d'un échantillon cylindrique de hêtre. Ce chapitre débute par une brève revue bibliographique qui présente tout d'abord les travaux relatant la modélisation de la pyrolyse appliquée à des échantillons massifs issus de la biomasse. La seconde partie de ce chapitre décrit les différents bilans de chaleur et de matière permettant l'établissement d'un modèle. Enfin, cette partie s'achève par la comparaison des résultats expérimentaux et ceux prédits par le modèle.

Dans le dernier chapitre, un exemple de la valorisation de la biomasse est présenté, à savoir la production de charbons actifs de grande surface spécifique. Après une présentation des différents processus d'activation couramment utilisés, une analyse systématique des conditions opératoires lors de la pyrolyse et de l'activation sur la surface spécifique et le rendement des charbons actifs est présentée. Comme précédemment, la démarche consistait à étudier un composé modèle, la cellulose, puis les constituants majoritaires du bois que sont la lignine et l'hémicellulose et enfin le matériau naturel : le bois.

Enfin, un résumé des différents résultats de cette étude sont présentés à la fin de ce mémoire. Des recommandations pour des futures études y sont également suggérées.

# Chapitre I

## Etude expérimentale du processus de pyrolyse

---

<i>I.</i>	<i>INTRODUCTION</i>
<i>II.</i>	<i>REVUE BIBLIOGRAPHIQUE</i>
<i>III.</i>	<i>PARTIE EXPERIMENTALE</i>
<i>IV.</i>	<i>RESUME ET CONCLUSIONS</i>

---

---

# Chapitre 1

## Etude expérimentale du processus de pyrolyse

---

### 1.1 INTRODUCTION

La pyrolyse de la biomasse est un processus de dégradation thermique en absence d'agent oxydant qui conduit à la formation de liquide (sous la forme de goudron), de gaz et d'un résidu solide carboné. Les caractéristiques et rendements de chacun de ces produits dépendent de nombreux paramètres expérimentaux tels que la température, pression, vitesse de chauffage, temps de réaction etc....

Ces trois classes de produits sont utilisées dans des domaines variés. Ainsi, les gaz de pyrolyse peuvent être employés pour la production d'électricité ou de chaleur ainsi que pour la synthèse de méthanol ou d'ammoniaque. Le résidu solide après activation peut être valorisé afin de produire du charbon actif. Les goudrons peuvent être stockés et constituent souvent des carburants intéressants. En effet, la plupart des goudrons possèdent une enthalpie de combustion élevée. Leur condensation doit cependant être bien contrôlée car leur accumulation peut dans certains cas conduire au dysfonctionnement des installations de conversion.

Ce chapitre est consacré à l'étude expérimentale du processus de pyrolyse. L'approche choisie dans le cadre de ce mémoire consiste à évaluer l'influence d'un certain nombre de paramètres sur notamment le rendement en résidu solide carboné.

Cependant, avant d'aborder les résultats proprement dits, une présentation de travaux issus de la littérature débute la première partie de ce chapitre. Celle-ci doit permettre de mieux positionner nos expériences dans la problématique générale des études du processus irréversible de pyrolyse.

## 1.2 REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

L'étude de la pyrolyse de la biomasse au sens large a fait l'objet de nombreuses recherches [2-31]. Cet engouement des dernières années résulte sans doute des problèmes environnementaux liés à ce type de transformation et du contexte économique lié aux ressources fossiles tel que le pétrole. L'objectif de ces rappels bibliographiques est de faire un état des lieux des différents travaux de la littérature s'inscrivant dans la problématique abordée dans le cadre de ce mémoire, à savoir la modélisation cinétique de la pyrolyse de la biomasse.

Ces études s'inscrivent dans la problématique abordée dans le cadre de ce mémoire. Le processus de dégradation thermique de la biomasse peut dans un premier temps apparaître relativement simple. En effet, les sous produits issus de cette transformation sont classiquement regroupés en trois catégories: le matériau carboné, les goudrons et les gaz. Les rendements en chacune de ces classes diffèrent bien entendu selon la biomasse initiale employée et des conditions opératoires imposées (la température, la vitesse de chauffage, la pression, la densité de la particule, sa forme, sa taille...). Aussi pour des raisons évidentes, bon nombre d'auteurs ont étudié le processus de pyrolyse du composé majoritaire contenu dans les composés lignocellulosiques à savoir la cellulose. Ces études ont porté notamment sur la connaissance de la cinétique de la pyrolyse de la cellulose et sur l'identification des produits de la réaction.

La cellulose est un polymère linéaire d'unités de glucose cyclique dont le monomère appelé cellobiose est présenté sur la figure 1.

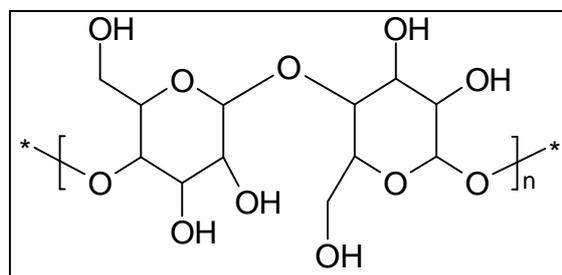
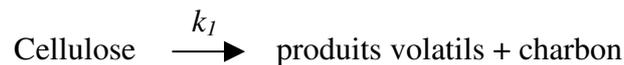


Figure 1. Monomère de la cellulose

Dans le bois, le degré de polymérisation (n) de la cellulose est compris entre 5 000 et 10 000. Classiquement, le bois contient de 40 à 60% de cellulose.

L'étude de la pyrolyse a fait l'objet d'études expérimentales en vue de sa modélisation. Plusieurs schémas cinétiques de pyrolyse sont ainsi envisageables. Le premier appliqué à la pyrolyse de la cellulose [32] et donc du bois en général a été modélisé en faisant apparaître comme produit de réaction des produits volatils et le matériau carboné selon le mécanisme suivant :



Cette transformation irréversible est alors caractérisée par une constante de vitesse  $k_1$  obéissant à la loi d'Arrhénius.

Il est évident que ce modèle ne prend pas en compte la formation de goudrons et ne représente dans ces conditions qu'une transformation globale de la cellulose en seulement deux des trois classes de produits évoqués précédemment. Il n'est donc pas étonnant que de nombreuses améliorations aient été apportées durant ces trente dernières années. Parmi les modifications proposées de ce modèle, on peut citer les travaux de Broido et al. [17]. Ces auteurs ayant observé que le préchauffage de cellulose à des températures comprises entre 230 et 275°C augmente de façon significative le rendement en résidu solide, ont alors proposé un nouveau modèle [17]. Ce dernier fait apparaître, outre le charbon, des goudrons et des molécules à faible masse molaire. La transformation de la cellulose peut ainsi être décrite par deux constantes cinétiques  $k_1$  et  $k_2$  comme indiquée ci-dessous.

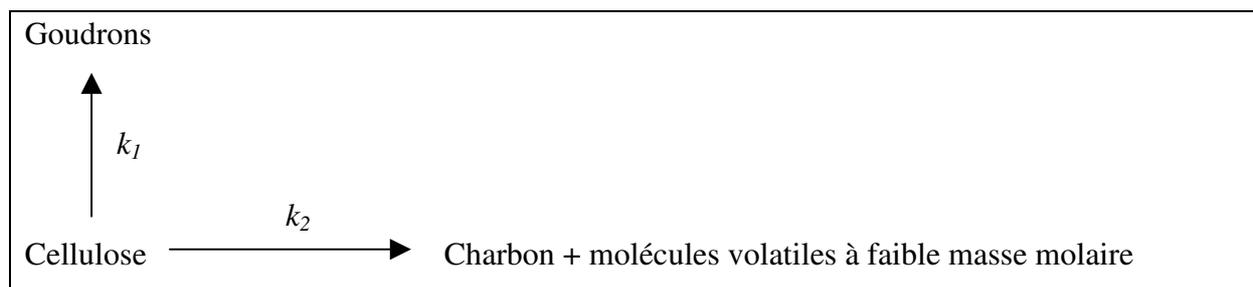


Figure 2. Modèle cinétique de la pyrolyse de la cellulose de Broido et al [17]

Ce modèle a été élaboré à partir d'échantillons de grande épaisseur. Or, il est précisé dans la littérature que ce type d'échantillons favorise des réactions secondaires vapeur-solide. Des analyses thermogravimétriques et leurs interprétations ont permis d'enrichir le modèle de plusieurs transformations de constante de vitesse  $k_i$ . Il est représenté comme suit :

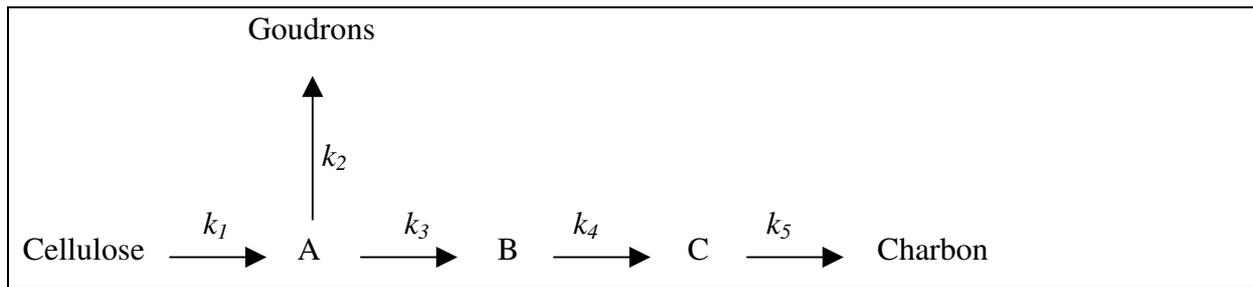


Figure 3. Modèle cinétique de la pyrolyse de la cellulose à plusieurs étapes de Broido et al [16]

Ce modèle fait apparaître des transformations successives de composés notés A, B et C. Cependant, aucune information relative à ce produit n'est indiquée par les auteurs.

D'autre part, on peut aisément concevoir des réactions secondaires entre les vapeurs et le solide. De telles interactions ont été mises en évidence par Shafizadeh et al. [33]. Ce dernier montre que ce type de réaction est favorisé lorsque le temps de séjour des gaz est long. Pour s'en affranchir, il est préconisé d'utiliser de faible quantité de matière.

Ces observations ont conduit les auteurs à proposer un modèle, encore largement utilisé [3, 4, 8, 34, 35], faisant apparaître un produit intermédiaire appelé cellulose activée. C'est cette cellulose activée qui par sa dégradation thermique fournit d'une part les goudrons et d'autre part le matériau carboné et les gaz selon le schéma cinétique suivant :

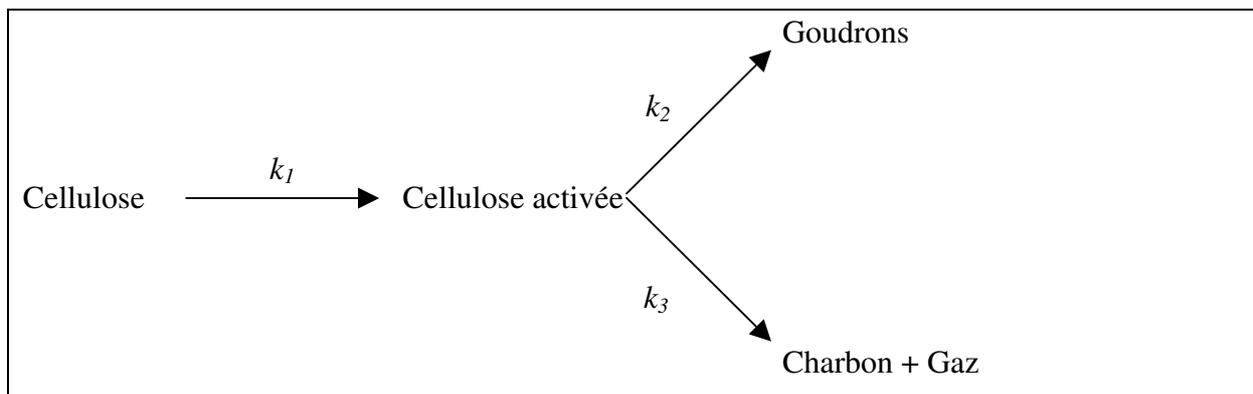


Figure 4. Modèle de Broido-Shafizadeh

Ce composé intermédiaire correspond à de la cellulose dont le degré de polymérisation est nettement plus faible que celui du produit initial. Sa décomposition en goudrons et en résidu solide et gazeux s'effectue selon deux réactions compétitives. Selon les conditions opératoires, la formation de goudrons est ainsi favorisée; cas d'une pyrolyse à vitesse de chauffage élevée. Inversement le rendement en charbon est amélioré lorsque la pyrolyse est réalisée lentement, c'est à dire à faible vitesse de chauffage. Il est clair que d'autres facteurs

sont susceptibles de modifier les rendements comme la présence d'eau par exemple. Une forte teneur en eau favorise le rendement en « charbon » comme l'a montré Varhegy et al. [36] ; les molécules d'eau jouant alors le rôle de catalyseur. Le rôle de la teneur en eau dans le rendement en résidu solide a conduit à la proposition d'un nouveau modèle cinétique. Il présente, pour expliquer ces observations, plusieurs réactions parallèles dont l'une d'entre elles génère de l'eau qui favoriserait la formation de « charbon ». Le modèle cinétique ainsi proposé présente donc deux schémas réactionnels distincts illustrés ci-dessous :

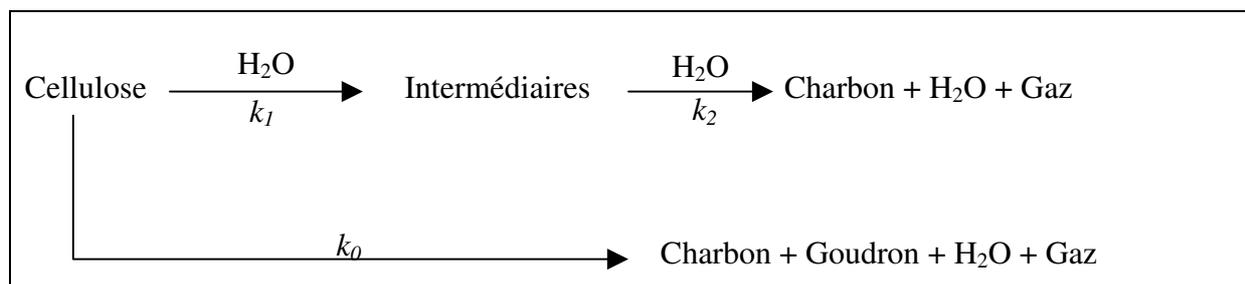


Figure 5. Modèle de Varhégy et al. [36]

L'eau est supposée former des carbohydrates à partir de la cellulose qui n'a pas encore réagi. En complément de ces modèles cinétiques représentant le processus de pyrolyse, bon nombre d'auteurs se sont intéressés aux différentes classes de produits évoqués précédemment (gaz, goudron, résidu solide) mais aussi à définir des facteurs susceptibles d'influer sur le rendement. Ainsi, outre la teneur en eau, le flux de gaz inerte lors de la pyrolyse contribue à modifier le rendement en charbon. Une baisse de ce flux favorise les réactions secondaires solide-gaz et donc augmente le rendement en charbon. De même, une pyrolyse sous pression augmente ce rendement. Il peut atteindre 41 % en masse sous 10 bars alors qu'il n'est que de 21% sous 1 bar. Les réactions secondaires de type repolymérisation expliquent cette évolution.

De tels modèles ne sauraient être complets si la nature des espèces chimiques formées au cours de la pyrolyse n'était pas connue. Ce type de travaux de caractérisation a fait l'objet de nombreuses publications [19, 28, 29, 37-39]. Parmi elles, on peut citer les études de Pouwels et al. [39]. Ces auteurs ont réussi à détecter 96 composés différents lors de la pyrolyse de la cellulose et ce à l'aide d'analyses spectroscopiques (spectrométrie de masse) et chromatographiques. Deux produits se sont révélés majoritaires : le lévoglucosane

(1,6-anhydro- $\beta$ -D-glucopyranose) et le glycolaldéhyde dont les formules chimiques sont indiquées ci-dessous :



Figure 6. Formules chimiques du lévoglucosane (a) et du glycolaldéhyde (b)

Les mécanismes réactionnels conduisant à ces produits à partir de la cellulose restent encore imparfaitement définis. Cependant, il semblerait que la formation de lévoglucosane se déroule vers 350°C suite à la dépolymérisation de la cellulose générant de nombreux monosaccharides et d'oligosaccharides [2, 25, 40] dont un mécanisme possible est présenté sur la figure 7.

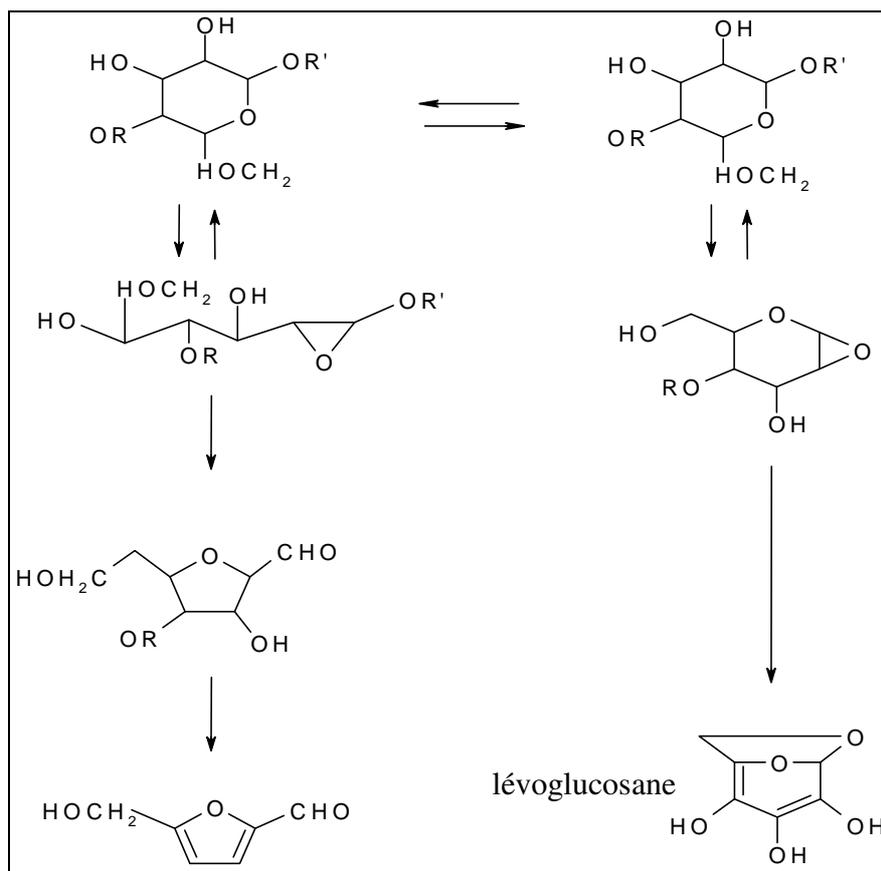


Figure 7. Mécanisme de formation du lévoglucosane [25, 40-44]

La formation de produits volatils tels que le glycolaldéhyde se ferait à plus haute température vers 450°C et résulterait de réactions de réarrangement montrées sur la figure 8.

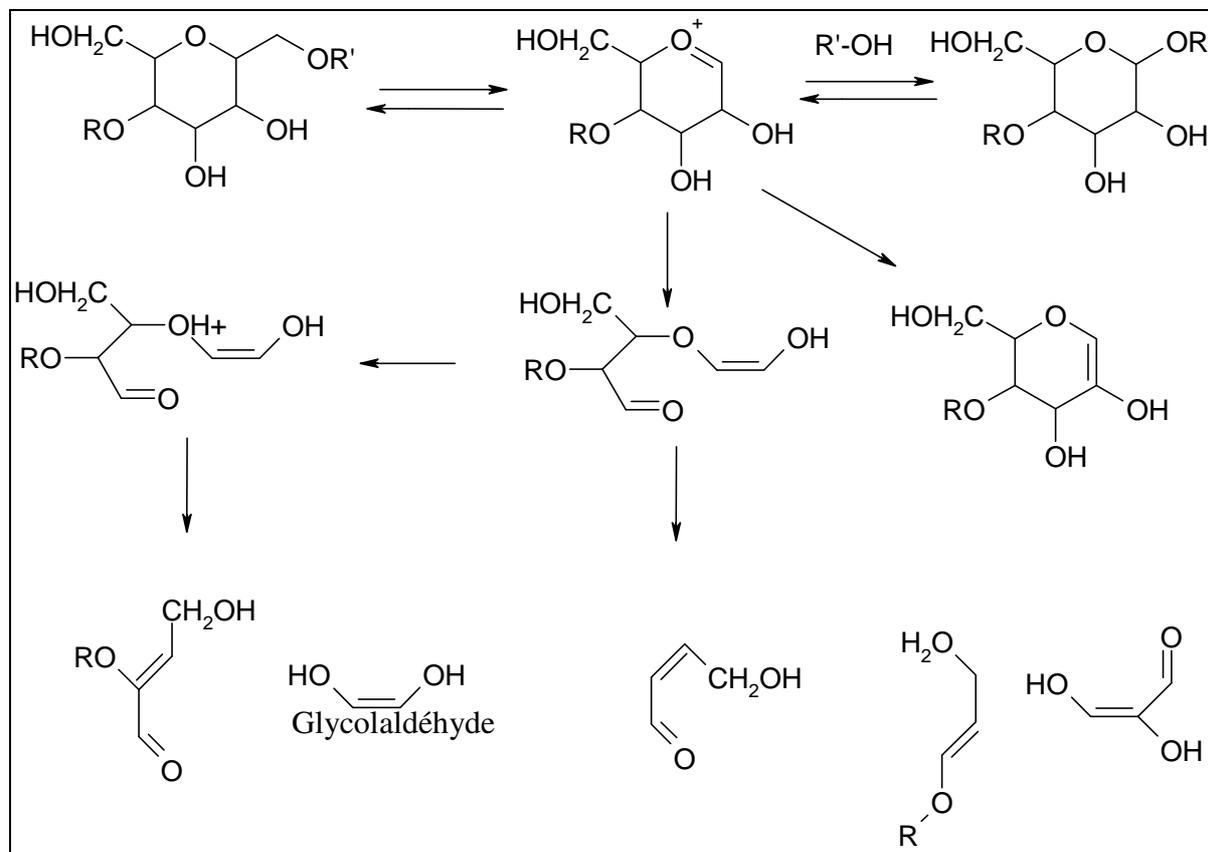


Figure 8. Mécanisme de formation du glycolaldéhyde [25, 45]

La présence d'espèces minérales, en l'occurrence des ions alcalins ou alcalinoterreux favoriserait la formation de ces deux produits. Les minéraux joueraient ainsi un rôle de catalyseur. Cette observation a été mise en évidence par plusieurs auteurs. Leurs travaux montrent que les rendements en lévoglucosane et en glycolaldéhyde sont modifiés selon la nature de l'ion ajouté [21, 46]. Ainsi, l'ajout de NaCl à de la cellulose favoriserait la formation de lévoglucosane pendant la pyrolyse et diminuerait de façon importante le rendement en glycolaldéhyde. De même, les ions potassium, lithium et calcium inhiberaient la production de lévoglucosane.

*Résumé et Conclusion*

Comme cela a été dit en introduction de ce chapitre, l'objet de ces rappels bibliographiques n'est pas de lister de manière exhaustive les résultats de la littérature sur la pyrolyse de la biomasse. Les études sont d'ailleurs trop nombreuses pour qu'une telle présentation soit complète.

Il ressort de cette analyse bibliographique que de nombreuses études ont concerné la pyrolyse de la cellulose. Ce matériau constitue à ce titre un produit modèle permettant des analyses comparatives. L'utilisation de ce composé a permis de proposer des modèles cinétiques permettant de décrire la dégradation thermique de la cellulose et sa transformation en trois classes de produits : résidu solide carboné, goudrons et gaz. Ces modèles ont fait l'objet d'améliorations successives faisant ainsi apparaître des réactions compétitives entre ces trois classes de produits.

Des expériences supplémentaires ont été réalisées afin de mettre en évidence l'influence de l'eau sur le rendement en charbon. Ces études systématiques ont permis de révéler selon les conditions (présence d'eau, flux de gaz inerte...) des réactions secondaires susceptibles de modifier les rendements en goudrons et en solide carboné.

Ces travaux de modélisation ont bien entendu été complétés par des analyses des produits intermédiaires observés par chromatographie et spectroscopie au cours de la pyrolyse. Il s'avère que certains composés apparaissent de manière majoritaire dans ce processus de pyrolyse : le lévoglucosane et le glycolaldéhyde.

Des espèces minérales sont, elles aussi, susceptibles de modifier le rendement en ces deux composés et ce de manière importante.

De cette brève revue bibliographique, il apparaît qu'un nombre relativement restreint d'articles scientifiques sont consacrés à l'étude systématique de la pyrolyse. En effet, peu d'études font état d'analyses comparatives de rendement en résidu solide par exemple selon les conditions expérimentales définies. C'est l'objet de notre travail.

L'approche choisie dans le cadre de cette étude est d'analyser les rendements en résidu solide obtenus par pyrolyse de cellulose selon les conditions opératoires définies.

### 1.3 PARTIE EXPERIMENTALE

Comme cela a été dit, peu d'études font état d'analyses systématiques du rendement en solide carboné, goudrons ou gaz selon les conditions opératoires. Notre souci a été d'étudier un certain nombre de paramètres pertinents afin de déterminer les conditions expérimentales optimales de pyrolyse.

Les paramètres étudiés dans le cadre de ce mémoire sont :

- La température de pyrolyse
- La vitesse de chauffage
- La géométrie de l'échantillon (facteur de forme et diamètre)
- La densité de l'échantillon

#### 1.3.1 ETUDE DE LA PYROLYSE DE LA CELLULOSE

- Conditionnement des échantillons

La cellulose utilisée dans cette étude provient de la société Aldrich, sa granulométrie est de 20  $\mu\text{m}$  de diamètre. Les échantillons ont été confectionnés à l'aide d'une presse dont la pression d'application varie de 20 à 400 Mpa. Ils sont de forme cylindrique de diamètre 10 mm ou 25 mm et d'épaisseur variable. La masse de cellulose introduite dans le moule est comprise entre 0,2 et 2 g. Les échantillons sont ensuite séchés sous vide à l'aide d'un dessiccateur.

- Pyrolyse des échantillons de cellulose

Les échantillons ainsi préparés ont été pyrolysés à l'aide du dispositif expérimental présenté figure 9. Il est composé d'un four tubulaire associé à un régulateur permettant d'imposer aussi bien la température que le profil de chauffage. Les températures de pyrolyse sont comprises entre 450 et 800°C. Un thermocouple placé au plus près de l'échantillon permet de mesurer la température de ce dernier au cours de la pyrolyse.

De part et d'autre du four sont placés des systèmes desséchants composés de déshydratants puissants (Pentaoxyde de phosphore, acide sulfurique 98%...) et d'un dispositif d'élimination des traces d'oxygène contenues dans l'azote. Ce dernier est composé d'un tube en pyrex contenant des copeaux de cuivre chauffés à 500°C. Le flux de gaz inerte est dans ces conditions considéré comme exempt d'eau et d'oxygène. Les paramètres étudiés concernent soit l'échantillon proprement dit (géométrie, masse volumique apparente...) soit les paramètres expérimentaux.

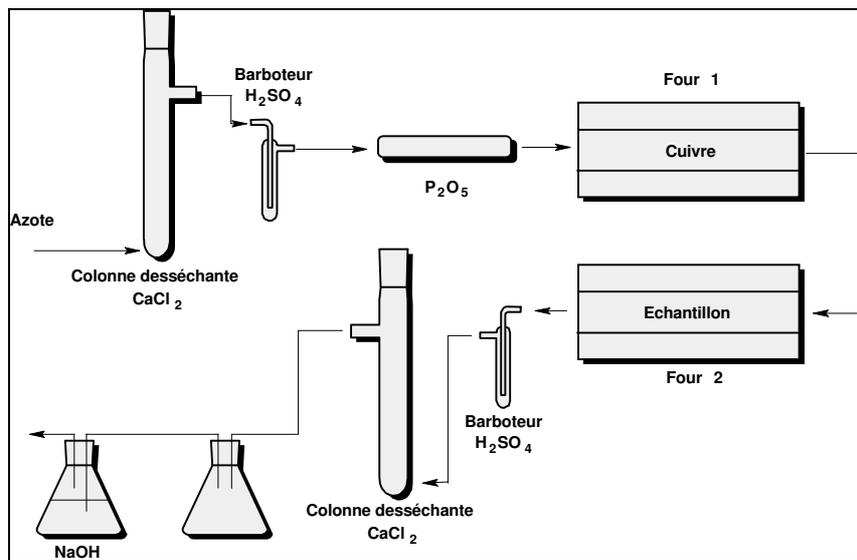
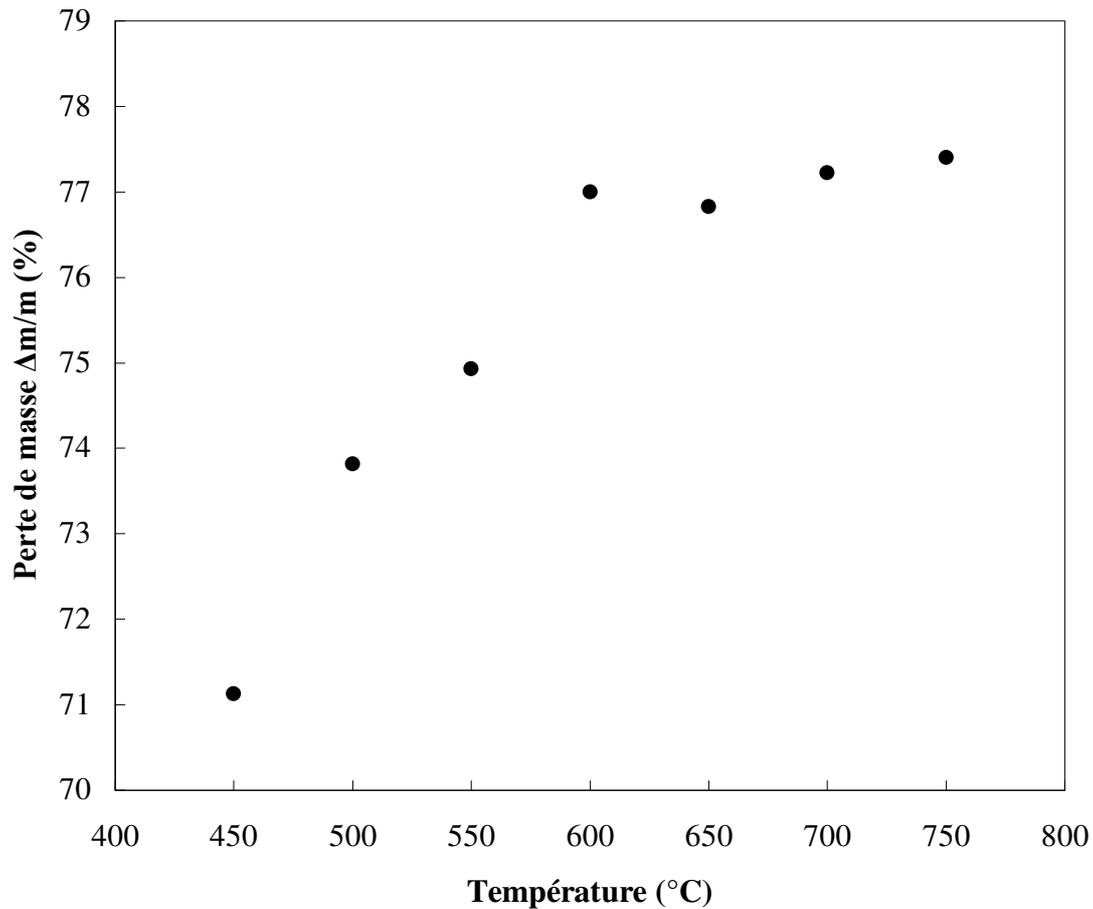


Figure 9. Montage du four à pyrolyse

Examinons dans un premier temps l'influence des conditions expérimentales sur le rendement en résidu solide.

### 1.3.1.1 INFLUENCE DES CONDITIONS EXPERIMENTALES SUR LE RENDEMENT EN RESIDU SOLIDE

Le premier paramètre étudié a été la température de pyrolyse. Le rendement est évalué par la perte de masse. Différentes températures ont été imposées à des échantillons de même géométrie et de masse similaire. Les résultats de perte de masse ( $\Delta m/m$  en %) sont rassemblés sous forme de graphe :



**Figure 10.** Influence de la température sur la perte de masse pour des échantillons cylindriques de dimensions identiques ( Vitesse de chauffage :  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , diamètre : 25,5 mm, épaisseur : 2 mm)

L'analyse de cette courbe confirme que la température de pyrolyse influe sur la perte de masse. Cette observation est logique compte tenu du fait que la dégradation thermique de la cellulose s'accompagne de transformations successives conduisant au final au résidu solide appelé couramment charbon.

Cette étude a cependant le mérite d'identifier la température minimale de pyrolyse. En effet, l'évolution de la perte de masse avec la température de pyrolyse semble évoluer de façon asymptotique vers une perte de masse optimale de l'ordre de 78%. Celle-ci augmente de  $400^{\circ}\text{C}$  à  $600^{\circ}\text{C}$ . Au delà, la perte de masse semble être constante. Dans ces conditions, on peut considérer que la transformation est pratiquement achevée à  $600^{\circ}\text{C}$  et qu'au delà, les transformations à l'état solide engendrent peu de variation de masse.

Dans la suite de ce travail, la température de pyrolyse a été fixée à 700 °C. L'observation de la figure 10 permet de considérer que la transformation de la cellulose est achevée à cette température.

A ce point de l'étude, on peut s'interroger sur l'influence du profil de chauffage sur la perte de masse. Des expériences préliminaires ont montré que le profil de chauffage n'a aucune influence sur la perte de masse sous réserve de pyrolyser l'échantillon à une même température. En effet, maintenir un échantillon à 700 °C pendant 4 heures ou le laisser refroidir à l'ambiante ne modifie pas la perte de masse. De même, un chauffage à 400 °C pendant deux heures suivi d'une montée en température à 700 °C ne modifie en rien la perte de masse finale. Dans ces conditions, seule la température de chauffage finale constitue un paramètre important.

Le second paramètre, qui dans un premier temps peut sembler influent sur le rendement en résidu solide est sans doute la vitesse de chauffage. En effet, en première approximation, on peut penser que lors d'un chauffage à faible vitesse, l'échantillon est homogène en température. Au contraire, un chauffage rapide conduit à un différentiel de température important entre le cœur et la surface de l'échantillon. Il est vraisemblable que cette différence influe sur le rendement en charbon.

Afin de vérifier cette hypothèse, une analyse systématique de l'influence de la vitesse de chauffage imposée à un échantillon de cellulose sur la perte de masse a été réalisée. La figure 11 rapporte les résultats de ce travail.

L'analyse de cette courbe montre que la perte de masse augmente lorsque la vitesse de chauffage croît. Ainsi une vitesse de chauffage de 1°C/min conduit à une perte de masse de l'ordre de 74 % tandis qu'elle est de l'ordre de 84 % lorsque cette vitesse est nettement plus élevée. Cette perte de masse est d'ailleurs quasi constante pour des vitesses de chauffage très élevées, comme lors d'une trempe dans un four préalablement chauffé.

Les vitesses de chauffage élevées favorisent donc la production des gaz de pyrolyse au détriment du rendement en charbon. Cette observation est corroborée par les travaux de la littérature [33]. D'un point de vue pratique, il est difficile de s'assurer d'une vitesse de chauffage homogène de l'échantillon lorsque celle-ci est élevée. Aussi pour la suite de ce travail, le choix de vitesse s'est porté sur 10°C/min.

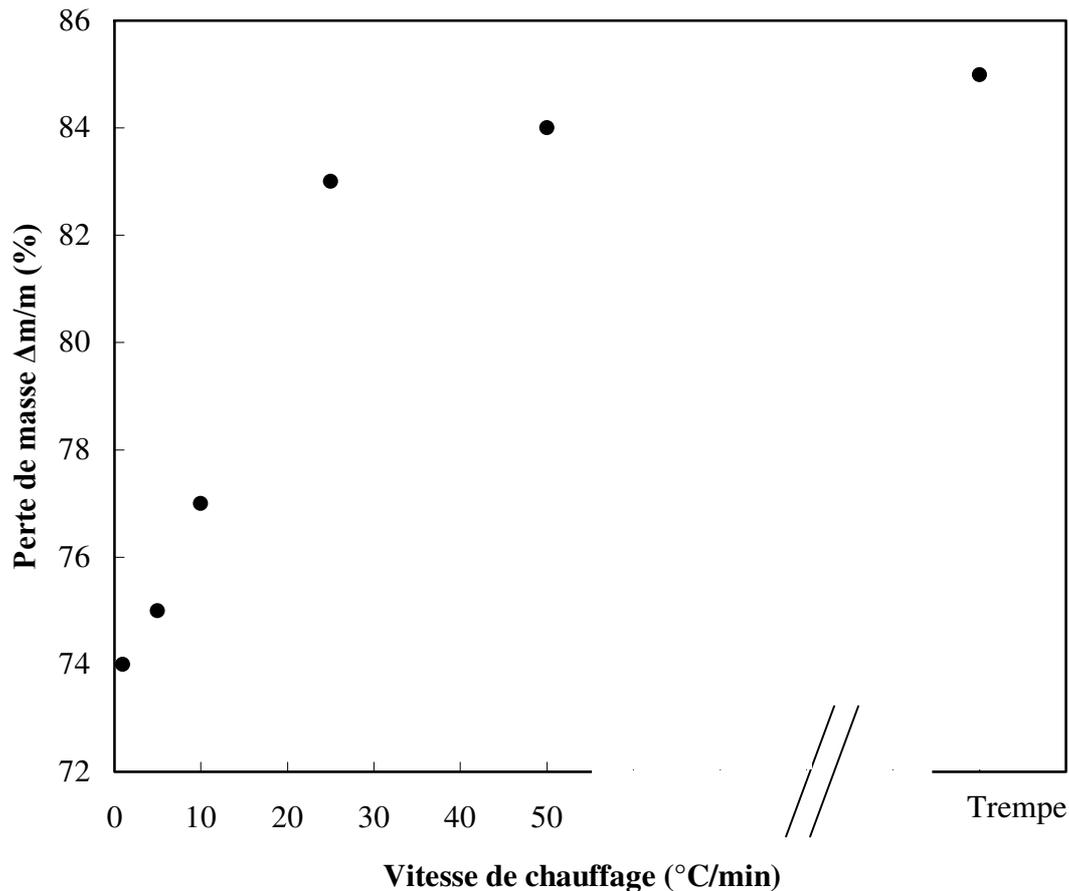


Figure 11. Influence de la vitesse de pyrolyse sur la perte de masse pour des échantillons cylindriques de dimensions identiques ( $T_{\text{pyrolyse}}=700^{\circ}\text{C}$ , diamètre : 25,5 mm, épaisseur : 2 mm)

Dans tout ce qui vient d'être étudié, la géométrie de l'échantillon n'a pas été discutée. Or il apparaît logique de part la progression de la pyrolyse de la surface vers le cœur de l'échantillon, que le diamètre constitue un paramètre important. Le dispositif expérimental employé pour élaborer les échantillons de cellulose permet de confectionner des pastilles cylindriques de diamètres différents (9,8 mm et 25,5 mm de diamètre) et de hauteurs variables.

### 1.3.1.2 INFLUENCE DE LA GEOMETRIE DE L'ECHANTILLON

Le facteur de forme  $F = \text{diamètre}/\text{épaisseur}$  a été utilisé pour étudier la géométrie de l'échantillon. Les caractéristiques des échantillons préparés, les conditions opératoires imposées ainsi que les résultats sont présentés dans le tableau 1.

Tableau 1. Influence de l'épaisseur de l'échantillon sur la perte de masse

Diamètre (mm)	Epaisseur (mm)	Facteur de forme	Température de pyrolyse (°C)	Perte de masse ( $\Delta m/m$ en %)
25,5	4	6,4	700	77,6
25,5	2,86	8,9	700	77,2
25,5	2,12	12	700	77,4

Ces résultats montrent que l'épaisseur des échantillons n'a pas d'influence sur la perte de masse en fin de pyrolyse. En conséquence, la grandeur facteur de forme diamètre/épaisseur ne constitue pas une donnée pertinente pour caractériser un échantillon. En effet, pour des pastilles de facteurs de forme différents, la perte de masse diffère peu. Ceci est d'autant plus évident à l'analyse des données rapportées dans le tableau 2.

Tableau 2. Pyrolyse d'échantillons de facteur de forme identique et de diamètre différent

Diamètre (mm)	Facteur de forme	Température de pyrolyse (°C)	Vitesse de chauffage (°C/min)	Perte de masse ( $\Delta m/m$ en %)
25,5	6,4	700	10	77,6
9,8	6,4	700	10	83,6

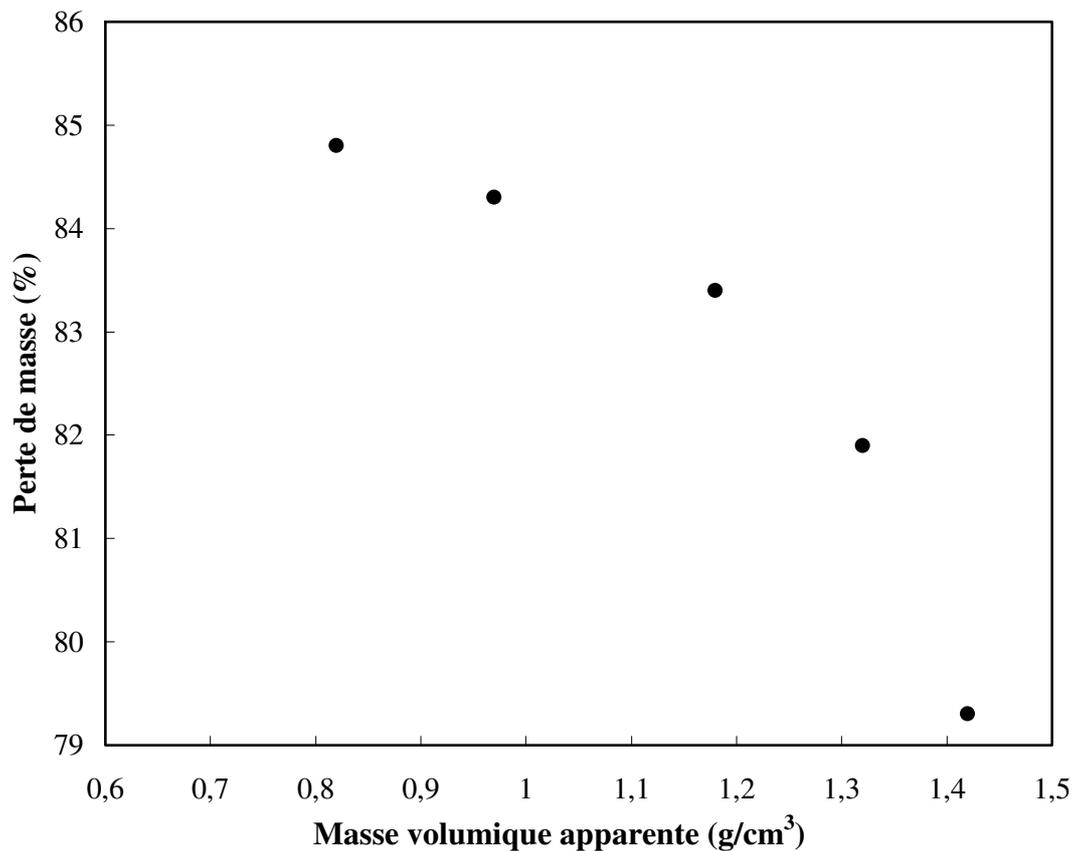
L'analyse des données du tableau 2 montre par contre que le diamètre de l'échantillon influe de façon sensible sur la perte de masse. Celle-ci est d'autant plus faible que le diamètre de l'échantillon est important. Cette observation conduit à l'hypothèse d'une conduction axiale négligeable par rapport à une conduction radiale. En conclusion, la perte de masse dans le processus de pyrolyse est liée au diamètre de l'échantillon uniquement et non à son épaisseur.

### 1.3.1.3 INFLUENCE DE LA MASSE VOLUMIQUE APPARENTE DE L'ECHANTILLON

Les échantillons cylindriques de cellulose ont été préparés à l'aide d'une presse hydraulique. La pression d'application est dans ces conditions choisie par l'expérimentateur. La densité

apparente de l'échantillon est par conséquent fonction de la masse de cellulose introduite dans le moule et de la pression appliquée.

Les gaz produits lors de la décomposition thermique de la cellulose peuvent probablement s'échapper librement d'un échantillon de faible masse volumique. Le rendement en charbon est sans doute lié à ce paramètre. Le graphe ci-dessous rapporte les résultats de pyrolyse d'échantillons de masses volumiques différentes.



**Figure 12. Influence de la masse volumique apparente sur la perte de masse. Pastilles de grand diamètre (25,5 mm)**

Il ressort de l'examen de cette courbe que la masse volumique influe fortement sur le rendement en charbon. Plus la densité apparente est faible, plus la perte est importante. En faisant varier la masse volumique apparente de 0,8 à 1,4 g/cm<sup>3</sup>, la perte de masse passe de 85% à 79%. La masse volumique apparente représente un des paramètres physiques de l'échantillon les plus influents sur la perte de masse.

En effet, en reprenant la courbe de perte de masse en fonction de la température (figure 10) et en changeant légèrement la masse volumique apparente de la pastille pyrolysée à 800°C (de

1,38 g/cm<sup>3</sup> à 1,15 g/cm<sup>3</sup>), l'allure de la courbe est complètement modifiée comme il est montré figure 13.

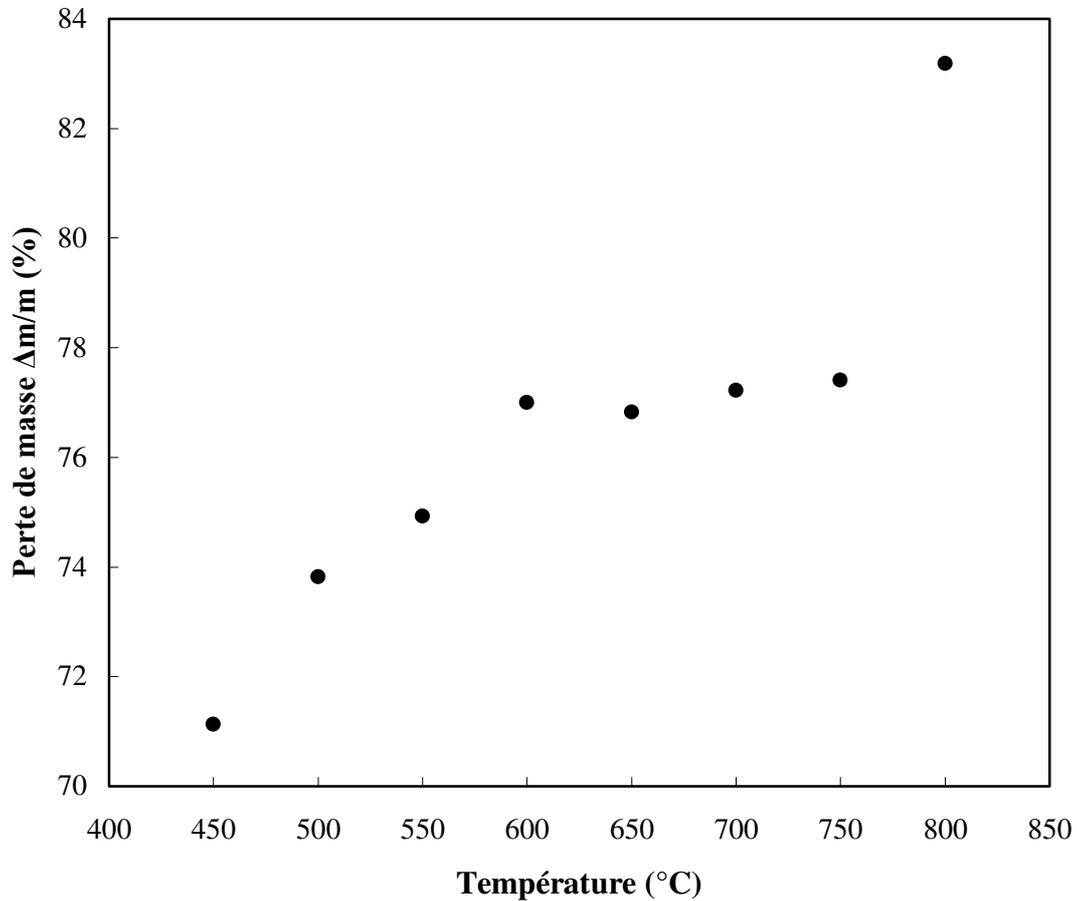


Figure 13. Influence de la masse volumique apparente et de la température sur la perte de masse.

Cette figure montre que la différence de perte de masse pour deux échantillons pyrolysés à la même température mais de densité apparente légèrement différente est de l'ordre de 6 %. Cet écart est du même ordre de grandeur que dans le cas de deux échantillons de même densité apparente pyrolysés à 400°C et 750°C. Il ressort de cette analyse que la masse volumique est probablement le paramètre le plus influant sur le rendement en résidu solide.

Toutes les études évoquées précédemment ont été réalisées à partir du matériau modèle, à savoir la cellulose. Cependant le processus de pyrolyse est souvent appliqué à des produits naturels comme les composés lignocellulosiques. La composition est dans ces conditions différente.

Ainsi, dans le cadre de cette étude et dans le but de modéliser le processus de pyrolyse, il nous est apparu indispensable d'étudier le comportement d'échantillons naturels massifs et sous forme de sciure.

### 1.3.2 ETUDE DE LA PYROLYSE DE MATERIAUX NATURELS

Le hêtre est un composé lignocellulosique donc la composition en cellulose, lignine et hémicellulose est respectivement de l'ordre de 45%, 25% et 25%. Les 5% restants sont composés de divers composés aromatiques, aliphatiques, des alcools, cétones, esters et divers acides qui sont facilement extraits par des solvants organiques. Des composés minéraux en petites quantités sont aussi présents. Il s'agit donc d'un matériau complexe dont le comportement est difficilement analysable en l'absence de connaissance sur les constituants purs. Certains de ces composés sont cependant disponibles à l'état pur. Aussi, nous avons étudié le comportement de ces derniers et de leurs mélanges binaires ou ternaires.

Les résultats présentés précédemment étant relatifs à la pyrolyse de la cellulose, il n'est pas utile de les rappeler dans ce paragraphe. L'étude de la pyrolyse des composés contenus dans le hêtre débutera par la lignine. C'est un polymère tridimensionnel amorphe de nature phénolique qui diffère d'une essence à l'autre. Une représentation du polymère est faite sur la figure 14.

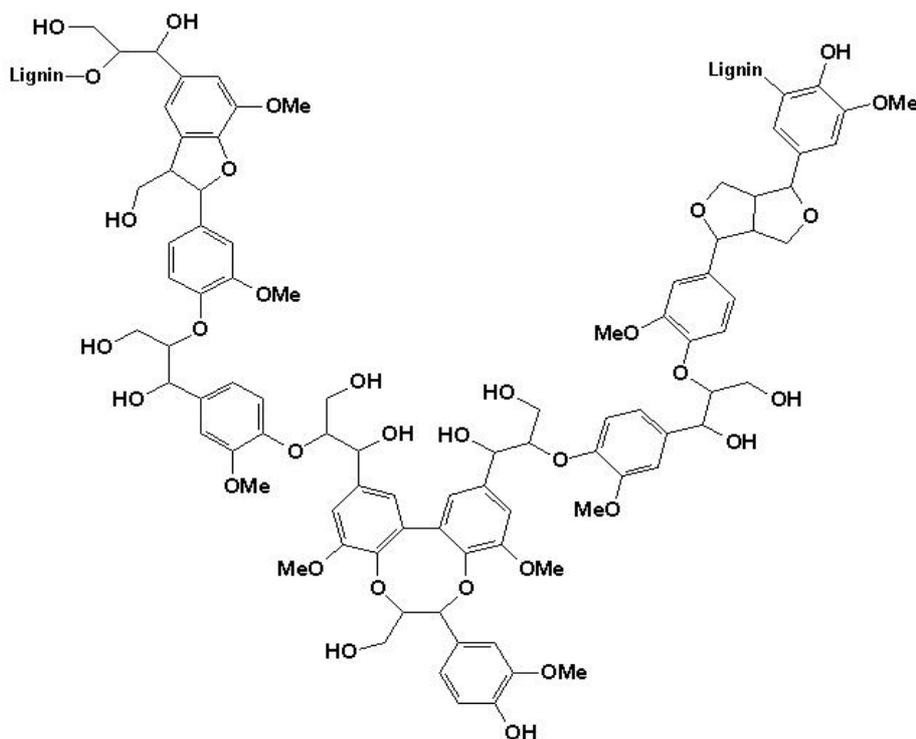


Figure 14. Polymère de la lignine [47]

Les feuillus (chêne, hêtre, bouleau etc...) contiennent environ 25% de lignine et les résineux (sapin, cèdre) 30%. [48]

La lignine employée dans le cadre de ce travail est une lignine alcaline fournie par Aldrich (lignine alcaline, pureté du produit 91%). Elle se présente sous forme de poudre brune.

Les premiers essais de mise en forme ont révélé que la préparation de pastilles de lignine pure est impossible avec la presse hydraulique utilisée. Quelle que soit la pression appliquée, la pastille fraîchement préparée se détruit à la moindre sollicitation. Pour palier cette difficulté, des mélanges binaires cellulose-lignine ont été préparés selon le protocole général, développé au début de ce chapitre.

Les échantillons cylindriques de proportion variable en lignine ont été pyrolysés dans un four tubulaire.

Les conditions expérimentales imposées lors de cette étude sont les suivantes :

**Tableau 3. Conditions expérimentales pour la pyrolyse des binaires cellulose/lignine**

Proportion de cellulose dans les mélanges Cellulose-Lignine (%)	Diamètre (mm)	Masse volumique apparente (g/cm <sup>3</sup> )	Température de pyrolyse (°C)	Vitesse de chauffage (°C/min)
30-70	25,5	1,32	800	10
50-50	25,5	1,32	800	10
70-30	25,5	1,32	800	10
90-10	25,5	1,32	800	10
100-0	25,5	1,32	800	10

La mesure de la perte de masse selon la proportion en ces deux constituants est présentée sous forme graphique :

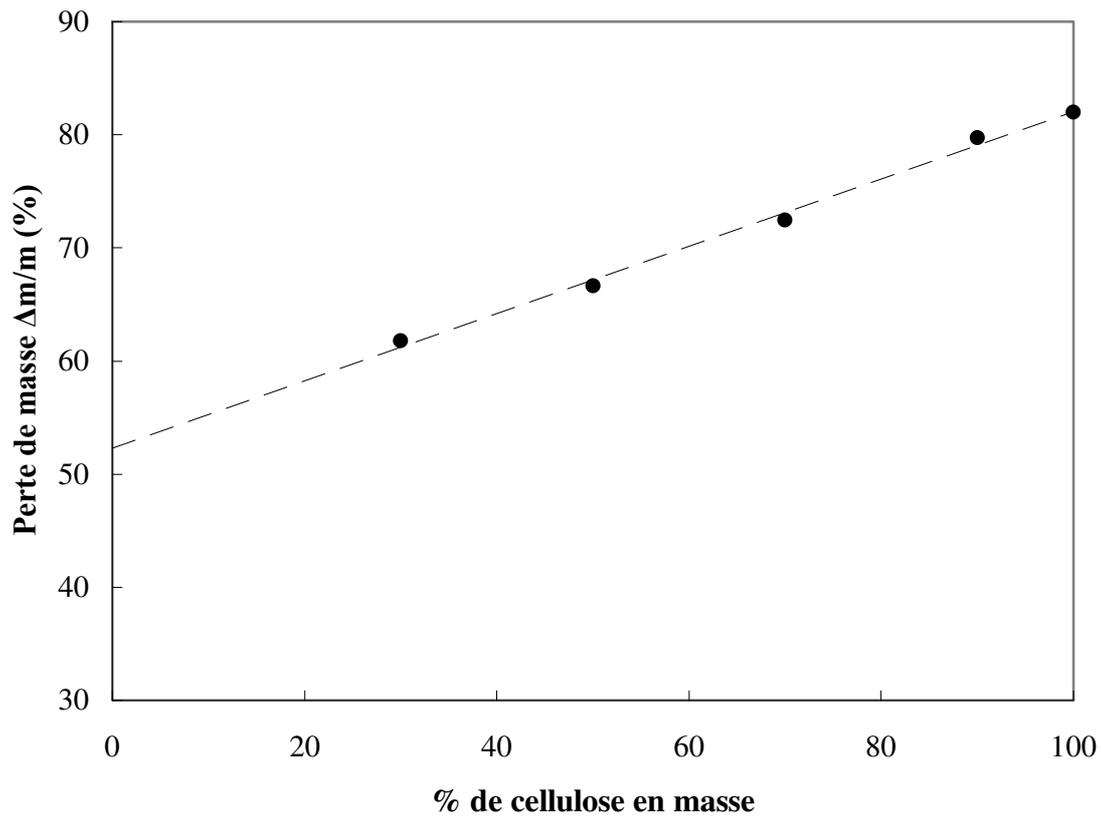


Figure 15. Perte de masse de mélanges binaires cellulose-lignine

L'absence d'interaction entre la cellulose et la lignine permet par extrapolation d'estimer la perte de masse d'un hypothétique échantillon de lignine pure. Elle serait sous les conditions expérimentales choisies de 52%. La perte de masse de la lignine pyrolysée est donc nettement plus faible que celle de la cellulose.

Le dernier composé étudié est l'hémicellulose. Les hémicelluloses sont comme la cellulose des polysaccharides. Les deux constituants forment la fraction désignée sous le nom de holocellulose.

Les hémicelluloses sont construites à partir de plusieurs unités différentes de sucres dont les monomères sont présentés sur la figure 16.

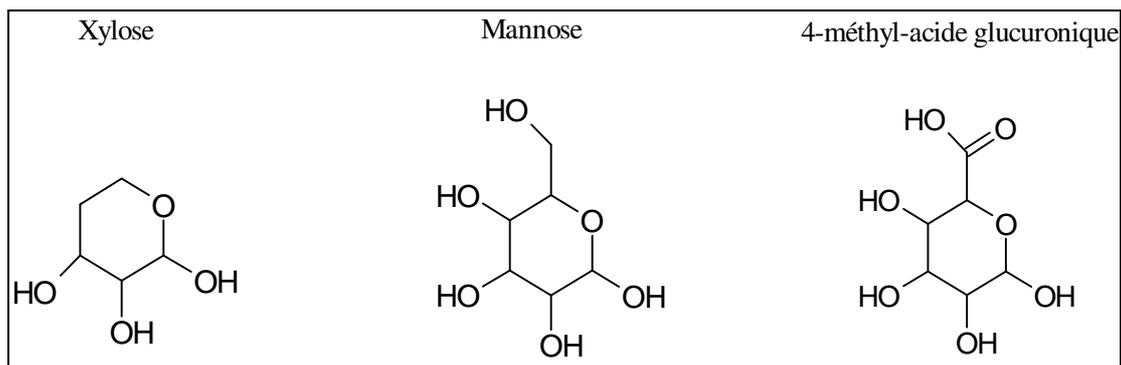


Figure 16. Différents monomères de l'hémicellulose

Les chaînes de l'hémicellulose sont plus courtes que celle de la cellulose et portent des ramifications. On distingue deux types d'hémicellulose : les pentosanes et les hexosanes.

- Les pentosanes ont une chaîne principale constituée de sucres à 5 carbones formant le xylane (xylose, arabinose) dont le monomère majoritaire est le xylose.
- Les hexosanes ont une chaîne principale constituée de sucres à 6 carbones (glucose, mannose) formant le glucomannane.

Les feuillus contiennent environ 25% de xylanes et 5% de glucomannanes.

Les résineux contiennent environ 10% de xylanes et 15 à 20% de glucomannanes.

L'hémicellulose utilisée dans ce travail provient de la société Aldrich (xylane, monomère majoritaire xylose, 90% pur). L'hémicellulose se présente également sous forme de poudre. Contrairement à la lignine, la préparation de pastilles d'hémicellulose pure est possible. Les conditions expérimentales utilisées et la perte de masse lors de la pyrolyse sont rapportées dans le tableau 4.

Tableau 4. Conditions expérimentales de la pyrolyse de pastilles d'hémicellulose

Diamètre de la pastille(mm)	Masse volumique apparente (g/cm <sup>3</sup> )	Température de pyrolyse (°C)	Vitesse de chauffage (°C/min)	Perte de masse ( $\Delta m/m$ en %)
25,5	1,32	800	10	76

Dans les mêmes conditions, la perte de masse obtenue pour une pastille de cellulose est de 82%. On peut donc en déduire une perte de masse du même ordre de grandeur pour l'hémicellulose et la cellulose. Ce résultat n'est pas surprenant compte tenu du fait que les structures chimiques des deux polymères sont relativement proches.

Enfin, de manière à reproduire artificiellement le hêtre de composition relativement bien définie, le système ternaire cellulose-lignine-hémicellulose a été étudié. La perte de masse de ce système ternaire a été comparée à celle obtenue avec une pastille de hêtre préparée à partir de sa sciure. Les conditions opératoires ainsi que les pertes de masse obtenues sont représentées sur le tableau 5. Le mélange ternaire est composé de 47% de cellulose, 27% de lignine et 26% d'hémicellulose.

**Tableau 5. Comparaison des pertes de masses d'une pastille de hêtre et d'une pastille composée d'un mélange ternaire reproduisant le hêtre lors de la pyrolyse**

	Diamètre de la pastille (mm)	Masse volumique apparente (g/cm <sup>3</sup> )	Température de pyrolyse (°C)	Vitesse de chauffage (°C/min)	Perte de masse ( $\Delta m/m$ en %)
Mélange ternaire	25,5	1,23	800	10	76,8
Pastille pressée à partir de sciure	25,5	1,23	800	10	79,8

On remarque que les pertes de masses des deux échantillons diffèrent de 3% en masse ce qui est tout à fait satisfaisant.

Il est clair que les trois constituants majoritaires ont des contributions différentes dans le processus de pyrolyse d'un produit naturel. La connaissance de la perte de masse de chaque constituant lors d'une carbonisation n'est pas suffisante pour établir une représentation mathématique du processus. Le comportement thermique déterminé par analyse thermique différentielle (ATD) permet une analyse plus fine voire même quantitative des différents processus se déroulant lors de cette transformation irréversible.

La démarche scientifique adoptée précédemment a été conservée pour ces analyses thermiques différentielles.

Aussi, successivement seront présentées les ATD de la cellulose, la lignine, l'hémicellulose et du hêtre.

### **1.3.3 ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE DES CONSTITUANTS MAJORITAIRES DU BOIS**

Afin de mesurer une enthalpie de réaction avec le montage d'analyse thermique différentielle, un étalonnage de l'appareil est nécessaire. Un échantillon référence a donc été analysé par calorimétrie différentielle à balayage (dont le principe de fonctionnement est présenté en annexe) afin de mesurer son enthalpie de réaction. Ce même échantillon a été analysé grâce au montage d'analyse thermique différentielle. Une relation directe est alors obtenue entre la surface sous le pic du graphe obtenu et l'enthalpie de réaction. Idéalement, l'échantillon de référence doit avoir une seule réaction de décomposition à une température proche de celle que nous allons mesurer avec les constituants du bois.

Le choix du matériau de référence s'est porté sur le carbonate de zinc  $ZnCO_3$  qui se décompose en oxyde de zinc et en dioxyde de carbone de manière exothermique à une température voisine de 250°C.

- Calibration de l'appareil d'analyse thermique différentielle

Le calorimètre utilisé pour mesurer l'enthalpie de réaction du carbonate de zinc est un microcalorimètre DSCIII de marque Setaram.

Le lecteur intéressé se référera à l'annexe I qui présente le principe de l'appareillage.

Une masse de 0,018 g de  $ZnCO_3$  a été placée dans la cellule de mesure. La vitesse de chauffage a été fixée à 5°C/min. Le thermogramme obtenu représentant la puissance thermique mesurée en fonction de la température dans la cellule est présenté figure 17.

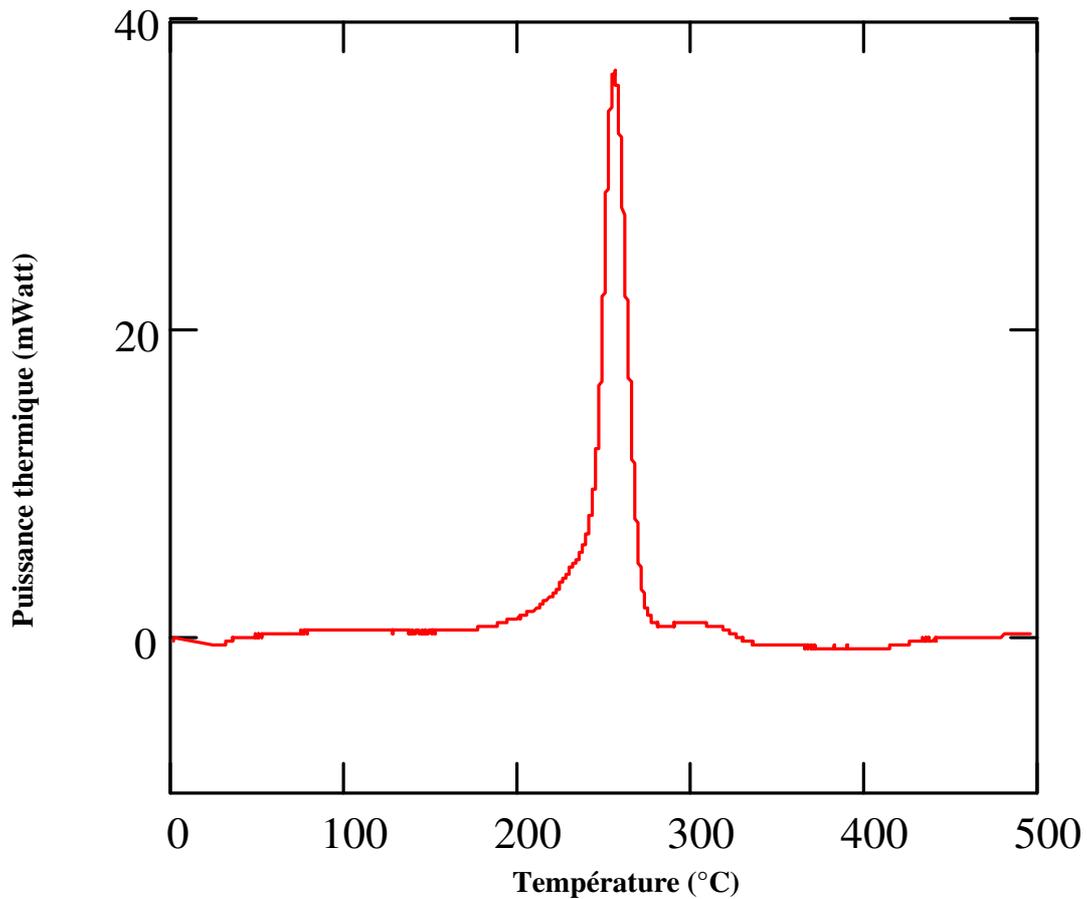


Figure 17. Thermogramme du carbonate de zinc par DSC

L'appareil de DCS étant déjà étalonné, la mesure de la surface du pic permet d'accéder à la valeur de l'enthalpie de réaction de décomposition du carbonate de zinc :  $\Delta_r H = -460$  kJ/kg.

Une masse de 0,125 g de carbonate de zinc a été placée ensuite dans l'appareil d'analyse thermique différentielle. La vitesse de chauffage a été également fixée à 5°C/min.

Le thermogramme obtenu est présenté figure 18.

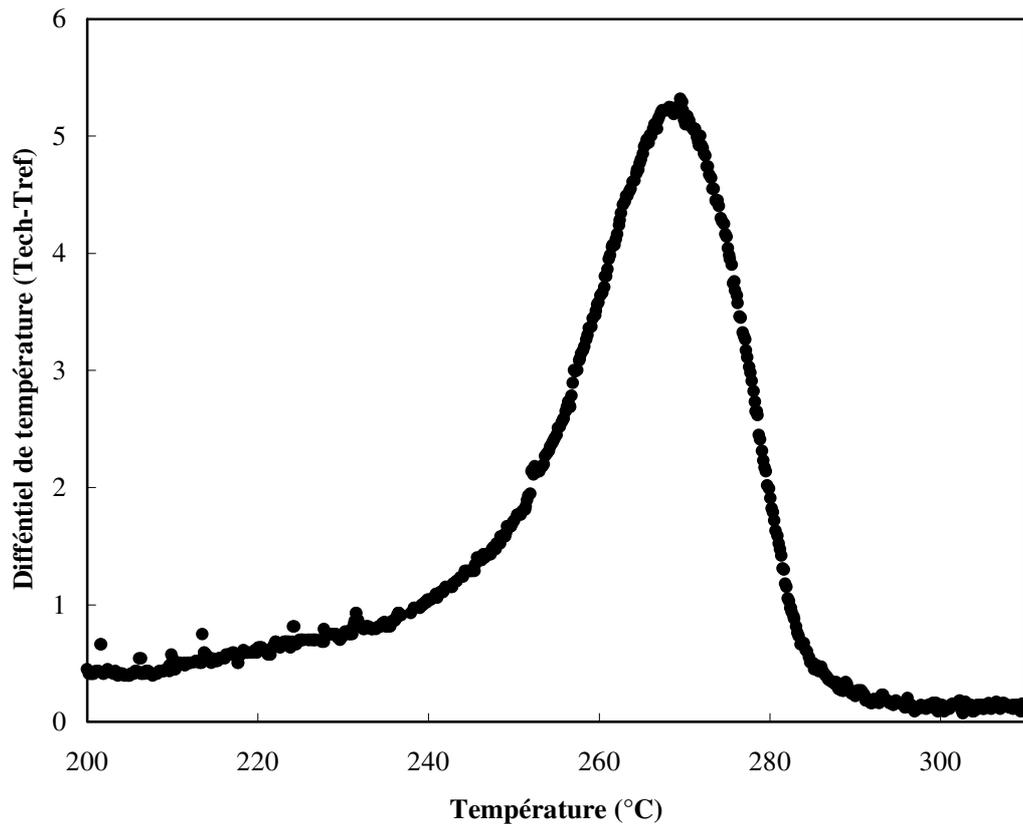


Figure 18. Thermogramme du carbonate de zinc

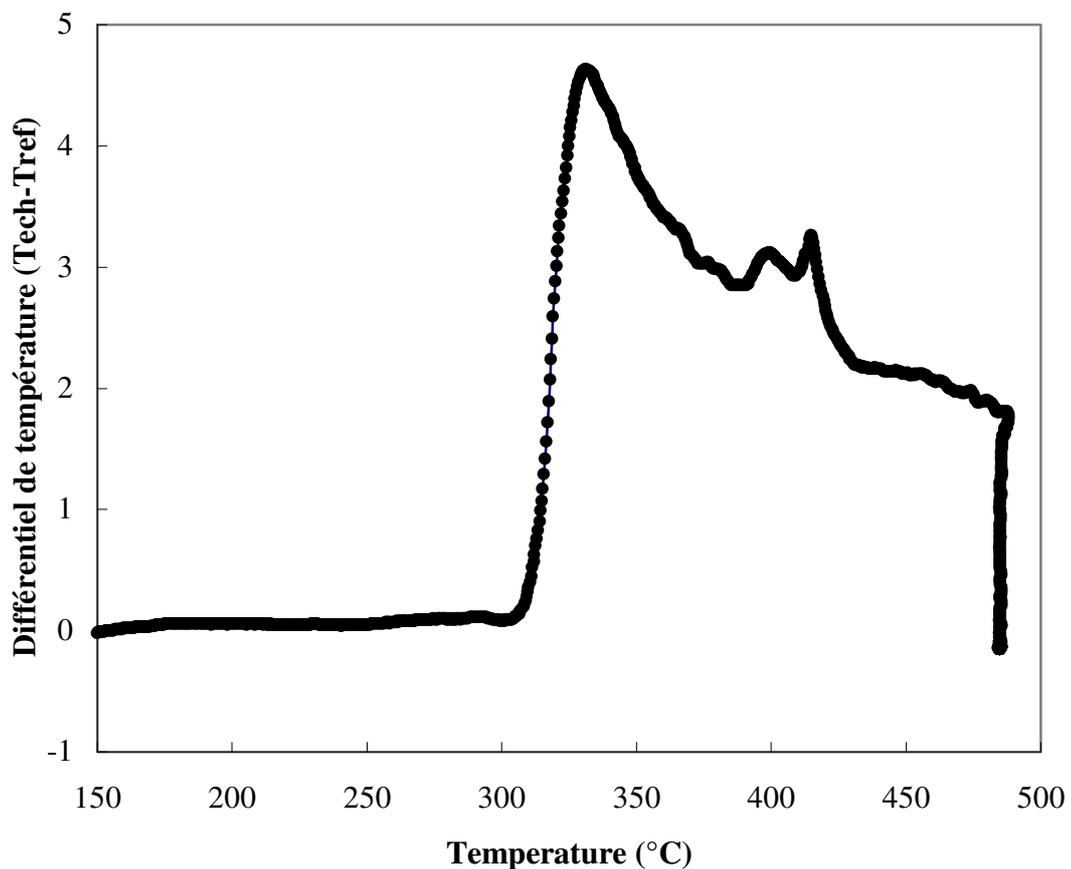
Le même pic exothermique est visible sur l'expérience d'ATD. La mesure de sa surface reliée à l'enthalpie de réaction mesurée par la DSC précédente permet de connaître le coefficient d'étalonnage de l'appareil d'ATD. Examinons maintenant les ATD obtenues pour la cellulose, l'hémicellulose et la lignine.

Deux montages opératoires pour l'analyse thermique différentielle ont été étudiés pour la cellulose :

- l'analyse thermique différentielle 'fermée' où l'échantillon de cellulose est isolé. Dans ces conditions, les gaz produits lors de la pyrolyse peuvent rester en contact avec l'échantillon
- l'analyse thermique différentielle 'ouverte' où un gaz inerte circule à travers l'échantillon permettant une évacuation rapide des gaz de pyrolyse.

- Analyse thermique différentielle fermée

Dans l'analyse thermique différentielle fermée, de la poudre de cellulose (Aldrich) est placée dans un support cylindrique. Une masse de l'ordre de 0,2 g a été utilisée lors des expériences d'ATD. Le four est porté à une température de 500°C avec une vitesse de chauffage de 5°C/min. Une circulation d'azote est imposée dans le four sous un débit de 100 cm<sup>3</sup>/min. Le choix du matériau de référence s'est porté vers de la cellulose pyrolysé à 700°C. Le différentiel de température entre l'échantillon et la référence en fonction de la température du four est montré sur la figure 19.



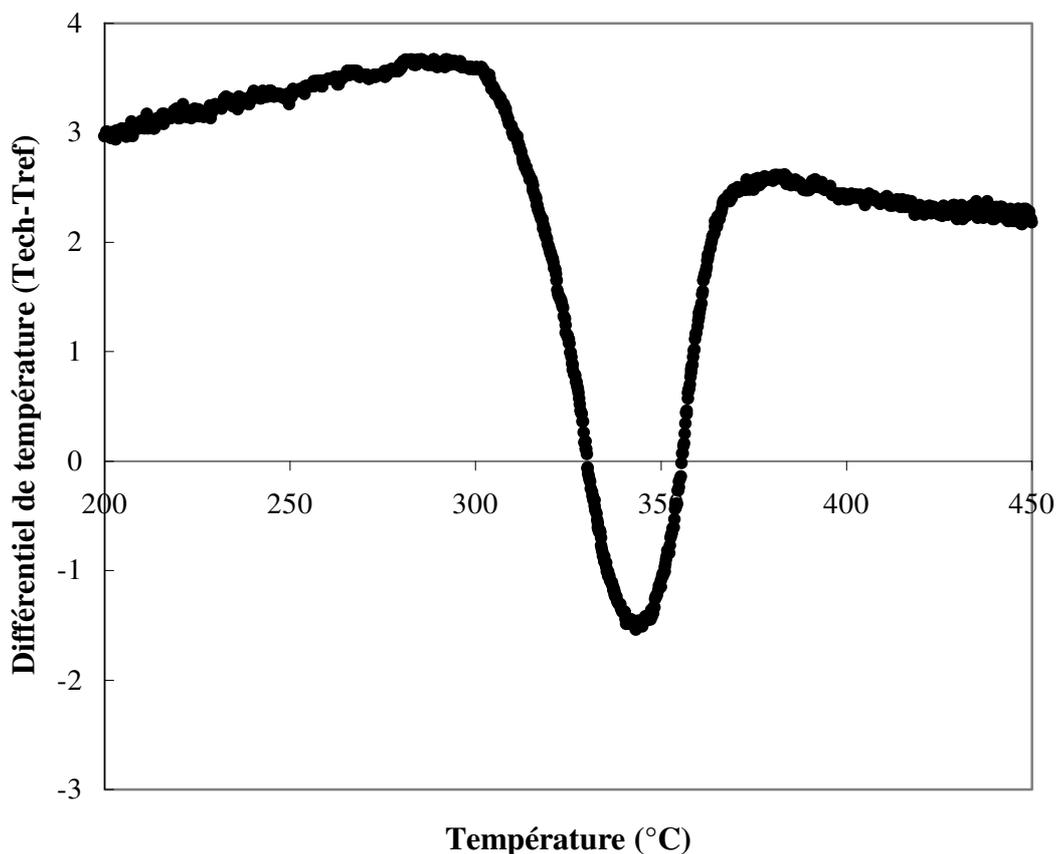
**Figure 19.** Différentiel de température entre l'échantillon (cellulose) et la référence (cellulose pyrolysé) lors de l'ATD fermée.

Cette figure montre un pic exothermique large et irrégulier entre 300 et 480°C, signifiant la présence d'une réaction globalement exothermique pour la cellulose. De part la forme du

support choisi pour la cellulose, le courant d'azote ne passe pas à travers l'échantillon ce qui empêche les gaz de pyrolyse d'être rapidement évacués après leur formation. Une autre analyse thermique différentielle est présentée ci-dessous dans laquelle de l'azote peut passer au travers de l'échantillon.

- Analyse thermique différentielle ouverte

Le protocole opératoire est le même que précédemment à l'exception de la nature et de la forme du support qui permet à l'azote de circuler à travers l'échantillon et ainsi d'évacuer rapidement les gaz de pyrolyse formés lors de la réaction. Le différentiel de température obtenu lors de cette ATD entre l'échantillon et la référence en fonction de la température du four est montré sur la figure 20.



**Figure 20.** Différentiel de température entre l'échantillon (cellulose) et la référence (cellulose pyrolysé) lors de l'ATD ouverte.

Le cas de l'ATD ouverte montre des résultats radicalement différents comparés à ceux obtenus avec l'ATD fermée. La figure ci-dessus montre un pic endothermique étroit dont le

maximum est situé vers 345°C. Ce résultat impliquerait une réaction endothermique de la cellulose contrairement à l'ATD fermée qui montrait une réaction exothermique.

Ces observations sont en fait en accord avec celles de Richards et al. [49] qui a montré que le contact des gaz de pyrolyse avec la cellulose provoque des réactions secondaires exothermiques. La circulation d'azote à travers l'échantillon permet d'éviter ces réactions secondaires en évacuant rapidement les gaz de pyrolyse lorsqu'ils sont formés. L'ATD ouverte permet donc d'obtenir la vraie nature de la réaction de la cellulose lors de la pyrolyse, c'est-à-dire une réaction endothermique.

En mesurant la surface du pic, on déduit la valeur de l'enthalpie de la réaction :  $\Delta rH_{\text{cellulose}} = 270 \text{ kJ/kg}$ . Ce résultat est sensiblement proche de ce qui est trouvé dans la littérature. On peut citer notamment les résultats de Antal et al. [7] donnant une enthalpie de réaction égale à 238 kJ/kg.

Précisons à présent le comportement thermique de la lignine à l'aide du même dispositif expérimental que précédemment. Compte tenu des remarques précédentes, il nous est apparu plus logique d'évaluer les effets thermiques lors d'un chauffage à l'aide d'une ATD dite ouverte.

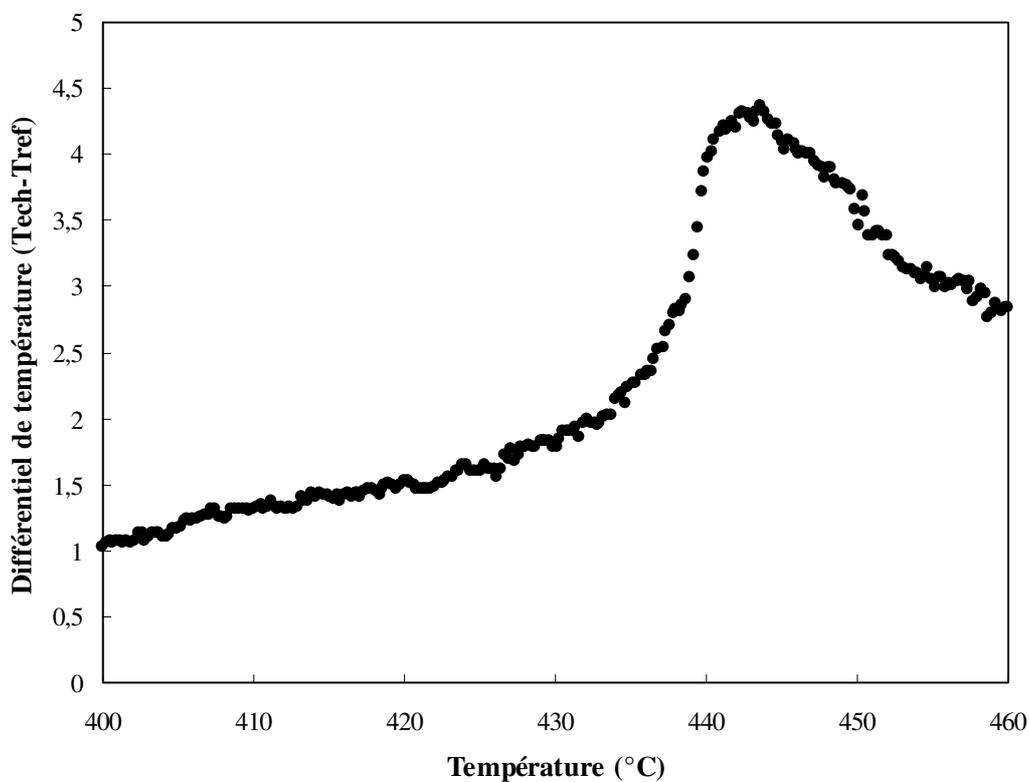
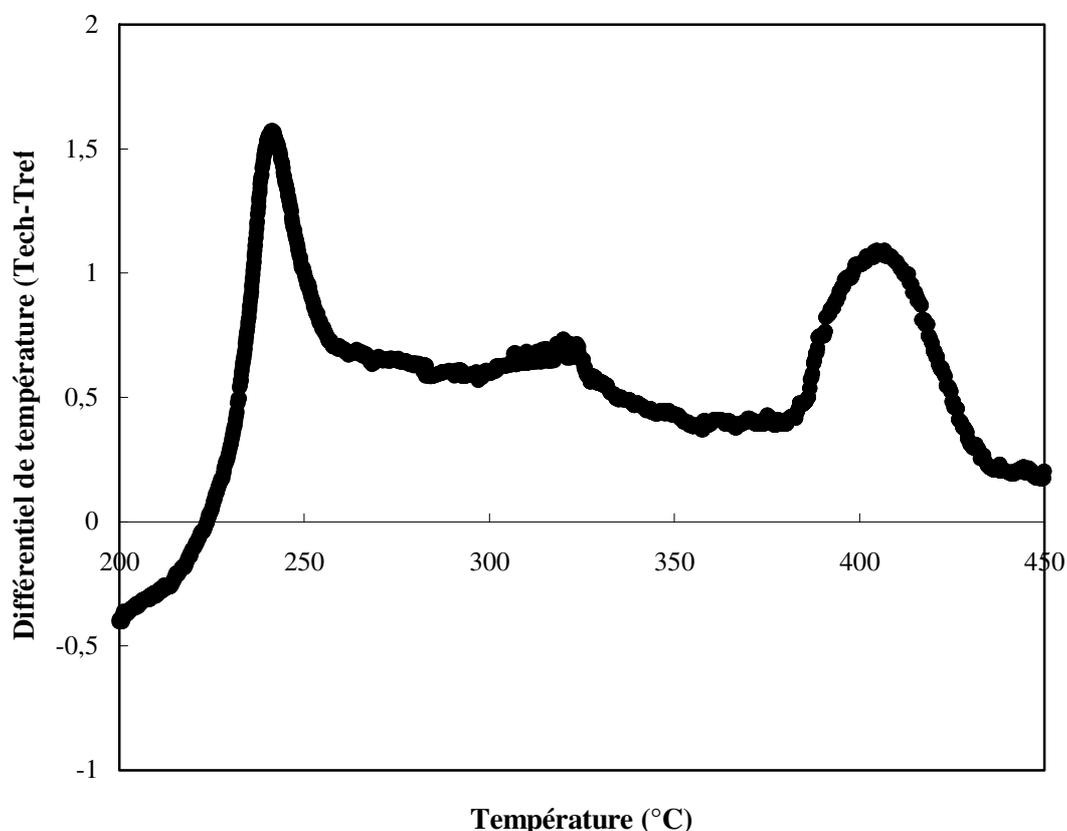


Figure 21. Différentiel de température entre l'échantillon (lignine) et la référence (lignine pyrolysée) lors de l'ATD ouverte.

L'ATD de la lignine montre la présence d'un pic étroit exothermique commençant vers 435°C et dont le maximum se situe vers 445°C. La réaction de pyrolyse de la lignine est donc de nature globalement exothermique. L'enthalpie de réaction correspondante est égale à :  $\Delta rH_{\text{lignine}} = -620 \text{ kJ/kg}$ . Malheureusement, faute de données issues de la littérature, cette valeur n'a pas pu être comparée à d'autres résultats.

En conservant le même mode opératoire que pour la lignine, le différentiel de température obtenu entre l'hémicellulose et la référence (hémicellulose pyrolysée) lors de l'analyse thermique différentielle est montré figure 22.



**Figure 22.** Différentiel de température entre l'échantillon (hémicellulose) et la référence (hémicellulose pyrolysée) lors de l'ATD ouverte.

Cette ATD montre la présence de deux pics exothermiques dont les maximums sont situés à 245 °C et 405 °C. Des précédents travaux effectués sur la pyrolyse de l'hémicellulose [50-52] confirment cette existence de deux pics distincts. Cependant, bien que la position du premier pic soit toujours situé vers 250°C, il est à noter que la position du deuxième pic peut varier.

En effet, certains auteurs l'ont observé vers 300°C ou même 350°C. Cette différence de température du second phénomène thermique peut s'expliquer par le fait que l'hémicellulose employée n'est pas toujours la même.

Après mesure de la surface des deux pics, une enthalpie de -60 kJ/kg est calculée pour la première réaction située à 250 °C et une enthalpie de -70 kJ/kg correspond à la seconde réaction se produisant à 400 °C. De même que pour la lignine, ces enthalpies de réaction n'ont pas pu être comparées avec des résultats de la littérature faute de données.

La comparaison de la valeur de ces enthalpies par rapport à celles mesurées pour la cellulose (270 kJ/kg) et pour la lignine (-620 kJ/kg) montre qu'elles sont relativement faibles.

L'analyse thermique différentielle du hêtre s'est faite avec de la sciure de bois en suivant le protocole opératoire de l'analyse thermique différentielle ouverte de la cellulose. Le différentiel de température entre la sciure de hêtre et la référence est montré sur la figure 23.

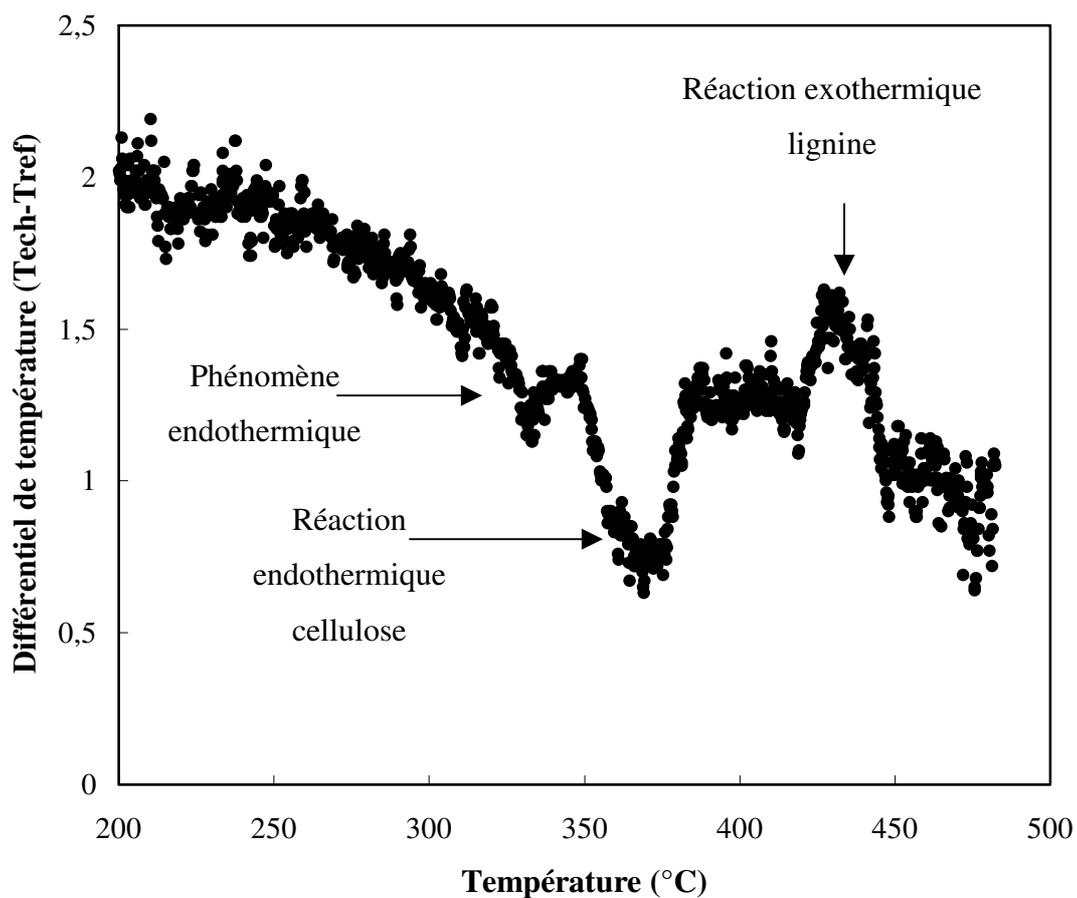


Figure 23. Différentiel de température entre l'échantillon (sciure de hêtre) et la référence (hêtre pyrolysé) lors de l'ATD ouverte

Trois phénomènes thermiques sont observés sur la figure 23. Tout d'abord, un phénomène endothermique d'amplitude faible vers 330°C dont nous ne connaissons pas l'origine. Le second phénomène endothermique est représenté sous la forme d'un pic beaucoup plus large dont le maximum est situé vers 360°C. Compte tenu des analyses précédentes, il s'agit probablement de la cellulose. L'analyse thermique différentielle de la cellulose pure de la figure 19 montrait le maximum du pic endothermique vers 345°C. Ce décalage pourrait être dû à des interactions entre la cellulose et les autres composants du bois ou à la nature différente de la cellulose pure et de la cellulose présente dans le hêtre. Enfin, un pic exothermique apparaît vers 430°C et atteint son maximum vers 440°C. Ce phénomène provient probablement de la réaction exothermique de la lignine dont le pic est assez similaire à celui observé avec la lignine pure (figure 20). Les enthalpies de réactions de l'hémicellulose étant relativement faibles, il n'est pas surprenant de ne pas distinguer sur l'ATD du hêtre de phénomènes thermiques liés à ce constituant. Sur la base des enthalpies calculées précédemment pour la cellulose pure et la lignine pure, la mesure des surfaces des pics sur l'ATD du hêtre indiquerait un taux de 50% de cellulose et de 21% de lignine.

Ces résultats montrent que les différentes réactions se produisant lors de la pyrolyse du hêtre peuvent être assimilées à la succession des réactions des composants du bois, tout du moins pour la cellulose et la lignine.

L'utilisation de calorimètres disponibles au laboratoire permet comme cela vient d'être décrit de mettre en évidence les transformations thermiques associées à l'élévation de température et d'évaluer les énergies mises en jeu. Mais il est également possible de mesurer la chaleur spécifique d'un échantillon. Dans le cas qui nous préoccupe, la détermination du  $C_p$  suppose quelques précautions compte-tenu des produits générés par la pyrolyse comme les goudrons. Ceux-ci peuvent suite à leur condensation endommager le calorimètre.

Aussi un protocole spécifique a été mis au point afin de s'affranchir de ces difficultés. Il consiste à mesurer la chaleur spécifique d'un échantillon préalablement pyrolysé à une température  $T$  dans un intervalle de température compris entre l'ambiante et une température légèrement inférieure à celle de pyrolyse : il n'y a dans ces conditions aucun dégagement de sous-produits. Pour différentes températures de pyrolyse, il est ainsi possible de connaître la chaleur spécifique apparente et ainsi de reporter son évolution avec la température.

Cette étude a été réalisée à l'aide du calorimètre différentiel. Chaque échantillon subit deux cycles consécutifs de montée en température sous flux d'azote jusqu'à une température inférieure à 50°C à la température de pyrolyse de l'échantillon. Le premier cycle de chauffage est destiné à dégazer l'échantillon tandis que le second est utilisé pour la mesure proprement dite.

Le principe de la mesure de la capacité calorifique ainsi décrit est donné par le graphe suivant schématisant la température programmée du calorimètre et le signal calorimétrique obtenu. L'intégration du signal permet d'accéder à la chaleur spécifique du matériau.

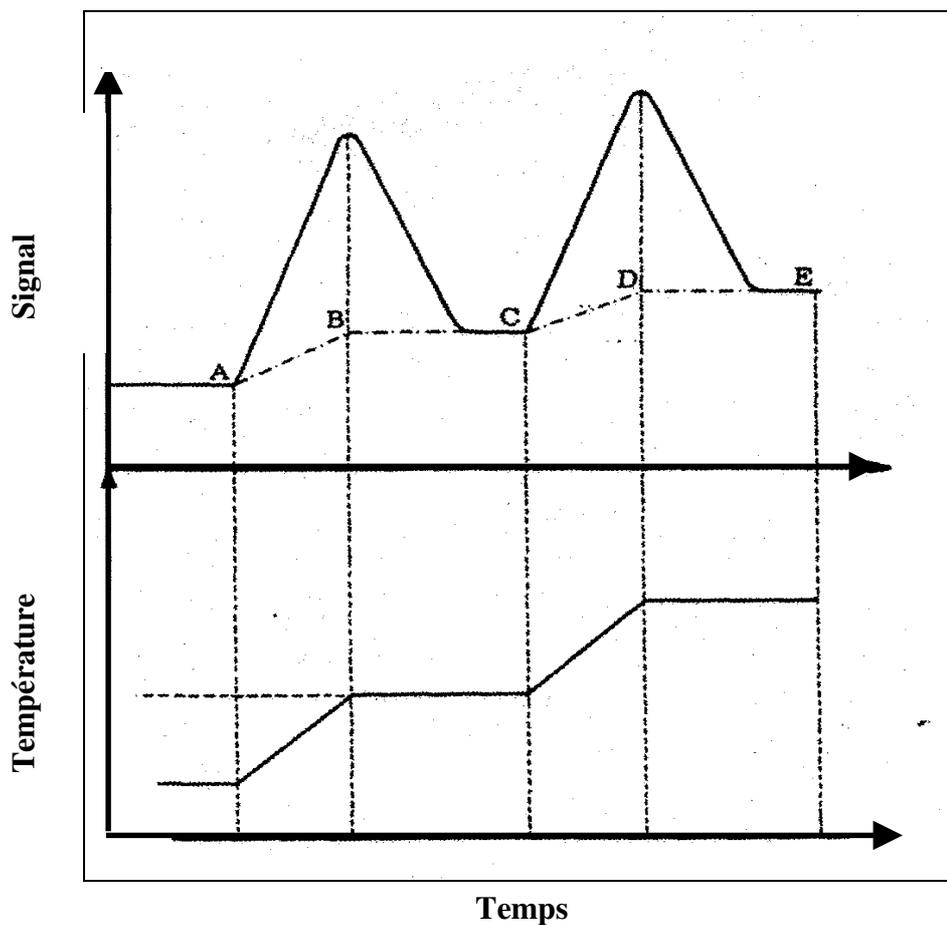


Figure 24. Principe de la mesure de capacité calorifique [53]

Des échantillons de cellulose ont été pyrolysés à différentes températures comprises entre 300°C et 700°C. Une faible fraction de ces derniers, environ 90 mg, est ensuite introduite dans la cellule de mesure pour l'évaluation de la chaleur spécifique selon le protocole évoqué.

Les résultats de cette campagne sont présentés sous forme de graphe. (figure 25)

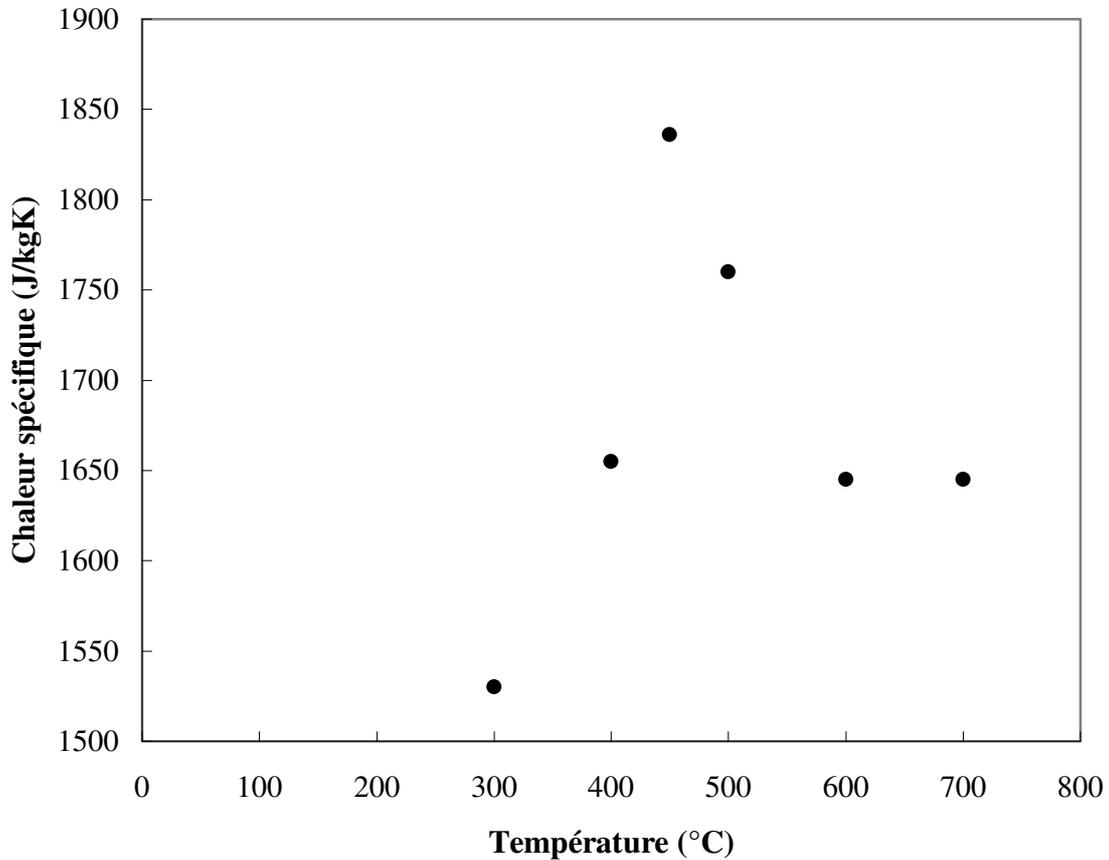


Figure 25. Chaleur spécifique de la cellulose

L'analyse de cette courbe montre que la chaleur spécifique semble présenter un maximum situé entre 400 et 450°C. On peut se rappeler que dans ce domaine de température se situe la réaction énergétique de décomposition de la cellulose. Ainsi il ressort que la mesure de la chaleur spécifique constitue un moyen de préciser les transformations thermiques d'un échantillon. La présence d'un maximum dans l'évolution du Cp avec la température de pyrolyse a déjà été observée et reportée dans la littérature [53] sur des charbons et coques. Ce travail a donné lieu à une modélisation mathématique [54, 55].

L'exploitation de ces résultats à des fins de modélisation du processus de pyrolyse de matériaux lignocellulosiques est évidente. L'utilisation complète de ce type de résultats pour

la modélisation de matériaux naturels nécessiterait la mesure de la chaleur spécifique de ces mêmes matériaux ou bien de leurs principaux composants.

Dans le cadre de ce travail, cet effort n'a pas été réalisé et nous verrons dans la suite de ce mémoire et particulièrement dans le chapitre suivant que la chaleur spécifique du hêtre a été modélisée. Cependant, on peut d'ores et déjà affirmer que les valeurs obtenues sont voisines de celles obtenues avec la cellulose. Rappelons à ce sujet que la cellulose constitue le composé majoritaire du hêtre.

## 1.4 RESUME ET CONCLUSION

L'influence des conditions opératoires du processus de pyrolyse ainsi que des paramètres physiques de pastilles de cellulose sur le rendement en résidu solide carboné résultant a été étudiée dans ce chapitre.

Une présentation des résultats de la littérature relatifs à l'étude de la pyrolyse de la cellulose montre qu'un grand nombre de modèles cinétiques ont été proposés pour représenter ce processus afin notamment de décrire au mieux la dégradation thermique de la cellulose et sa transformation en trois classes de produits : résidu solide carboné, goudrons et gaz. L'amélioration successive de ces modélisations du processus de pyrolyse fait apparaître au final des réactions compétitives entre ces trois classes de produits qui sont plus ou moins favorisées selon les conditions opératoires choisies. Un certain nombre de travaux ont également consisté à identifier par chromatographie et spectroscopie les composés intermédiaires formés au cours de la pyrolyse. Deux intermédiaires réactionnels sont produits de manière majoritaires : le lévoglucosane et le glycolaldéhyde.

Il apparaît au terme de cette revue bibliographique qu'un nombre relativement restreint d'études sont consacrés à l'analyse comparative de rendement en charbon selon les conditions expérimentales définies ce qui constitue l'objectif de la partie expérimentale de ce chapitre.

L'ensemble des expériences sur l'étude de la pyrolyse de pastilles de cellulose permet de connaître l'influence de plusieurs paramètres sur la perte de masse de l'échantillon pyrolysé :

- La perte de masse est d'autant plus forte que la température de fin de pyrolyse est élevée jusqu'à arriver à un maximum pour 600°C, température au-delà de laquelle la perte de masse est constante
- La perte de masse augmente avec la vitesse de chauffage
- La perte de masse n'est pas modifiée par l'épaisseur de l'échantillon
- La perte de masse est d'autant plus faible que le diamètre de l'échantillon est élevé
- La perte de masse est d'autant plus forte que la masse volumique apparente de l'échantillon est faible

Notre étude a été élargie aux matériaux naturels en effectuant des pyrolyse de bois naturel ainsi que de ses constituants majoritaires : l'hémicellulose et la lignine. Les résultats en terme de rendement en résidu solide carboné montrent des résultats sensiblement équivalents pour la cellulose et l'hémicellulose (76% et 82% de perte de masse respectivement) ainsi que pour un échantillon reproduisant artificiellement du hêtre et du hêtre naturel (77% et 80% de perte de masse respectivement).

Cette étude de la pyrolyse d'un matériau naturel a été complétée en identifiant les différents phénomènes thermiques intervenant lors de ce processus par analyse thermique différentielle des principaux constituants (cellulose, hémicellulose et lignine) ainsi que sur du hêtre naturel. Il ressort de ces analyses que les phénomènes thermiques intervenant lors de la pyrolyse du hêtre sont la somme des phénomènes thermiques de chacun de ses constituants à savoir un pic endothermique relatif à la cellulose et un pic exothermique relatif à la lignine. L'analyse thermique de l'hémicellulose fait apparaître deux pics exothermiques dont les enthalpies de réaction sont relativement faibles par rapport à celles calculées pour la cellulose et la lignine. Enfin, une mesure de la chaleur spécifique de la cellulose en fonction de la température a été effectuée à l'aide des calorimètres utilisées précédemment pour le calcul des enthalpies de réaction.

L'utilisation de pastilles convient parfaitement pour avoir une connaissance des caractéristiques finales (perte de masse) de l'échantillon pyrolysé en fonction des conditions opératoires de pyrolyse (température et vitesse de chauffage) et des propriétés physiques de l'échantillon initial (géométrie et masse volumique apparente).

En effet, l'emploi de pastilles permet d'une part de bien définir les caractéristiques physiques du matériau initial (épaisseur, diamètre et masse volumique apparente) et d'autre part de négliger l'influence du transfert de chaleur à travers l'échantillon, sous réserve que ces pastilles soient suffisamment petites. Cependant, dans ces conditions, on ne peut pas analyser les phénomènes thermiques intervenant pendant la pyrolyse. Leurs études nécessitent notamment la connaissance précise de la température au sein de l'échantillon tout au long de la réaction.

La mesure de cette température n'est possible qu'en utilisant des échantillons massifs permettant l'insertion de thermocouples sans détruire l'échantillon. Dans ces conditions, il est préférable d'ailleurs d'effectuer une trempe des échantillons. En effet, comme il a été vu précédemment, la perte de masse des pastilles pyrolysées est quasi constante à partir d'une vitesse de chauffage de 25°C/min. Il est donc préférable de se placer à une vitesse de

chauffage la plus importante possible afin de s'assurer de la reproductibilité des expériences de pyrolyse. De plus, une trempe permet de s'assurer de la température imposée à la surface de l'échantillon contrairement à une éventuelle montée progressive de la température du four qui impliquerait des problèmes de commande dû à l'inertie non négligeable du four.

Ceci constitue l'objet du prochain chapitre à savoir la pyrolyse d'échantillons massifs de bois afin de connaître les phénomènes thermiques intervenant pendant la pyrolyse.

- [1] Gross R, Leach M. Progress in Renewable Energy. Environment international 2002;987:1-18.
- [2] Agrawal RK. Kinetics of reactions involved in pyrolysis of cellulose. I. The three reaction model. Canadian Journal of Chemical Engineering 1988;66(3):403-12.
- [3] Agrawal RK. Kinetics of reactions involved in pyrolysis of cellulose. II. The modified Kilzer-Broido model. Canadian Journal of Chemical Engineering 1988;66(3):413-18.
- [4] Alves SS, Figueiredo JL. Kinetics of cellulose pyrolysis modeled by three consecutive first-order reactions. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 1989;17(1):37-46.
- [5] Alves SS, Figueiredo JL. A model for pyrolysis of wet wood. Chemical Engineering Science 1989;44(12):2861-9.
- [6] Antal MJ, Jr., Varhegyi G, Jakab E. Cellulose Pyrolysis Kinetics: Revisited. Industrial & Engineering Chemistry Research 1998;37(4):1267-1275.
- [7] Antal MJ, Jr., Varhegyi Ga. Cellulose Pyrolysis Kinetics: The Current State of Knowledge. Industrial & Engineering Chemistry Research 1995;34:703-717.
- [8] Arseneau DF. Competitive reactions in the thermal decomposition of cellulose. Canadian Journal of Chemistry 1971;49(4):632-8.
- [9] Banyasz JL, Li S, Lyons-Hart JL, Shafer KH. Cellulose pyrolysis: the kinetics of hydroxyacetaldehyde evolution. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 2001;57(2):223-248.
- [10] Bilbao R, Arauzo J, Millera A. Kinetics of thermal decomposition of cellulose. Part II. Temperature differences between gas and solid at high heating rates. Thermochemica Acta 1987;120:133-41.
- [11] Bilbao R, Arauzo J, Millera A. Kinetics of thermal decomposition of cellulose. Part I. Influence of experimental conditions. Thermochemica Acta 1987;120:121-31.

- [12] Bilbao R, Mastral JF, Aldea ME, Ceamanos J. Kinetic study for the thermal decomposition of cellulose and pine sawdust in an air atmosphere. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 1997;39(1):53-64.
- [13] Bilbao R, Salvador ML, 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* 1994;30(2):145-59.
- [14] Bilbao R, Salvador ML, Garcia P, Arauzo J. Solid weight loss in the thermal decomposition of cellulose and pine sawdust. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 1993;24(3):257-71.
- [15] Bradbury AGW, Sakai Y, Shafizadeh F. A kinetic model for pyrolysis of cellulose. *Journal of Applied Polymer Science* 1979;23(11):3271-80.
- [16] Broido A. Kinetics of solid-phase cellulose pyrolysis. *Therm. Uses Properties Carbohydr. Lignins, Symp.* 1976:19-36.
- [17] Broido A, Nelson M. Char Yield on Pyrolysis of Cellulose. *Combustion and Flame* 1975;24:263-268.
- [18] Brunner PH, Roberts PV. The significance of heating rate on char yield and char properties in the pyrolysis of cellulose. *Carbon* 1980;18(3):217-24.
- [19] Byrne GA, Gardiner D, Holmes FH. Pyrolysis of cellulose and the action of flame-retardants. II. Further analysis and identification of products. *Journal of Applied Chemistry* 1966;16(3):81-8.
- [20] Conesa JA, Caballero J, Marcilla A, Font R. Analysis of different kinetic models in the dynamic pyrolysis of cellulose. *Thermochimica Acta* 1995;254:175-92.
- [21] Essig M, G.N. R. Mechanisms of formation of the major volatile products from the pyrolysis of cellulose. 1989.

[22] Gronli M, Antal MJ, Jr., Varhegyi G. A round-robin study of cellulose pyrolysis kinetics by thermogravimetry. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 1999;38(6):2238-2244.

[23] Hajaligol MR, Howard JB, Longwell JP, Peters WA. Product compositions and kinetics for rapid pyrolysis of cellulose. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development* 1982;21(3):457-65.

[24] Kifani-Sahban F, Kifani A, Belkbir L, Bouhlassa S, Zoulalian A, Arauzo J, et al. Dimensional variations accompanying thermal treatment of cellulose under an inert atmosphere. *Thermochimica Acta* 1997;307(2):135-141.

[25] Kosik M, Luzakova V, Reiser V. Thermal destruction of cellulose and its derivatives. *Cellulose Chemistry and Technology* 1972;6(5):589-97.

[26] Milosavljevic I, Suuberg EM. Cellulose Thermal Decomposition Kinetics: Global Mass Loss Kinetics. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 1995;34(4):1081-91.

[27] Nada AMA, Hassan ML. Thermal behavior of cellulose and some cellulose derivatives. *Polymer Degradation and Stability* 1999;67(1):111-115.

[28] Piskorz J, Radlein D, Scott DS. On the mechanism of the rapid pyrolysis of cellulose. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 1986;9(2):121-37.

[29] Richards GN. Glycolaldehyde from pyrolysis of cellulose. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 1987;10(3):251-5.

[30] Sefain MZ, El-Kalyoubi SF. Thermogravimetric studies of different celluloses. *Thermochimica Acta* 1984;75(1-2):107-13.

[31] Soares S, Camino G, Levchik S. Effect of metal carboxylates on the thermal decomposition of cellulose. *Polymer Degradation and Stability* 1998;62(1):25-31.

[32] Akita K, Kase M. Determination of kinetic parameters for pyrolysis of cellulose and cellulose treated with ammonium phosphate by differential thermal analysis and thermal

gravimetric analysis. *Journal of Polymer Science, Polymer Chemistry Edition* 1967;5(4):833-48.

[33] Shafizadeh F. Chemistry of pyrolysis and combustion of wood. *Proc. - Int. Conf. Resid. Solid Fuels: Environ. Impacts Solutions* 1982:746-71.

[34] Koufopoulos CA, Maschio G, Lucchesi A. Kinetic modeling of the pyrolysis of biomass and biomass components. *Canadian Journal of Chemical Engineering* 1989;67(1):75-84.

[35] Thurner F, Mann U. Kinetic investigation of wood pyrolysis. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development* 1981;20(3):482-8.

[36] Varhegyi G, Szabo P, Mok WSL, Antal MJ, Jr. Kinetics of the thermal decomposition of cellulose in sealed vessels at elevated pressures. Effects of the presence of water on the reaction mechanism. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 1993;26(3):159-74.

[37] Lomax JA, Commandeur JM, Arisz PW, Boon JJ. Characterization of oligomers and sugar ring-cleavage products in the pyrolyzate of cellulose. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 1991;19:65-79.

[38] Radlein DSAG, Grinshpun A, Piskorz J, Scott DS. On the presence of anhydro-oligosaccharides in the syrups from the fast pyrolysis of cellulose. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 1987;12(1):39-49.

[39] Pouwels AD, Eijkel GB, Boon JJ. Curie-point pyrolysis-capillary gas chromatography-high-resolution mass spectrometry of microcrystalline cellulose. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 1989;14(4):237-80.

[40] Tinh N, Zavarin E, Barrall EM, II. Thermal analysis of lignocellulosic materials. I. Unmodified materials. *Journal of Macromolecular Science, Reviews in Macromolecular Chemistry* 1981;C20(1):1-65.

[41] Arima T. Differential scanning calorimetry of wood and wood components. II. Thermogravimetry and differential scanning calorimetry of wood components. *Mokuzai Gakkaishi* 1973;19(9):443-50.

[42] Levan A. Thermal Degradation. Concise Encyclopedia of Wood and Wood Based Materials 1989:271-273.

[43] Shafizadeh F, Sarkanen KV, Tillman DA. Thermal Uses and Properties of Carbohydrates and Lignins; 1976.

[44] Basch A, Hirschmann B, Lewin M. Pyrolysis of brominated wood. II. Differential thermal analysis. Cellulose Chemistry and Technology 1973;7(2):255-65.

[45] Bouchard J, Leger S, Chornet E, Overend RP. Quantification of residual polymeric families present in thermo-mechanical and chemically pretreated lignocellulosics via thermal analysis. Biomass 1986;9(3):161-71.

[46] Richard J-R. Influence of Metal Ions and Salts on Products from Pyrolysis of Wood. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 1991;21:133-146.

[47] Siau J. Transport Processes in Wood. Springer-Verlag Series in Wood Science 1984.

[48] Goldstein IS. Biomass composition and quality for chemicals and energy opportunities and constraints. Proceedings - Soil and Crop Science Society of Florida 1983;42:48-51.

[49] Richard J-R, Antal MJ, Jr. Thermogravimetric studies of charcoal formation from cellulose at elevated temperature. In Advances in Thermochemical Biomass Conversion 1994;2.

[50] Fisher T, Hajaligol M, Waymack B, Kellogg D. Pyrolysis behavior and kinetics of biomass derived materials. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 2002;62(2):331-349.

[51] Varhegyi G, Antal MJ, Jr., Szekely T, Szabo P. Kinetics of the thermal decomposition of cellulose, hemicellulose, and sugarcane bagasse. Energy & Fuels 1989;3(3):329-35.

[52] Varhegyi Ga, Jerry Antal M, Jr., Jakab E, Szabo P. Kinetic modeling of biomass pyrolysis. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 1997;42(1):73-87.

[53] Hanrot F, Ablitzer D, Houzelot JL, Dirand M. Experimental measurement of the true specific heat capacity of coal and semicoke during carbonization. *Fuel* 1994;73(2):305-9.

[54] Merrick D. Mathematical models of the thermal decomposition of coal. 2. Specific heats and heats of reaction. *Fuel* 1983;62(5):540-6.

[55] Merrick D. The thermal decomposition of coal: Mathematical models of the chemical and physical changes. *Coal Science and Technology* 1987;10(Coal Sci. Chem.):307-42.

# Chapitre II

## Modélisation du processus de pyrolyse d'échantillons massifs de bois

---

<i>I.</i>	<i>REVUE BIBLIOGRAPHIQUE</i>
<i>II.</i>	<i>PARTIE EXPERIMENTALE</i>
<i>III.</i>	<i>MODELE MATHEMATIQUE DE LA PYROLYSE</i>
<i>IV.</i>	<i>COMPARAISON DES RESULTATS EXPERIMENTAUX AVEC LE MODELE</i>
<i>V.</i>	<i>RESUME ET CONCLUSIONS</i>

---

## Chapitre 2

# Modélisation du processus de pyrolyse d'échantillons massifs de bois

---

Ce chapitre présente une étude expérimentale et une modélisation du processus de pyrolyse d'échantillons massifs de bois. Il comprend tout d'abord une partie bibliographique sur les précédentes études faites dans ce domaine.

La partie expérimentale décrit la pyrolyse d'échantillons cylindriques de hêtre avec mesure du profil de température en fonction du temps. A ces expériences de pyrolyse, des analyses de la concentration des composés organiques volatils émis lors de la réaction sont également effectuées. Elles permettront d'obtenir des résultats importants pour la modélisation du processus. Ces résultats serviront notamment à valider le modèle par la comparaison des résultats expérimentaux et ceux prédits par le modèle.

### 1.1 REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

L'analyse bibliographique indique que de nombreux travaux sont consacrés à l'étude de mécanismes rendant compte de la dégradation thermique de matériaux naturels comme le bois. Cependant, l'approche choisie par les auteurs diffère.

Certains ont choisi de développer des modèles faisant apparaître des schémas réactionnels à une étape [1, 2], tandis que d'autres proposent des schémas multiréactionnels [3-13].

Quels que soient ces modèles, plusieurs hypothèses sont communément posées. Elles concernent aussi bien l'échantillon et ses propriétés que des considérations sur le transfert et la diffusion de chaleur au cours du processus.

En ce qui concerne l'échantillon, il est généralement posé que la pyrolyse n'engendre aucune modification de la géométrie de l'échantillon ( $H_1$ ), et que les propriétés physiques ( $C_p$ ,  $\lambda$ ) sont constantes ( $H_2$ ). Par ailleurs, la plupart des modèles supposent que l'échantillon est sec ( $H_3$ ).

Concernant le transfert et la diffusion de chaleur, il est admis que le transfert de chaleur ne s'effectue pas par convection (H<sub>4</sub>) et que le processus de diffusion est réalisé dans le sens radial (H<sub>5</sub>). Enfin la dernière hypothèse souvent citée est relative au processus réactionnel proprement dit à savoir que la pyrolyse de ces matériaux ne s'accompagne pas de réactions secondaires (H<sub>6</sub>).

Le tableau 1 ci-dessous répertorie ces différentes hypothèses.

**Tableau 1. Hypothèses courantes utilisées pour modéliser le processus de pyrolyse**

---

(H <sub>1</sub> ) Pas d'effet de rétrécissement du solide
(H <sub>2</sub> ) Propriétés physiques de l'échantillon constantes ( C <sub>p</sub> , λ)
(H <sub>3</sub> ) Echantillon supposé sec
(H <sub>4</sub> ) Pas de transfert de chaleur par convection
(H <sub>5</sub> ) Pas de diffusion de la chaleur dans le sens axial
(H <sub>6</sub> ) Pas de réactions secondaires

---

Les premiers travaux relatifs à l'élaboration d'un modèle uniréactionnel sont sans doute ceux de Bamford et al. [2]. Leur étude repose sur un travail expérimental consistant à mesurer la température d'un échantillon soumis à pyrolyse, ainsi qu'un travail de modélisation du bilan thermique associé à une vitesse de réaction du premier ordre. Les relations mathématiques proposées sont les suivantes :

Bilan thermique :

**Équation 1**

$$\lambda \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} - q \frac{\partial w}{\partial t} = \rho C_p \frac{\partial T}{\partial t}$$

Vitesse de la réaction :

**Équation 2**

$$-\frac{\partial w}{\partial t} = A w \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$$

q représente la chaleur libérée par masse de composés volatils produits, w la masse de volatils produits par unité de volume de bois, x l'unité de longueur, t le temps et  $\lambda$  la conductivité thermique de l'échantillon.

Afin de résoudre numériquement le système d'équations différentielles, les auteurs ont eu recours à plusieurs valeurs d'énergie d'activation et de facteur de fréquence de sorte à obtenir une corrélation acceptable entre le modèle et les mesures expérimentales.

Du point de vue expérimental, la mesure de l'évolution de température de l'échantillon au cours de sa pyrolyse a conduit les auteurs à définir le processus de pyrolyse comme exothermique.

Cette analyse globale du caractère exothermique de la pyrolyse a été notamment reprise par Roberts et al. [12]. Ces derniers ont utilisé des échantillons de hêtre équipés de thermocouples disposés à différents endroits. Le domaine de température étudié (275-435°C) et les mesures se rapportant à ce travail ont permis de confirmer le caractère exothermique du processus. Cependant des différences ont été notées selon l'implantation des thermocouples. C'est ainsi qu'il a été observé que la chaleur de réaction est d'autant plus élevée au cœur de l'échantillon, comparativement à la surface. Cette observation est expliquée par les auteurs par des réactions secondaires de nature exothermique impliquant des composés volatils.

Ces travaux ont été repris un peu plus tard par Kung et al. [9]. Ces derniers prirent en compte dans leur modèle le transfert de chaleur par convection dû aux composés volatils. De plus, la modification des propriétés physiques lors de la pyrolyse a conduit les auteurs à utiliser une loi de variation linéaire des valeurs de chaleur spécifique et conductivité thermique. Les équations du bilan de matière et de chaleur écrites sous forme adimensionnée sont indiquées ci-dessous :

Bilan de matière :

**Équation 3**

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -A\rho \exp\left(-\frac{T_e}{T}\right)$$

$$\frac{\partial M_g}{\partial r} + \frac{M_g}{r} = -(1 - \rho_f) \frac{\partial \rho}{\partial t}$$

$\rho$  désignant la densité du matériau,  $\rho_f$  la densité finale,  $M_g$  le flux de composés volatils créé,  $r$  le rayon,  $t$  le temps et  $T_e$  la température d'activation de la réaction.

Bilan thermique :

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r\lambda \frac{\partial T}{\partial r}) = \frac{\partial}{\partial t} \int_1^T C_p dT + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (rM_g \int_1^T C_{p_g} dT) + (1 - \rho_f) Q \frac{\partial \rho}{\partial t}$$

$C_p$  et  $C_{p_g}$  désignant respectivement la chaleur spécifique du matériau et des composés volatils.  $Q$  représente la chaleur de la réaction de pyrolyse que les auteurs ont évaluée grâce aux travaux expérimentaux de Roberts et al. [12]

La chaleur spécifique  $C_p$  ainsi que la conductivité thermique  $\lambda$  utilisées dans le modèle sont calculées à partir des équations suivantes :

Chaleur spécifique :

**Équation 4**

$$C_p = \frac{\rho - \rho_f}{1 - \rho_f} + \frac{1 - \rho}{1 - \rho_f} C_{p_f}$$

$C_{p_f}$  désignant la chaleur spécifique finale de l'échantillon

Conductivité thermique :

**Équation 5**

$$\lambda = \frac{\rho - \rho_f}{1 - \rho_f} + \frac{1 - \rho}{1 - \rho_f} \lambda_f$$

$\lambda_f$  désignant la conductivité thermique finale de l'échantillon. Toutes les grandeurs physiques écrites dans ces différentes équations sont sous forme adimensionnées.

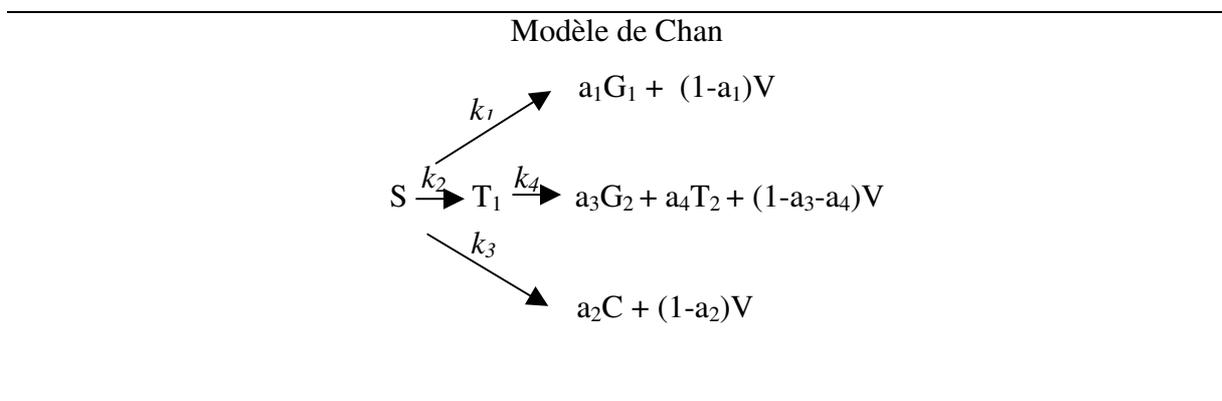
Selon les conclusions des auteurs, le terme  $Q$  représentant la chaleur globale au cours de la pyrolyse est négatif, ce qui indique que la réaction considérée est endothermique.

On remarque par ces deux exemples que les conclusions divergent. Les différences concernant le caractère endo ou exothermique de la réaction sont fonction selon ces mêmes auteurs [9] des conditions expérimentales imposées notamment la vitesse de chauffage.

D'autres modèles que l'on peut qualifier de multiréactionnels ont été proposés. Les premiers à élaborer un tel modèle sont probablement Panton et al. [11] lors de l'étude de la conduction de chaleur dans des échantillons de matériaux poreux exposés à un flux de chaleur. Le schéma réactionnel employé comprend deux réactions compétitives : une première réaction correspondant à la formation du « charbon » et une deuxième réaction conduisant à la formation des goudrons et des gaz. Malheureusement, ce travail n'a pas été comparé à des résultats expérimentaux.

Ce type de modèle multiréactionnel a été repris par Chan et al. [13] afin de décrire la cinétique de décomposition du bois lors de sa pyrolyse. Le schéma réactionnel alors employé est présenté dans le tableau ci-dessous :

**Tableau 2. Modèle à plusieurs étapes**



Dans ce modèle, trois réactions parallèles et une réaction consécutive sont prises en compte. Ainsi, le matériau initial est susceptible de produire lors de sa dégradation thermique :

- des gaz primaires ( $G_1$ ), c'est à dire  $CO_2$ ,  $CO$  et  $CH_4$  et de la vapeur d'eau ( $V$ ) avec la constante cinétique  $k_1$
- du solide carboné ( $C$ ) et de la vapeur d'eau ( $V$ ) avec la constance cinétique  $k_3$

- du goudron primaire  $T_1$  c'est à dire des phénols ou lévoglucosane<sup>1</sup> avec la constante cinétique  $k_2$

Le goudron primaire ( $T_1$ ) peut réagir par la suite pour former des goudrons secondaires  $T_2$ , des gaz secondaires  $G_2$  et de la vapeur d'eau  $V$ .

Chaque réaction est caractérisée par sa constante de vitesse supposée suivre une loi d'Arrhénius de la forme :

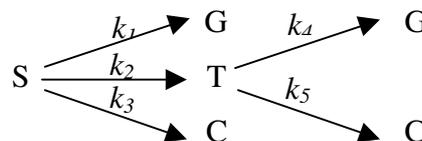
**Équation 6**

$$k_i = A_i \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right)$$

Ce travail a été complété par des analyses expérimentales de type chromatographiques et par le suivi de l'évolution de la température indiquée par des thermocouples placés dans l'échantillon. Selon les auteurs, l'accord entre les résultats expérimentaux et le modèle est satisfaisant, particulièrement pour ce qui concerne les rendements en goudron, gaz et résidu solide.

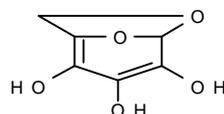
D'autres modèles multiréactionnels ont été proposés. On peut notamment citer celui de Di Blasi [5]. La différence principale réside dans le schéma réactionnel envisagé :

**Tableau 3. Modèle de Di Blasi et al.**



En fait, ces derniers envisagent une réaction de repolymérisation des goudrons donnant des hydrocarbures et du résidu carboné. Comme précédemment, les constantes de vitesse sont

<sup>1</sup> Formule chimique du lévoglucosane



supposées suivre une loi d'Arrhénius. Dans ce modèle, une variation linéaire de la conductivité thermique est envisagée pour prendre en compte le transfert de chaleur par radiation.

Ce modèle a été comparé aux résultats expérimentaux publiés par Lee et al. [14]. L'accord est satisfaisant, notamment en ce qui concerne la production totale de gaz et la distribution des températures au sein de l'échantillon.

Plus récemment, un modèle de cœur rétrécissant a été proposé par Galgano et al. [6] pour prendre en compte le rendement en résidu carboné. L'hypothèse formulée est la suivante : le solide formé au cours de la pyrolyse est séparé du bois non encore dégradé par une zone infiniment petite. Dans chacune des zones, les équations de transfert de matière et de chaleur y sont décrites. La transformation thermique est considérée dans ce modèle comme globalement endothermique. La comparaison des résultats obtenus avec ce modèle et les résultats expérimentaux de Di Blasi [15, 16] indique un accord satisfaisant pour les pertes de masse et le profil de température au sein de l'échantillon.

Cependant, la teneur en eau n'est pas prise en compte dans ce modèle. Ceci a été fait en introduisant une troisième zone qui se rajoute aux deux précédentes [7]. Trois zones sont donc décrites : zone de solide carboné, zone de bois sec et zone de bois humide. Ainsi, les auteurs ont conclu que le temps de séchage et de conversion évoluent de manière linéaire par rapport au taux d'humidité.

La présence d'humidité dans le bois a fait l'objet d'études particulières. Ainsi Melaaen et al. [10] ont proposé un modèle prenant en compte l'eau libre et liée contenue dans le bois. Les auteurs précités ont considéré un schéma réactionnel à plusieurs étapes ainsi qu'un équilibre entre l'eau à l'état vapeur et celle liée ou libre contenue notamment dans les pores. Les résultats de ces travaux montrent un plateau au voisinage de 100°C de durée variable en fonction du taux d'humidité. Par ailleurs, ils soulignent le rôle de l'eau qui retarde la réaction de pyrolyse et modifie le rendement en résidu solide. Ce travail a été également complété par des analyses du rendement en gaz, goudron et matériaux carbonés selon le flux de chaleur fourni au système. Les conclusions de Melaaen et al. [10] indiquent que les rendements dépendent significativement du flux de chaleur fourni et du temps de pyrolyse.

D'autres auteurs ont repris cette étude et l'ont confronté à des résultats expérimentaux [8]. Il ressort que plus la durée de la pyrolyse est importante, plus le rendement en matériau solide est élevé et le taux de goudrons faible. Parallèlement, un flux de chaleur important a pour conséquence une augmentation du rendement en gaz incondensable et une diminution du

rendement en résidu carboné et goudron. Le modèle élaboré est donc en bon accord avec les résultats expérimentaux.

### *Résumé et conclusion*

Les travaux antérieurs consacrés à la modélisation de la pyrolyse sont nombreux. Cependant, on peut les classer selon le type de schéma réactionnel choisi. Certains auteurs envisagent la pyrolyse selon un mécanisme réactionnel à une étape, tandis que d'autres proposent plusieurs étapes avec mêmes des réactions consécutives. Il semblerait que ce dernier type de modèle conduit à de meilleures adéquations avec les résultats expérimentaux.

Le rôle de l'eau a également été étudié tant au niveau de son influence sur les rendements en goudrons, gaz et matériau carboné qu'au niveau des phénomènes thermiques identifiés par la mesure de la température d'échantillon en fonction du temps de la pyrolyse.

Il n'en reste pas moins vrai que ces études ne tiennent pour la plupart pas compte de la composition des espèces de bois et surtout de la proportion de cellulose, d'hémicellulose et de lignine qui constituent les composés majoritaires dans les matériaux lignocellulosiques. D'autre part, ces modèles considèrent la pyrolyse comme un processus globalement endothermique mais ne différencient pas l'influence énergétique des différents constituants.

## **1.2 PARTIE EXPERIMENTALE**

Les expériences décrites dans cette partie sont relatives à la pyrolyse d'échantillons massifs du bois. L'objectif est d'étudier l'influence de la géométrie sur le profil de température. Pour cela, des échantillons cylindriques de hêtre de longueur imposée et de diamètre variable ont été préparés.

Dans chaque échantillon, des thermocouples en l'occurrence trois sont disposés au centre, au demi rayon de la section et au voisinage de la surface. Ils sont reliés via un module d'acquisition Picolog TC08 à un ordinateur. Celui-ci enregistre les températures mesurées par les thermocouples ainsi que la température du four.

La pyrolyse est réalisée à l'aide d'un four tubulaire dans lequel circule un courant d'azote (4 L/min) préalablement séché.

A ce dispositif, un analyseur FID (JUM engineering) est couplé et permet de mesurer en continu les concentrations en COV au cours de la pyrolyse de l'échantillon. Avant chaque manipulation, une procédure d'étalonnage à l'aide de gaz propane/azote et azote pur est effectuée. La figure 1 présente de façon schématique l'ensemble du dispositif expérimental décrit.

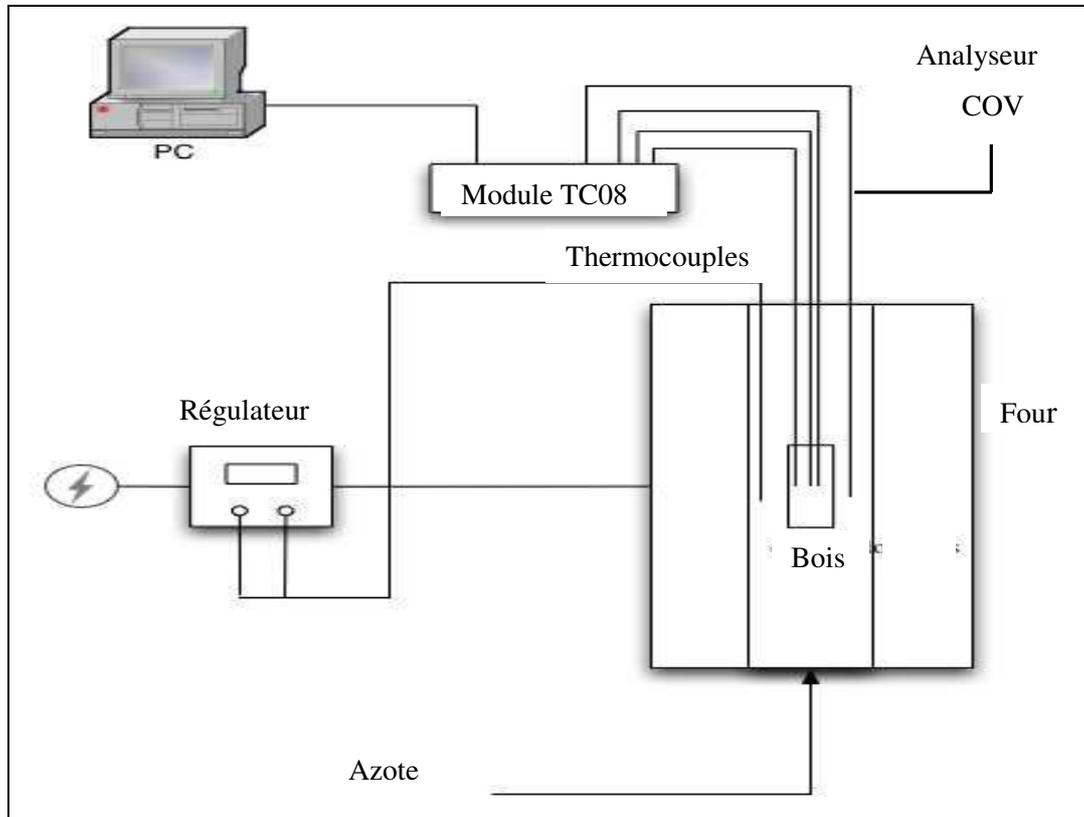


Figure 1. Schéma de l'appareillage de la pyrolyse

D'un point de vue pratique, le four tubulaire est préalablement chauffé à la température choisie (400 ou 500 °C) et l'échantillon équipé de ses thermocouples est introduit rapidement dans le four (trempé).

L'acquisition des données de température (toutes les secondes) par l'ordinateur permet le tracé du profil de température en fonction du temps. La manipulation se déroule en 20 minutes en général. Elle est considérée comme achevée lorsque la température des thermocouples disposés dans l'échantillon est identique à celle du four.

## **1.2.1 PROCEDURE EXPERIMENTALE**

### **1.2.1.1 PREPARATION DE L'ECHANTILLON ET CALIBRATION DE L'ANALYSEUR COV**

Des échantillons cylindriques de hêtre de diamètre 1,5 cm, 2 cm et 3 cm et d'une longueur de 10 cm ont été percés de trois trous de 1 mm de diamètre et 5 cm de longueur dans lesquels sont disposés les trois thermocouples. Les fibres du bois sont orientées selon l'axe du cylindre.

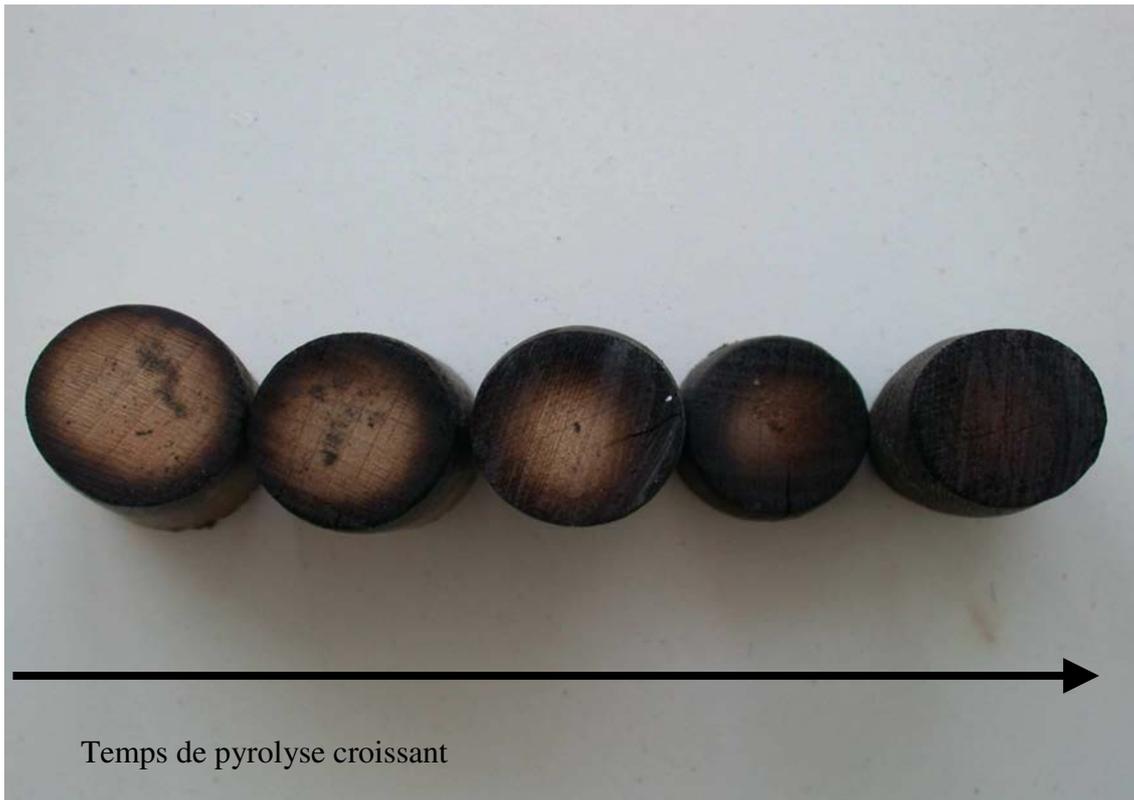
Une procédure d'étalonnage propre à l'analyseur FID avant chaque expérience permet de déterminer la concentration en ppm (partie par million) des composés organiques émis lors de la pyrolyse.

## **1.2.2 RESULTATS EXPERIMENTAUX ET DISCUSSION**

### **1.2.2.1 OBSERVATION PHYSIQUE**

Les expériences préliminaires ont montré que les cylindres de bois subissent à la suite de la pyrolyse des modifications géométriques (diminution de la longueur et du diamètre). Des fissures peuvent également être visibles sur l'échantillon pyrolysé.

Des expériences ont été faites pour connaître la nature de la propagation de la réaction de pyrolyse dans le bois. Pour cela, plusieurs échantillons de bois ont été pyrolysés à la même température et prélevés à différents temps de réaction puis refroidis rapidement par trempage pour éviter que la réaction se poursuive. L'observation des sections de ces cylindres montre deux zones bien distinctes avec un front de réaction qui se rapproche du centre en fonction du temps. (figure 2).



**Figure 2.** Sections de cylindres de bois à différents temps de pyrolyse

Ces expériences montrent que la pyrolyse s'effectue de l'extérieur vers l'intérieur.

Avant d'aborder de façon systématique l'étude de l'influence de la géométrie sur le profil de température, on se propose de présenter un enregistrement type de profil de température en fonction du temps (figure 3).

Cet enregistrement a été obtenu avec un échantillon cylindrique de 3 cm de diamètre pyrolysé à 400 °C.

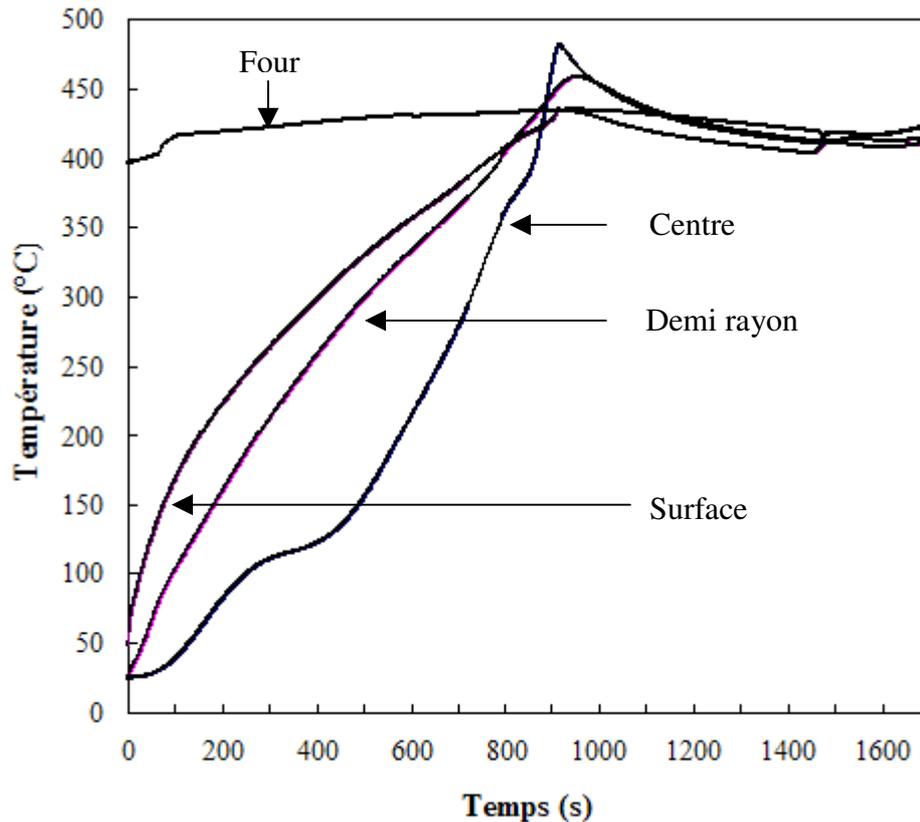


Figure 3. Profil de température d'un échantillon de hêtre de 3 cm de diamètre pyrolysé à 400°C

L'analyse de ces courbes montre que la température de surface est souvent supérieure à celle du thermocouple placé au demi rayon elle-même supérieure à la température du centre. On remarque cependant qu'en fin de pyrolyse, cette observation n'est plus vérifiée. En effet, au voisinage de 800 secondes, la température au cœur de l'échantillon est plus élevée que celle donnée par les deux autres thermocouples.

L'examen plus soigné de ces courbes montre des phénomènes thermiques particulièrement marqués sur l'évolution de la température mesurée au centre de l'échantillon. En effet, sur cette courbe, on distingue un plateau aux alentours de 100 °C de durée voisine de deux minutes et une inflexion de la courbe vers 360 °C. Ces accidents sur l'évolution de la température avec le temps sont nettement moins visibles sur les profils relatifs à la température au demi rayon et à la surface de l'échantillon. En fin de pyrolyse, c'est-à-dire lorsque la température des thermocouples est voisine de la température de consigne, plusieurs comportements thermiques sont à signaler. La température de la surface de l'échantillon se stabilise rapidement au voisinage de la température de consigne. Au contraire, les

températures correspondantes au demi rayon et au centre, dépassent largement la température de consigne. Ce dépassement peut même atteindre 50 °C.

Il est clair que bon nombre de ces phénomènes thermiques sont à relier aux résultats des analyses thermiques différentielles présentées dans le premier chapitre. Le plateau observé à 100 °C correspond à la vaporisation de l'eau présente dans l'échantillon. L'inflexion vers 360°C est la signature de la réaction endothermique de la cellulose et le dépassement de la température du thermocouple du centre au delà de la température du four résulte de la réaction exothermique de décomposition de la lignine.

Quelles sont les informations fournies par la mesure de la concentration en composés organiques volatils (COV) au cours de la pyrolyse ? La figure 4 montre un exemple d'enregistrement de la concentration en ppm en fonction du temps.

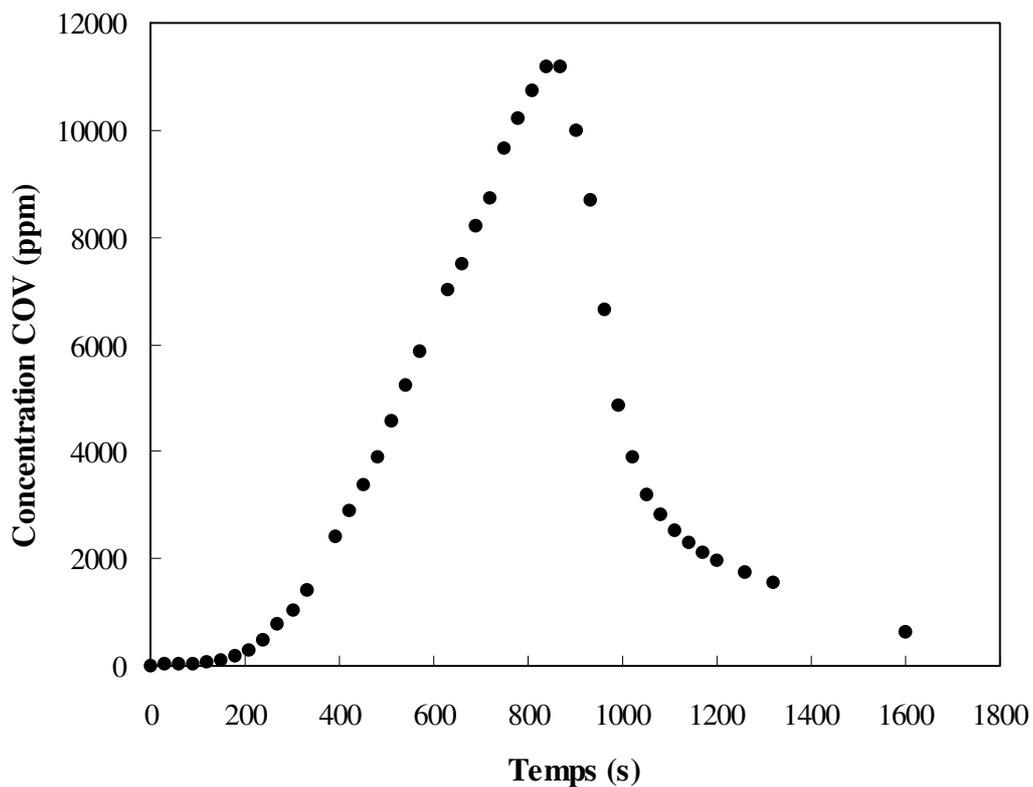


Figure 4. Evolution de la concentration des COV au cours de la réaction de pyrolyse

Cette courbe montre que la concentration des COV augmente régulièrement jusqu'à atteindre son maximum après 850 secondes de réaction. Celle-ci diminue ensuite progressivement. Le couplage du profil de température avec la concentration des COV en fonction du temps

(figure 5) montre que le maximum de COV émis coïncide avec le phénomène endothermique observé à 360 °C. Cette observation peut en partie s'expliquer par le fait que le composé majoritaire du hêtre est la cellulose.

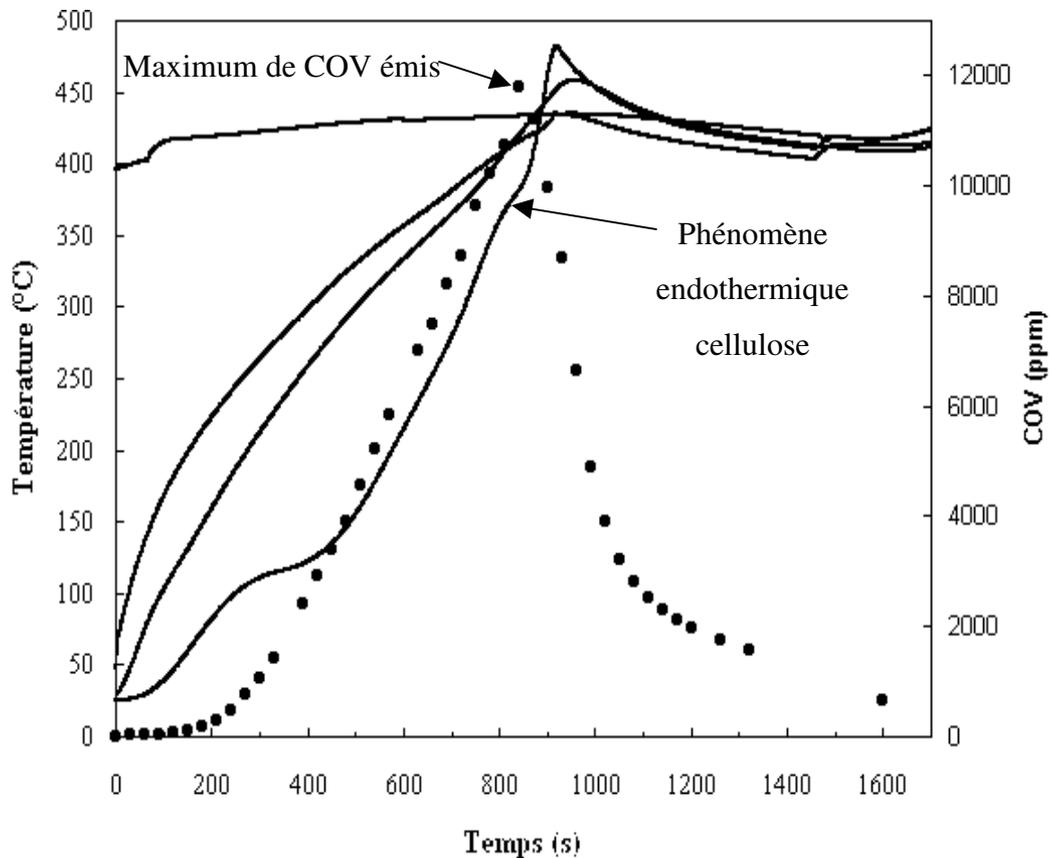


Figure 5. Profil de température et analyse des COV d'un échantillon de hêtre de 3 cm de diamètre pyrolysé à 400°C.

On remarque donc une bonne cohérence entre les mesures de concentration des COV et le profil de température de l'échantillon. Cependant, à des temps supérieurs à 1300 secondes lorsque la réaction de pyrolyse est achevée, la concentration en COV reste non nulle. En effet, certains gaz de pyrolyse sont condensés dans le tuyau qui relie la sortie du four et l'entrée de l'analyseur de gaz. Or, même quand la pyrolyse est considérée comme complète, il existe toujours une faible pression de vapeur provenant de ces condensats.

Les résultats de mesure de COV peuvent être présentés différemment. En effet, il est relativement aisé de déterminer la conversion de la réaction à partir de ces données. Elle correspond à la somme de la concentration des composés organiques volatils émis jusqu'à

l'instant  $t$  divisée par la concentration totale des composés organiques volatils émis lors de la réaction.

Elle peut donc s'écrire :

Équation 7

$$X(t) = \frac{\int_{t=0}^t \text{Concentration}(COV)}{\int_{t=0}^{\infty} \text{Concentration}(COV)}$$

La figure 6 présente un exemple de conversion. Ce type de courbe en forme de « S » a été observé pour toutes les mesures de COV au cours de la pyrolyse. Cette allure générale est d'ailleurs caractéristique d'une réaction hétérogène avec une période de latence due à l'évaporation de l'eau présente dans l'échantillon et de l'accumulation thermique due au réchauffement de l'échantillon.

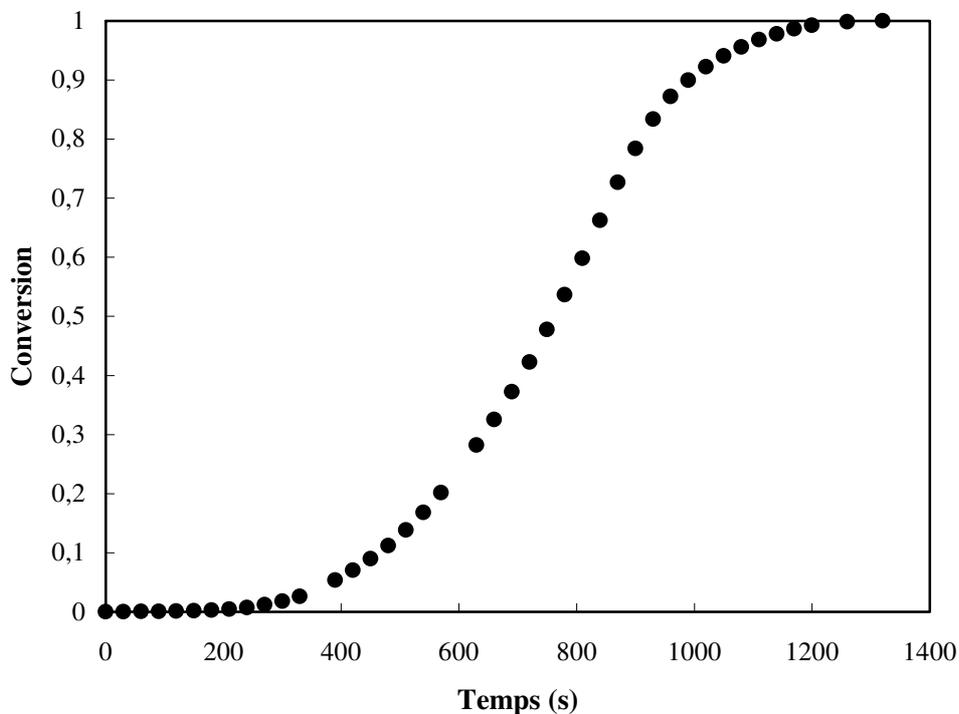


Figure 6. Conversion de la réaction de pyrolyse d'un échantillon cylindrique de hêtre de 3 cm de diamètre à 400°C

## 1.2.2.2 INFLUENCE DU RAYON SUR LE PROFIL DE TEMPERATURE

Comme cela a été dit précédemment, une étude systématique de l'influence du rayon sur le profil de température a été réalisée. Ainsi des échantillons de bois naturel en l'occurrence du hêtre ( de diamètre 1,5 cm, 2 cm et 3 cm) ont été pyrolysés à 400 °C.

Espèce de bois	Température du four	Diamètre de l'échantillon	Analyse des COV	Figure
Hêtre	400 °C	1,5 cm	Oui	7
Hêtre	400 °C	2 cm	Oui	8
Hêtre	400 °C	3 cm	Oui	9

Les figures 7, 8 et 9 rassemblent les résultats obtenus avec les échantillons de diamètre 1,5 cm, 2 cm et 3 cm respectivement. Les analyses des COV sont présentes également sur ces figures.

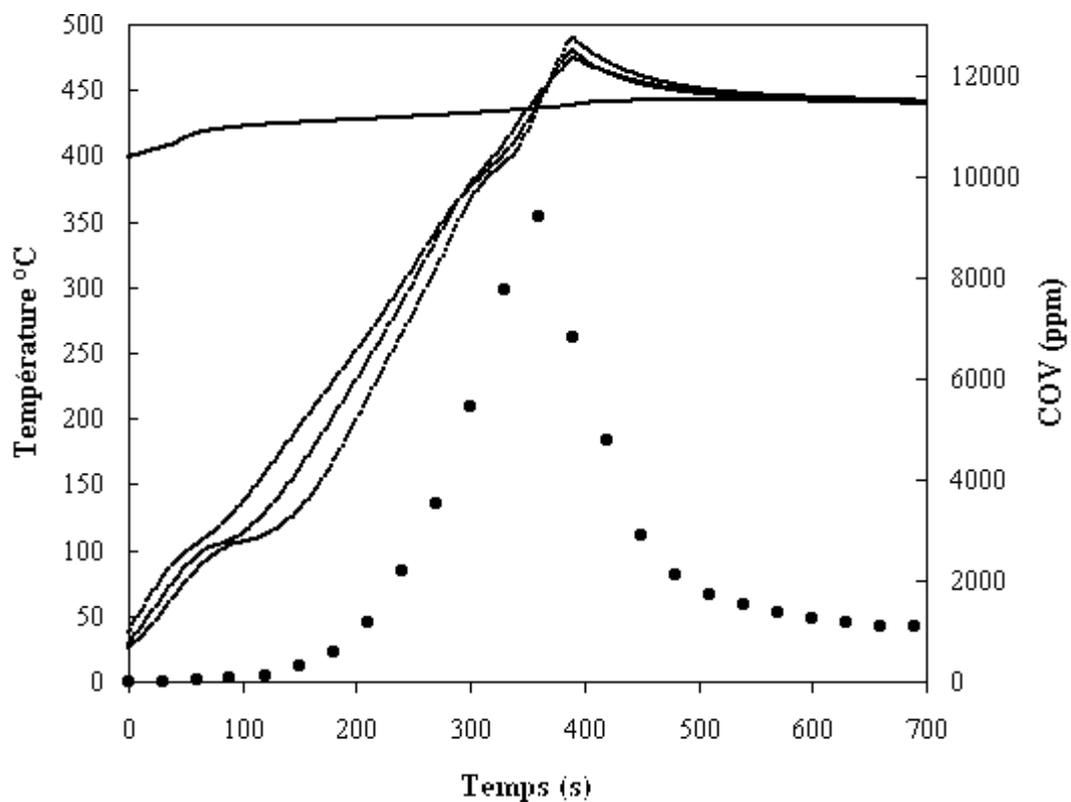


Figure 7. Profil de température et analyse COV d'un échantillon de hêtre de 1,5 cm de diamètre pyrolysé à 420 °C

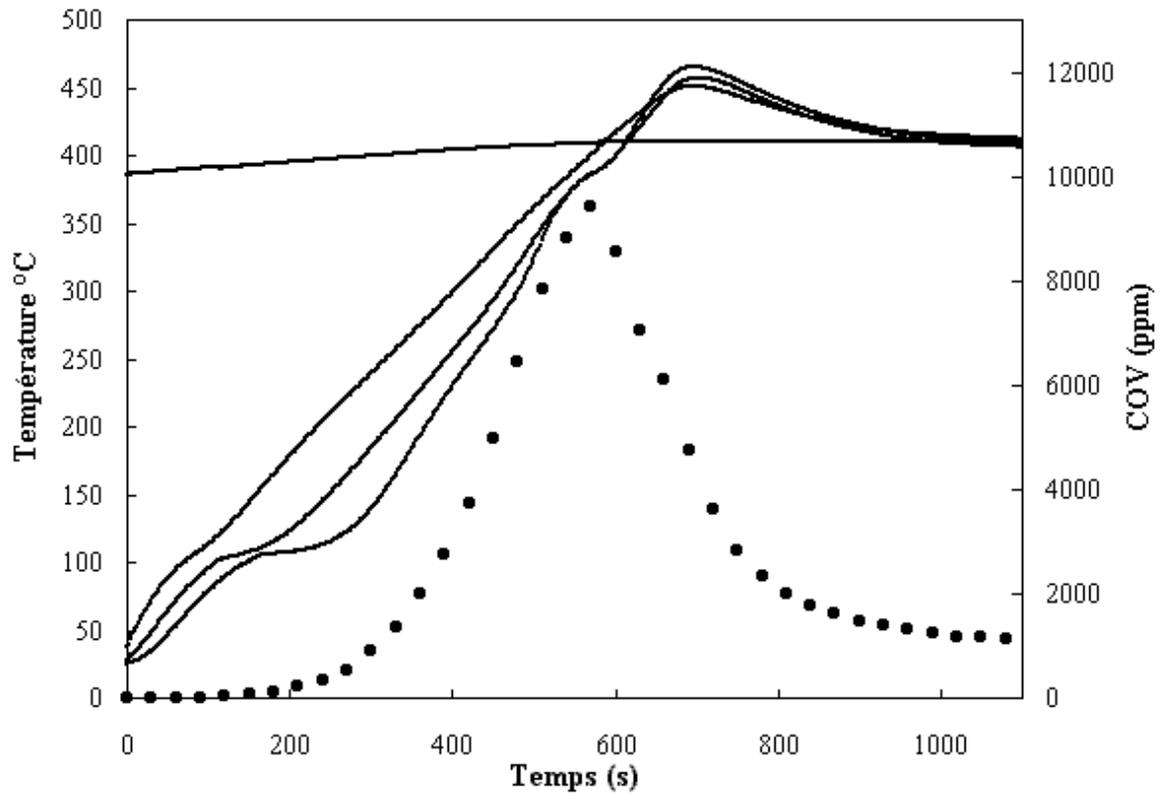


Figure 8. Profil de température et analyse COV d'un échantillon de hêtre de 2 cm de diamètre pyrolysé à 400°C

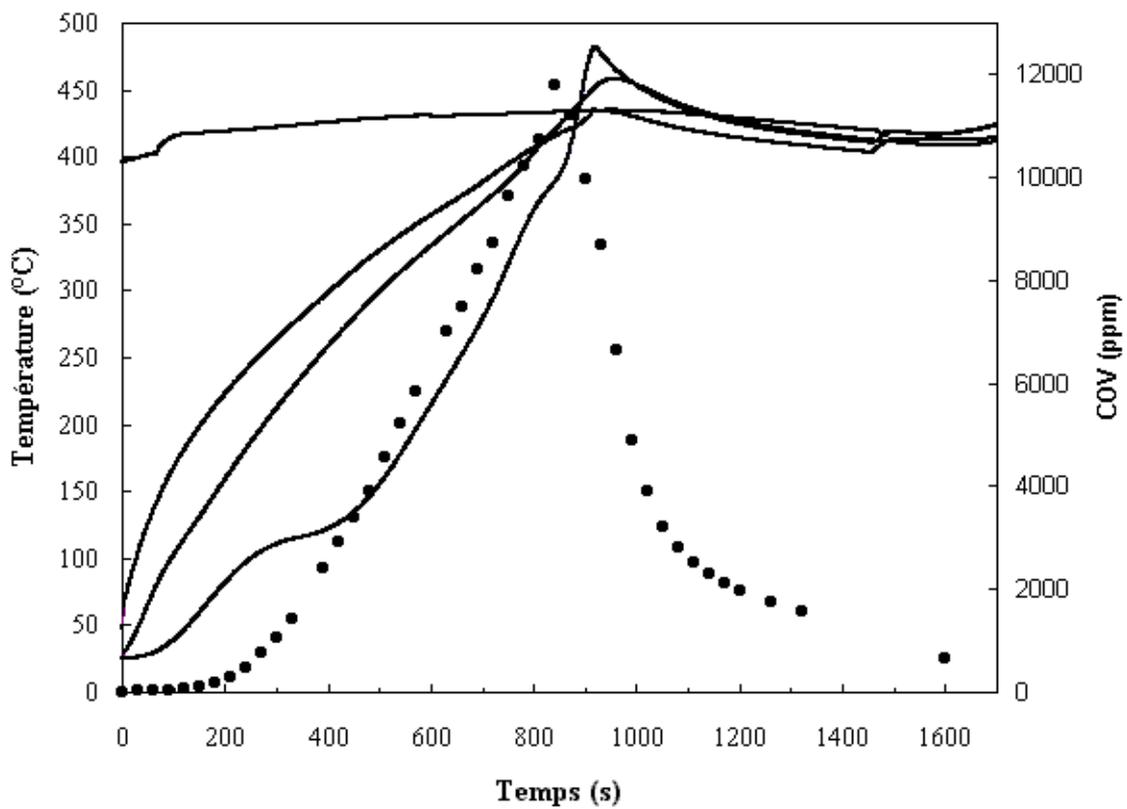


Figure 9. Profil de température et analyse COV d'un échantillon de hêtre de 3 cm de diamètre pyrolysé à 420 °C

Quel que soit le rayon du cylindre, les mêmes phénomènes thermiques sont observés. On remarque cependant que plus le diamètre de l'échantillon est faible plus la différence de température relevée entre la surface et le cœur de l'échantillon est faible. En d'autres termes, le différentiel de température entre le cœur et la surface est d'autant plus faible que le diamètre de l'échantillon est faible.

Cette observation est relativement logique conformément aux observations visuelles décrites au paragraphe précédent.

Pour l'échantillon de 3 cm de diamètre, les phénomènes thermiques décrits précédemment apparaissent distinctement sur la courbe relative à la température au cœur de l'échantillon. Le phénomène d'évaporation de l'eau suivi du processus endothermique caractéristique de la décomposition de la cellulose et celui exothermique de la lignine sont parfaitement visibles. En outre, on remarque que quel que soit le diamètre de l'échantillon, le maximum de concentration des COV coïncide toujours avec le phénomène endothermique de la cellulose, c'est-à-dire à une température voisine de 360°C.

L'analyse comparative des informations fournies par les différents thermocouples montre que le profil relatif à la température du cœur de l'échantillon est riche en information.

La superposition de ces courbes montre que les phénomènes thermiques décrits interviennent logiquement à la même température quel que soit le diamètre de l'échantillon (figure 10).

Suivant le diamètre de l'échantillon, les températures mesurées ont été multipliées par un coefficient afin de simuler une température du four égale à 400°C. En effet, la température du four varie de 400 à 430 °C selon le positionnement de l'échantillon et du thermocouple de régulation dans le four.

La température croît plus rapidement avec les échantillons de faible diamètre, aussi est-il difficile de distinguer avec précision les processus thermiques intervenant lors de la pyrolyse de l'échantillon de 1,5 cm de diamètre.

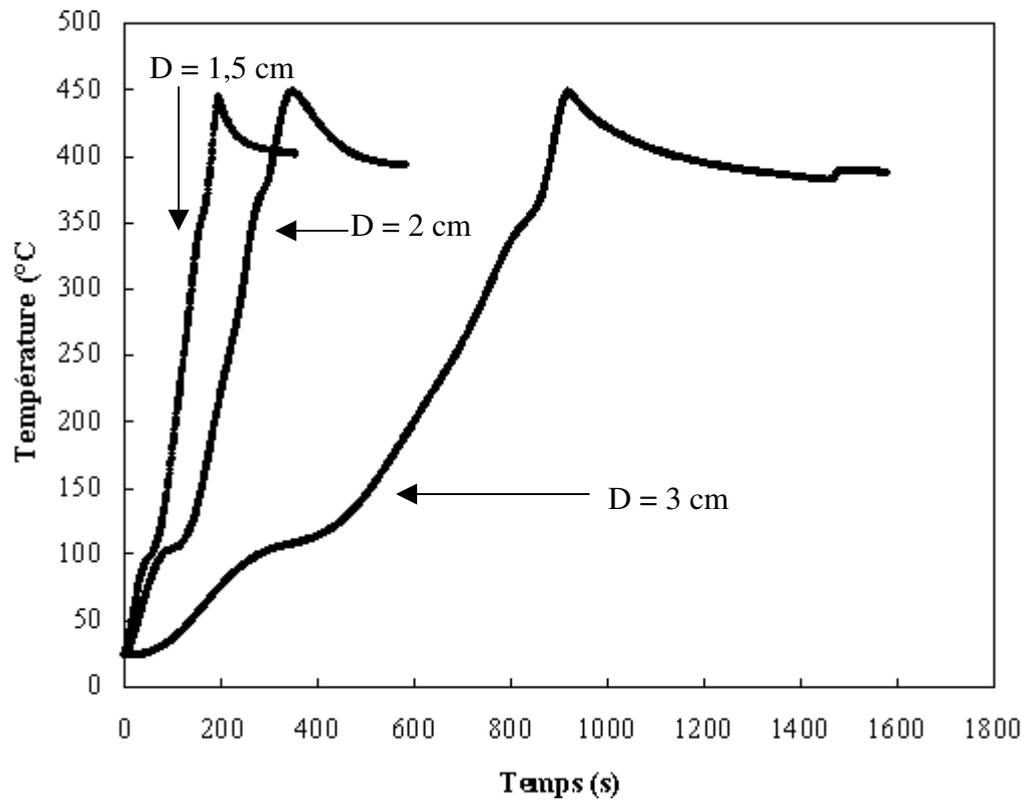


Figure 10. Température au centre des échantillons de 1,5 cm, 2 cm et 3 cm de diamètre

L'évaporation de l'eau vers 100 °C et la réaction endothermique de la cellulose vers 360 °C se produisent toujours à la même température quel que soit le rayon de l'échantillon. Le maximum de température (450 °C) est également le même pour une température de consigne du four de 400 °C.

### 1.2.2.3 INFLUENCE DE LA TEMPERATURE DU FOUR SUR LE PROFIL DE TEMPERATURE

L'influence de la température du four sur le profil de température a été évaluée avec des échantillons de hêtre de 3 cm de diamètre pyrolysés à 400 et 500 °C. Les profils de température obtenus sont présentés sur les figures 11 et 12 respectivement.

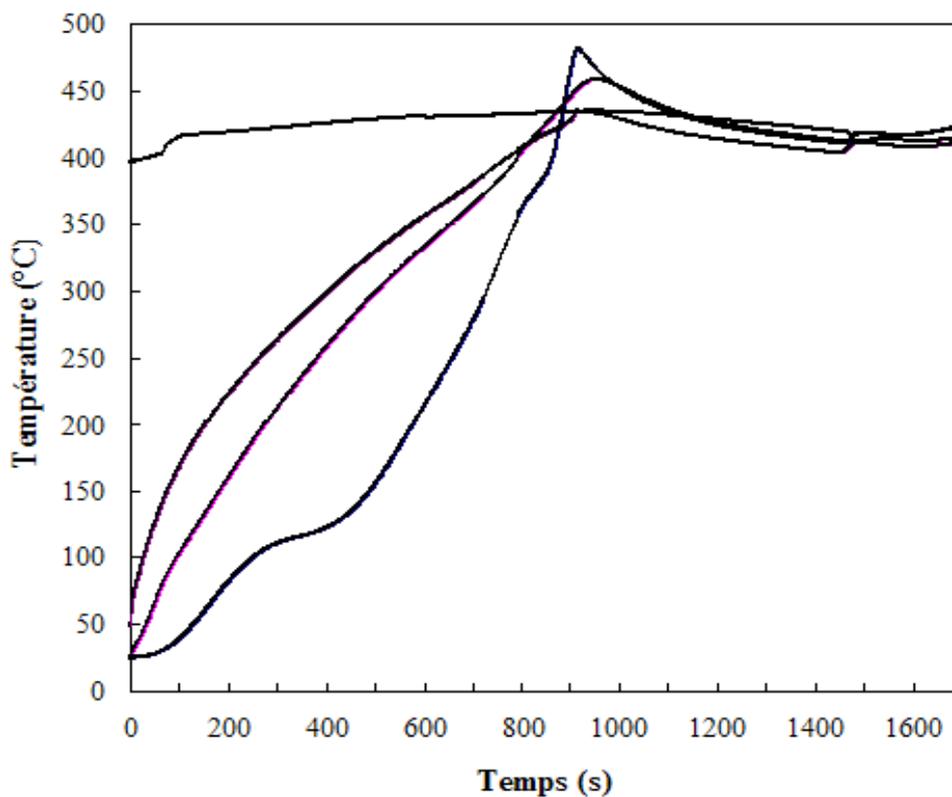


Figure 11. Profil de température d'un échantillon de hêtre de 3 cm de diamètre pyrolysé à 400 °C.

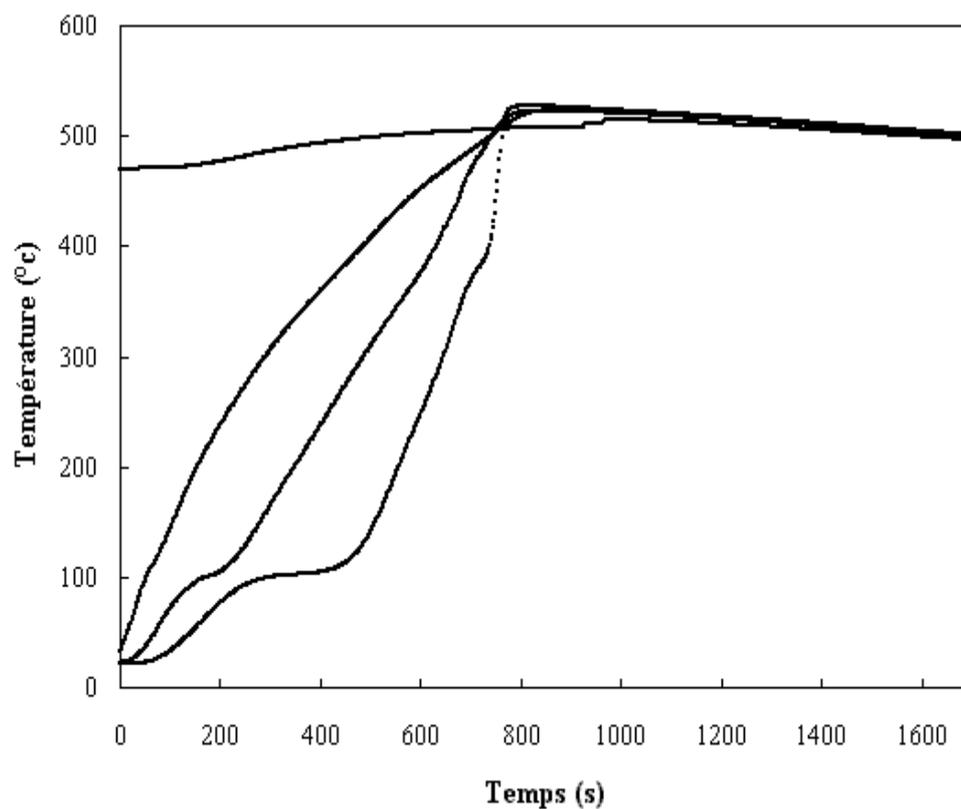


Figure 12. Profil de température d'un échantillon de hêtre de 3 cm de diamètre pyrolysé à 500 °C.

Quelle que soit la température de consigne du four (400 ou 500°C), les phénomènes thermiques précédemment identifiés sont observés. Cependant, le phénomène exothermique caractéristique de la décomposition de la lignine est observé uniquement pour l'échantillon pyrolysé à 400 °C. Il n'est pas ou peu observable lorsque la température de pyrolyse est fixée à 500 °C. Ceci est probablement dû au fait que le flux de chaleur fourni par le four est supérieur à celui du processus exothermique.

Dans ces conditions, l'étude systématique de la pyrolyse de matériau naturel tel que le bois (en l'occurrence le hêtre) requiert des températures de pyrolyse relativement basses, de l'ordre de 400 °C, afin de distinguer les phénomènes thermiques et de les relier aux transformations des différents constituants du bois.

A ce point de l'exposé, on peut s'interroger sur l'influence de la nature de l'échantillon (donc de la proportion des différents constituants) sur le profil de température.

Pour illustrer ces propos, des expériences avec des échantillons naturels d'essence différentes ont été réalisées.

#### **1.2.2.4 INFLUENCE DE L'ESSENCE DE BOIS SUR LE PROFIL DE TEMPERATURE**

Des échantillons de hêtre et de chêne de 3 cm de diamètre ont été pyrolysés à 400 °C. Les profils de température obtenus avec ces deux types de bois sont rassemblés sur la figure 13.

Seules les températures au centre des échantillons sont représentées puisqu'elles fournissent plus d'informations.

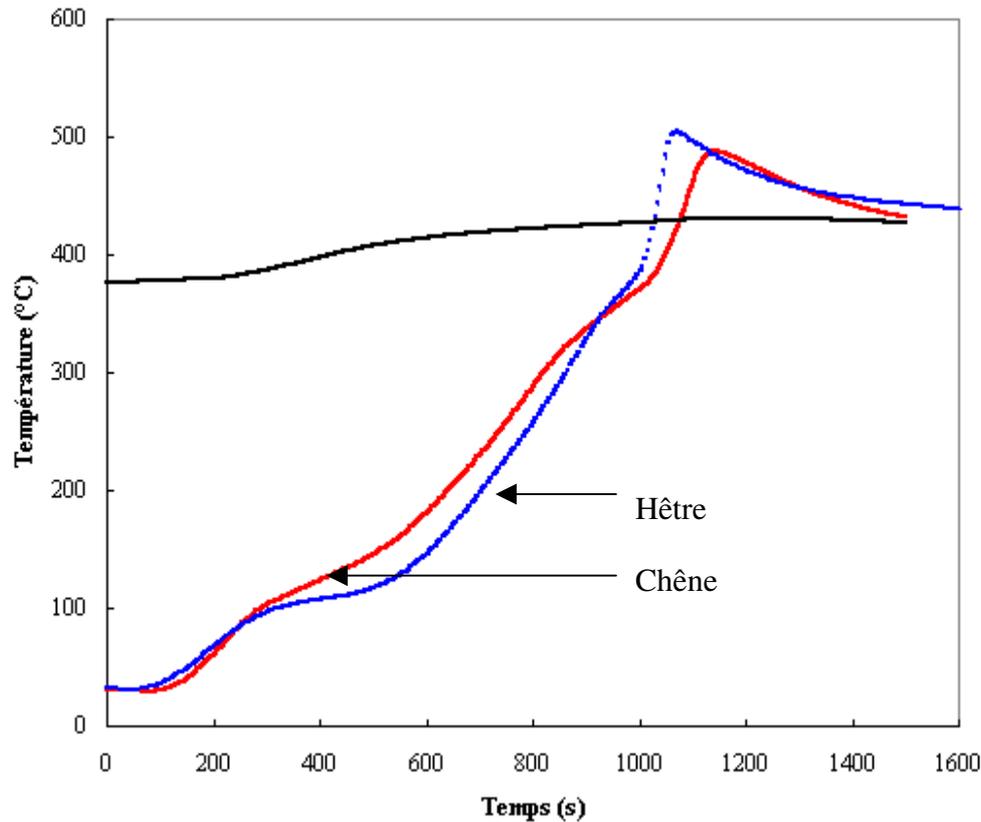


Figure 13. Comparaison des températures au centre d'un échantillon de chêne (courbe rouge) et de hêtre (courbe bleue) pyrolysés à 400°C

Les profils de température des thermocouples disposés au centre en fonction du temps sont similaires.

On remarque cependant quelques différences :

- Le phénomène d'évaporation de l'eau (au voisinage de 100°C) semble plus prononcé avec le hêtre.
- Le processus de décomposition endothermique de la cellulose se réalise sur une plus longue durée dans le cas du chêne (300 secondes) que dans le cas du hêtre (100 secondes)
- La température du cœur de l'échantillon du hêtre diverge fortement de la température de consigne.

Ces différences peuvent s'expliquer par le fait que les proportions en cellulose et lignine ne sont pas identiques pour ces deux essences de bois. De même, après analyse de la proportion d'eau dans le hêtre et le chêne par séchage à 105 °C, une légère différence est notée pour les

deux essences de bois ( de l'ordre de 5% en masse plus élevée pour le hêtre que pour le chêne). Enfin, la masse volumique apparente n'étant pas identique ( $610 \text{ kg/m}^3$  pour le chêne et  $630 \text{ kg/m}^3$  pour le hêtre) celle-ci influence également légèrement ces profils de température. L'importance des phénomènes thermiques lors de la pyrolyse de ces essences de bois varie donc selon la teneur des constituants de chaque essence de bois, comme on pouvait s'y attendre.

### 1.3 MODELE MATHEMATIQUE DE LA PYROLYSE

Les principaux modèles décrivant le phénomène de pyrolyse d'échantillons massifs de bois utilisent dans leur bilan de chaleur un terme global représentant la réaction de pyrolyse, souvent supposée de nature endothermique. A notre connaissance, aucune étude visant à prédire le profil thermique d'un échantillon de bois lors de sa pyrolyse n'a été publiée. Cet état de fait réside dans la difficulté à évaluer la proportion de chaque constituant, mais aussi dans la difficulté d'obtenir des données cinétiques relatives aux réactions intervenant dans le processus de pyrolyse.

Le modèle élaboré dans le cadre de ce travail a pour objectif de représenter le profil de température lors de la pyrolyse en utilisant les phénomènes thermiques et les cinétiques de réactions de chaque constituant présent dans le bois. Ce modèle permet également de représenter la conversion de la réaction.

Dans un premier temps, les différentes équations relatives aux bilans de matière, de chaleur ainsi que les conditions aux limites sont présentées. Les grandeurs thermodynamiques et les valeurs utilisées dans ce modèle sont ensuite explicitées. Enfin, dans un dernier paragraphe, la validité du modèle est évaluée par comparaison avec des résultats expérimentaux.

#### 1.3.1 BILAN DE MATIERE ET DE CHALEUR

Le processus de pyrolyse de cylindres de bois met en jeu des phénomènes physico-chimiques très complexes qu'il est difficile de modéliser. Ainsi, plusieurs hypothèses simplificatrices vont être proposées.

Les bilans de matière et de chaleur ont été écrits sur la base des hypothèses suivantes :

- La longueur du cylindre de bois est considérée infinie
- Le rayon de l'échantillon ne varie pas au cours de la transformation
- Le transfert thermique par diffusion axiale est négligé devant le transfert thermique par diffusion radiale
- Le transfert convectif dû aux produits volatils de décomposition est négligé
- Les réactions secondaires des gaz de pyrolyse ne sont pas prises en compte

On retrouve la plupart des hypothèses communément posées dans les études antérieures qui sont rappelées dans la partie bibliographique de ce chapitre. Le bilan thermique écrit en coordonnées cylindriques donne l'équation 8 suivante :

#### Équation 8

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \alpha \frac{\partial T}{\partial r} \right) - \left( \frac{L_{vap}}{\rho C_p} \frac{\partial C_w}{\partial t} + \frac{\Delta_r H_{cel}}{\rho C_p} \frac{\partial C_{cel}}{\partial t} + \frac{\Delta_r H_{lig}}{\rho C_p} \frac{\partial C_{lig}}{\partial t} \right)$$

avec

$$\alpha = \frac{\lambda}{\rho C_p}$$

Les différents symboles utilisés sont explicités dans le tableau 4.

**Tableau 4. Symboles et définitions**

$\lambda$	Conductivité thermique (W/mK)
$\rho$	Masse volumique (kg/m <sup>3</sup> )
$C_p$	Chaleur spécifique (kJ/kg.K)
$\alpha$	Diffusivité thermique (m <sup>2</sup> /s)
$L_{vap}$	Enthalpie d'évaporation de l'eau (kJ/kg)
$\Delta_r H_{cel}$	Enthalpie de réaction de la cellulose (kJ/kg)
$\Delta_r H_{lig}$	Enthalpie de réaction de la lignine (kJ/kg)
$C_w$	Concentration de l'eau dans le bois (kg/m <sup>3</sup> de bois)

---

$C_{cel}$	Concentration de la cellulose dans le bois ( $\text{kg/m}^3$ de bois)
$C_{lig}$	Concentration de la lignine dans le bois ( $\text{kg/m}^3$ de bois)

---

Le terme  $\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r\alpha \frac{\partial T}{\partial r})$  traduit le transfert thermique par diffusion radiale dans l'échantillon.

Les termes  $\frac{L_{vap}}{\rho C_p} \frac{\partial C_w}{\partial t}$ ,  $\frac{\Delta_r H_{cel}}{\rho C_p} \frac{\partial C_{cel}}{\partial t}$  et  $\frac{\Delta_r H_{lig}}{\rho C_p} \frac{\partial C_{lig}}{\partial t}$  traduisent respectivement les contributions enthalpiques des réactions d'évaporation de l'eau, de décomposition de la cellulose et de décomposition de la lignine.

La contribution de l'hémicellulose n'a pas été prise en compte car la valeur de son enthalpie de réaction est très faible par rapport aux autres constituants du bois.

Les bilans de matière sur l'eau, la cellulose et la lignine ont donné les équations 9,10 et 11 suivantes :

- Bilan sur l'eau :

**Équation 9**

$$\frac{\partial C_w}{\partial t} = -k_{vap} C_w = -A_{vap} \exp\left(-\frac{E_{vap}}{RT}\right) C_w = -A_{vap} \exp\left(-\frac{T_{vap}}{T}\right) C_w$$

$A_{vap}$  et  $T_{vap}$  représentant le facteur de fréquence et la température d'activation de la réaction d'évaporation.

Comme on peut observer sur l'équation 2, l'ordre de la réaction choisi par rapport à l'eau est de 1. En effet, on peut modifier ce paramètre expérimentalement contrairement à la teneur en cellulose, hémicellulose et lignine dans le bois.

- Bilan sur la cellulose

**Équation 10**

$$\frac{\partial C_{cel}}{\partial t} = -k_{cel} = -A_{cel} \exp\left(-\frac{E_{cel}}{RT}\right) = -A_{cel} \exp\left(-\frac{T_{cel}}{T}\right)$$

$A_{cel}$  et  $T_{cel}$  représentant le facteur de fréquence et la température d'activation de la réaction de décomposition de la cellulose.

L'ordre choisi est ici de 0 car la teneur en cellulose est inhérente au bois employé.

- Bilan sur la lignine

**Équation 11**

$$\frac{\partial C_{lig}}{\partial t} = -k_{lig} = -A_{lig} \exp\left(-\frac{E_{lig}}{RT}\right) = -A_{lig} \exp\left(-\frac{T_{lig}}{T}\right)$$

$A_{lig}$  et  $T_{lig}$  représentant le facteur de fréquence et la température d'activation de la réaction de décomposition de la lignine.

Pour les même raisons que pour la cellulose, l'ordre de la réaction est de 0.

Dans le programme de modélisation, les équations 8 à 11 ont été écrites sous forme adimensionnelle afin de faire apparaître de nouvelles grandeurs facilitant l'écriture du modèle.

En posant notamment :

$$\theta = \frac{T}{T_f} \quad x = \frac{r}{R} \quad w = \frac{C_w}{C_{w0}} \quad c = \frac{C_{cel}}{C_{cel0}} \quad l = \frac{C_{lig}}{C_{lig0}}$$

Avec  $T_f$  la température finale de l'échantillon,  $R$  le rayon de l'échantillon et  $C_{w0}$ ,  $C_{cel0}$  et  $C_{lig0}$  les concentrations initiales en eau, cellulose et lignine de l'échantillon.

Les équations 8 à 11 décrivant les bilans thermique et de matière donnent alors sous forme adimensionnelle les équations 12 à 15 suivantes :

- Bilan thermique sous forme adimensionnelle

**Équation 12**

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = \frac{1}{x} \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\alpha}{R^2} \frac{\partial \theta}{\partial x} \right) - \frac{J_{vap}}{T_f} \frac{\partial w}{\partial t} - \frac{J_{cel}}{T_f} \frac{\partial c}{\partial t} + \frac{J_{lig}}{T_f} \frac{\partial l}{\partial t}$$

Avec  $J_i = \frac{|A_r H_i| \cdot C_{i0}}{\rho C_p}$ , la température d'élévation adiabatique de la réaction du composé i.

- Bilan sur l'eau sous forme adimensionnelle

Équation 13

$$\frac{\partial w}{\partial t} = -A_{vap} \exp\left(-\frac{T_{vap}}{T_{evap}}\right) \exp\left(-\frac{T_{vap}}{T_f}\right) \left(\frac{1}{\theta} - \frac{1}{\theta_{evap}}\right) w$$

avec  $\theta_{evap} = \frac{T_{evap}}{T_f}$  ou  $T_{evap}$  représente la température d'évaporation.

De plus, en posant :

$$t_{evap} = \frac{1}{A_{vap} \exp\left(-\frac{T_{vap}}{T_{evap}}\right)}$$

l'équation 13 devient :

$$\frac{\partial w}{\partial t} = -\frac{1}{t_{evap}} \exp\left(-\frac{T_{vap}}{T_f}\right) \left(\frac{1}{\theta} - \frac{1}{\theta_{evap}}\right) w$$

- Bilan sur la cellulose sous forme adimensionnelle

De manière similaire au bilan sur l'eau, en posant  $\theta_{cel} = \frac{T_{rcel}}{T_f}$  et

$$t_{rcel} = \frac{1}{A_{cel} \exp\left(-\frac{T_{rcel}}{T_{rcel}}\right)},$$

l'équation 10 devient après réarrangement :

Équation 14

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\frac{1}{t_{r_{cel}}} \exp\left(-\frac{T_{cel}}{T_f}\right) \left(\frac{1}{\theta} - \frac{1}{\theta_{cel}}\right)$$

- Bilan sur la lignine sous forme adimensionnelle

Par la même démarche, en posant  $\theta_{lig} = \frac{T_{r_{lig}}}{T_f}$  et  $t_{r_{lig}} = \frac{1}{A_{lig} \exp\left(-\frac{T_{lig}}{T_{r_{lig}}}\right)}$ , l'équation 11

donne après réarrangement :

Équation 15

$$\frac{\partial l}{\partial t} = -\frac{1}{t_{r_{lig}}} \exp\left(-\frac{T_{lig}}{T_f}\right) \left(\frac{1}{\theta} - \frac{1}{\theta_{lig}}\right)$$

Mises sous forme adimensionnelle, les équations 12 à 15 font apparaître plusieurs grandeurs qu'il est nécessaire de calculer ou d'estimer notamment :

- Les températures d'élévation adiabatique  $J_i$
- Les températures d'activation  $T_{lig}$ ,  $T_{cel}$  et  $T_{vap}$
- Les temps caractéristiques de réaction  $t_{r_{lig}}$ ,  $t_{r_{cel}}$  et  $t_{evap}$
- La diffusivité thermique  $\alpha$

En plus des bilans de chaleur et de matière, il est nécessaire pour modéliser le processus de pyrolyse d'introduire des conditions aux limites du problème.

### 1.3.2 CONDITIONS AUX LIMITES

De part la symétrie au centre de l'échantillon cylindrique, la condition au centre donne :

$$\left(\frac{\partial T}{\partial r}\right)_{r=0} = 0$$

A la surface de l'échantillon, le cylindre de bois subit d'une part un transfert convectif et un transfert radiatif ce qui donne :

$$\lambda \left( \frac{\partial T}{\partial r} \right)_{r=R} = h(T_f - T) + \sigma \varepsilon (T_f^4 - T^4)$$

avec  $T_f$  la température du four,  $\sigma$  la constante de Stefan-Boltzmann et  $\varepsilon$  l'émissivité du bois.

Sous forme adimensionnelle, les deux équations précédentes deviennent :

**Équation 16**

$$\left( \frac{\partial \theta}{\partial x} \right)_{x=0} = 0$$

**Équation 17**

$$\left( \frac{\partial \theta}{\partial x} \right)_{x=l} = Bit(T_f - T)$$

où  $Bit$  représente le nombre de Biot<sup>2</sup> :

$$Bit(T) = \frac{h(T)R}{\lambda}$$

On remarque que le nombre de Biot évolue suivant la progression de la réaction.

Les conditions initiales donnent pour  $t=0$ , quel que soit  $r$ ,  $T=T_0$  avec  $T_0$  la température ambiante.

### 1.3.3 VALEURS DES DIFFERENTS PARAMETRES DU MODELE

Les différentes grandeurs introduites dans les bilans de chaleur et de matière ainsi que dans les équations décrivant les conditions aux limites sont rassemblées dans le tableau 5.

---

<sup>2</sup> Le nombre de Biot est couramment utilisé dans les calculs de transfert de chaleur en régime transitoire. Il permet notamment de comparer la diffusion de la chaleur à l'intérieur de l'échantillon par rapport à la convection de la chaleur à sa surface

Tableau 5. Valeurs des différents paramètres utilisés dans le modèle

Paramètres	Valeurs	Références
$\lambda^3$	0,2 (W/mK)	Raznjevic. [17]
$\rho$	700 (kg/m <sup>3</sup> )	Mesuré
$C_p$	1,37.T+1350 (J/kgK)	Estimé
$T_f$	673 K	Mesuré
$h$	5,69 +0.0098.T <sub>f</sub> (W/m <sup>2</sup> K)	Alves et al. [3]
$\varepsilon$	0,85	Ragland et al.[18]
$T_0$	293 K	Mesuré
$T_{evap}$	373 K	
$T_{rcel}$	603 K	Mesuré (Chapitre 1)
$T_{rlig}$	693 K	Mesuré (Chapitre 1)
$A_{vap}$	2,2.10 <sup>8</sup> s <sup>-1</sup>	Estimé
$A_{cel}$	1,8.10 <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>	Estimé
$A_{lig}$	3,6.10 <sup>6</sup> s <sup>-1</sup>	Estimé
$E_{vap}$	83 kJ	Estimé
$E_{cel}$	50 kJ	Estimé
$E_{lig}$	108 kJ	Estimé
$C_w$	70 kg/m <sup>3</sup> bois	Mesuré
$C_{cel}$	450 kg/ m <sup>3</sup> bois	Estimé
$C_{lig}$	250 kg/ m <sup>3</sup> bois	Estimé
$L_{vap}$	2250 kJ/kg	Raznjevic. [17]
$\Delta_r H_{cel}$	270 kJ/kg	Mesuré (Chapitre 1)
$\Delta_r H_{lig}$	-620 kJ/kg	Mesuré (Chapitre 1)
$J_{vap}$	120 K	Calculé
$J_{cel}$	87 K	Calculé
$J_{lig}$	97 K	Calculé

Ces grandeurs sont issues de la littérature, estimées par analyse des graphes obtenus dans la partie expérimentale précédente lorsque ces dernières sont inaccessibles ou encore mesurées selon les cas.

<sup>3</sup> Sur l'intervalle de température considérée, la conductivité thermique variant très légèrement, celle-ci a été fixée sous forme de constante

### 1.3.4 RESOLUTION NUMERIQUE ET EXEMPLE DE RESULTAT

La résolution numérique des différentes équations différentielles du modèle a été effectuée grâce au logiciel Matlab<sup>®</sup>. Ce type de résolution est basée sur les travaux de Skeel et al. [19] qui permettent d'effectuer une discrétisation spatiale des équations différentielles qui sont ensuite intégrées afin d'obtenir des solutions à différents temps. L'utilisateur peut choisir à l'exécution du programme le rayon de l'échantillon et la température du four. Ces paramètres ont été choisis en fonction des conditions expérimentales utilisées sur les différents échantillons cylindriques de hêtre pyrolysés.

Après résolution du système d'équations par le logiciel Matlab<sup>®</sup>, on obtient par exemple le profil de température de la figure 14 pour un échantillon cylindrique de hêtre de 3 cm de diamètre chauffé à 415°C.

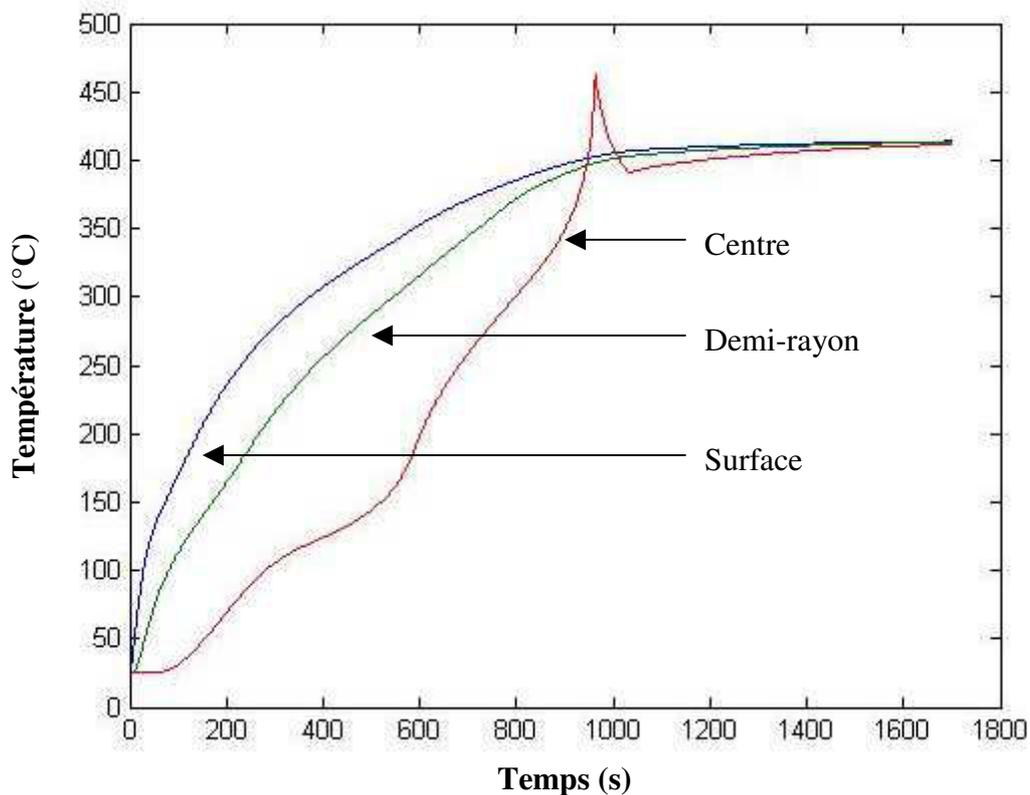


Figure 14. Simulation du profil de température d'un échantillon cylindrique de hêtre de 3 cm de diamètre chauffé à 415°C

L'allure générale du profil de température en fonction du temps est similaire à celle obtenue expérimentalement. Par ailleurs, les phénomènes thermiques discutés précédemment semblent correctement représentés.

L'évaporation de l'eau se traduit sous la forme d'un palier vers 100°C.

Le phénomène endothermique de la cellulose provoque une légère inflexion de la température vers 330°C et enfin le phénomène exothermique de la lignine engendre un dépassement de la température du thermocouple situé au centre, au-delà de la température de consigne du four.

Le programme de modélisation effectue également un calcul de la conversion de la cellulose et de la lignine qui donne pour la simulation précédente, les courbes de conversion présentées sur les figures 15 et 16.

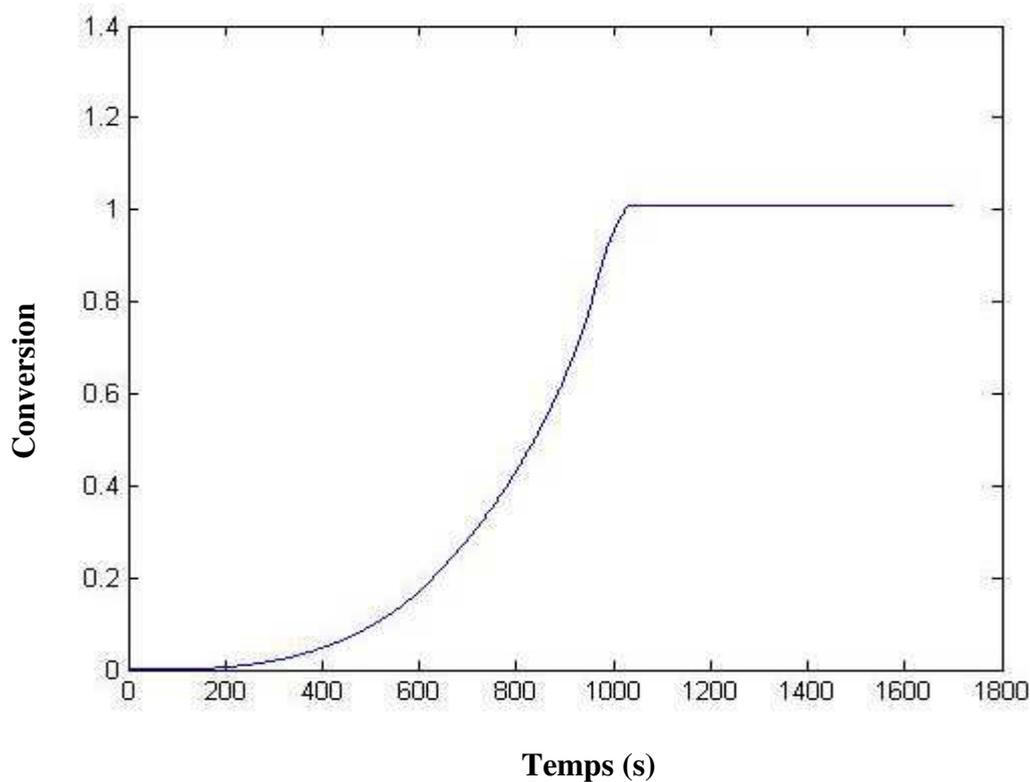
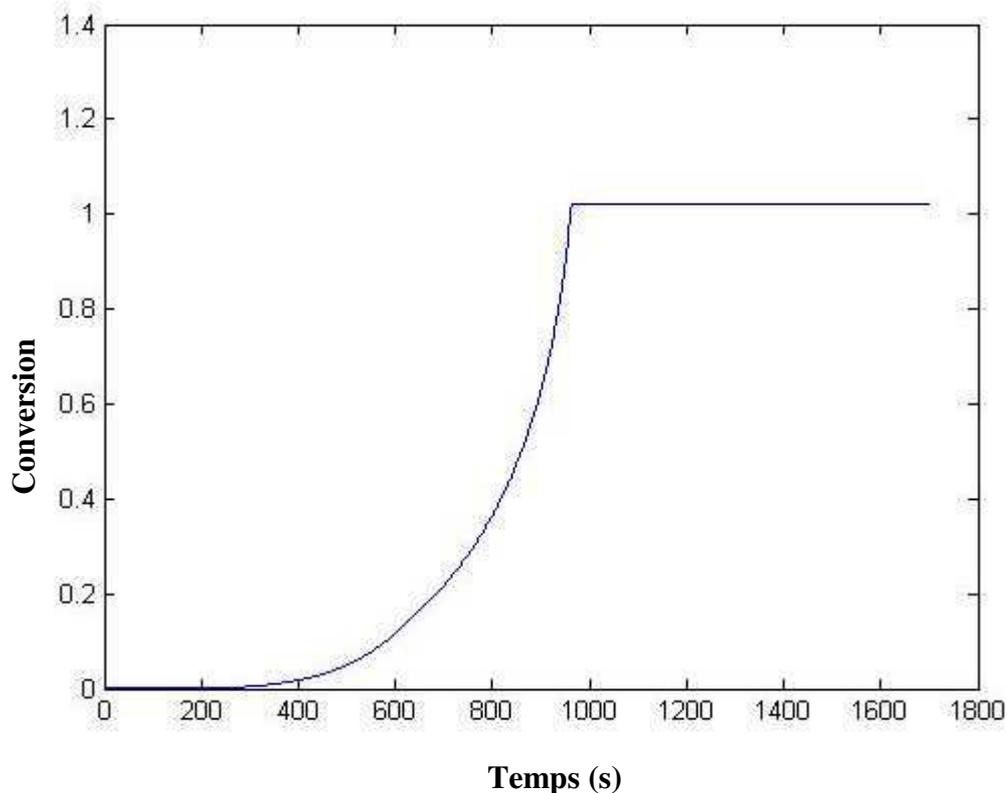


Figure 15. Simulation de la courbe de conversion de la cellulose d'un échantillon cylindrique de hêtre de 3 cm de diamètre chauffé à 415°C



**Figure 16. Simulation de la courbe de conversion de la lignine d'un échantillon cylindrique de hêtre de 3 cm de diamètre chauffé à 415°C**

Les courbes de conversion obtenues sont relativement identiques. La conversion de la lignine commence évidemment après celle de la cellulose. Lorsque la conversion de la cellulose atteint son maximum au voisinage de 1000 secondes, une légère inflexion est visible sur la courbe alors que pour la lignine, rien n'apparaît.

Cette courbe de conversion obtenue pour la lignine est caractéristique d'une réaction propice aux emballements thermiques car elle libère une quantité d'énergie dans un court intervalle de temps se traduisant par un pic étroit sur le profil de température de la figure 14.

Afin d'obtenir une courbe de conversion globale de la réaction, une pondération a été faite pour tenir compte des teneurs respectives en cellulose et lignine dans le hêtre. Celle-ci est de la forme suivante :

Équation 18

$$X = 0,64X_{cel} + 0,36X_{lig}$$

où  $X$  représente la conversion de la réaction globale et  $X_{cel}$  et  $X_{lig}$  les conversions respectives de la cellulose et de la lignine.

Ces valeurs découlent d'une estimation de 45% de cellulose en masse et de 25% de lignine en masse dans le hêtre. On obtient dans le cas de la simulation précédente, la courbe de conversion présentée figure 17.

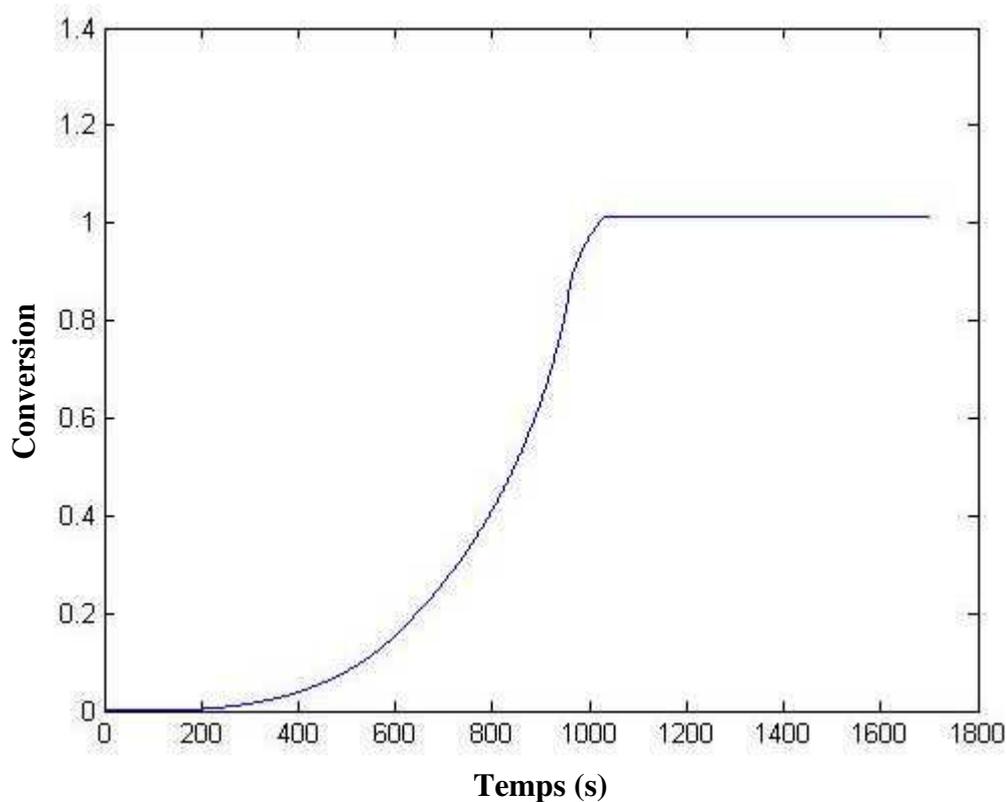


Figure 17. Simulation de la courbe de conversion d'un échantillon cylindrique de hêtre de 3 cm de diamètre chauffé à 415°C

Evaluons à présent la validité du modèle en comparant les résultats expérimentaux et ceux calculés.

## 1.4 COMPARAISON DES RESULTATS EXPERIMENTAUX AVEC LE MODELE

Sur les figures suivantes, les résultats expérimentaux des mesures de température avec des échantillons de diamètre 1,5 cm, 2 cm et 3 cm sont comparés aux résultats donnés par le modèle.

### 1.4.1 COMPARAISON DES PROFILS DE TEMPERATURE EXPERIMENTAUX ET THEORIQUES

Les profils de températures mesurés sont comparés aux résultats issus du modèle (figures 18, 19 et 20)

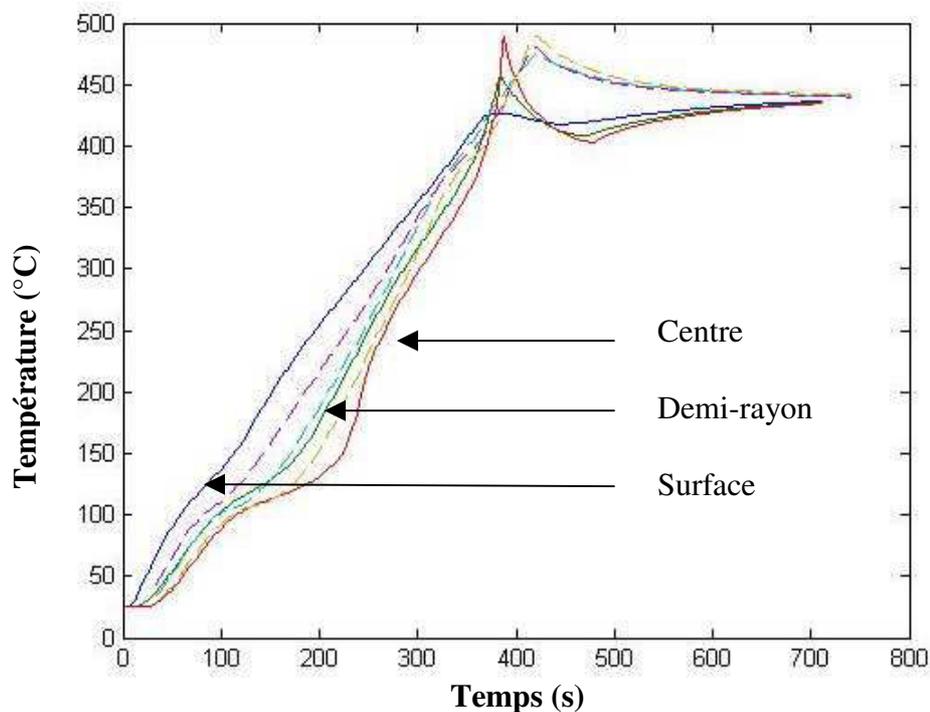


Figure 18. Comparaison du profil de température expérimental (en pointillé) et théorique (en trait plein) pour un échantillon cylindrique de hêtre de 1,5 cm de diamètre chauffé à 440°C.

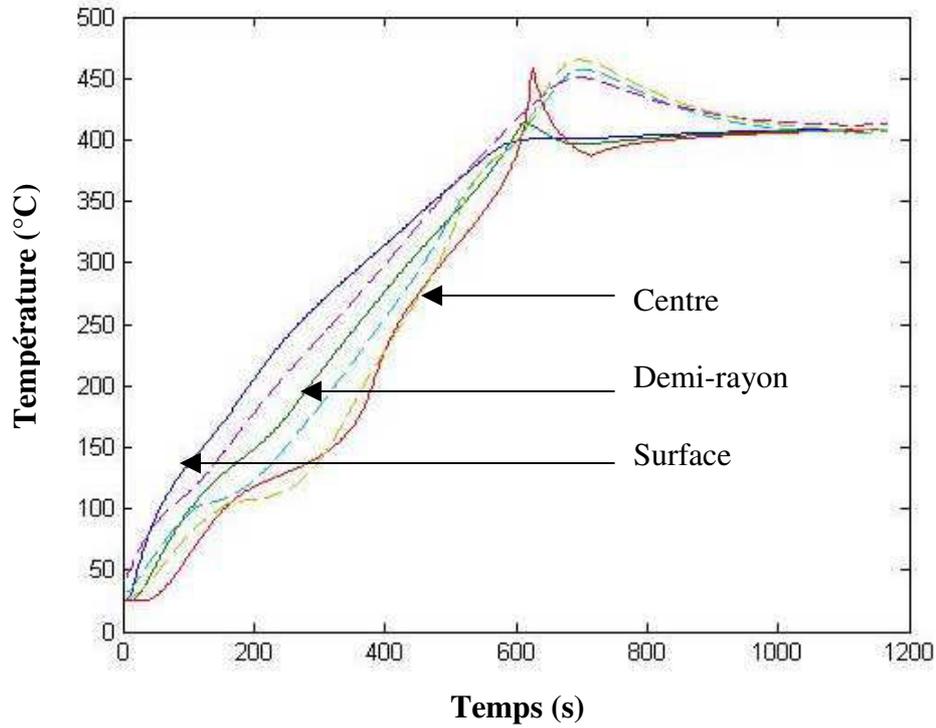


Figure 19. Comparaison du profil de température expérimental (en pointillé) et théorique (en trait plein) pour un échantillon cylindrique de hêtre de 2 cm de diamètre chauffé à 415°C.

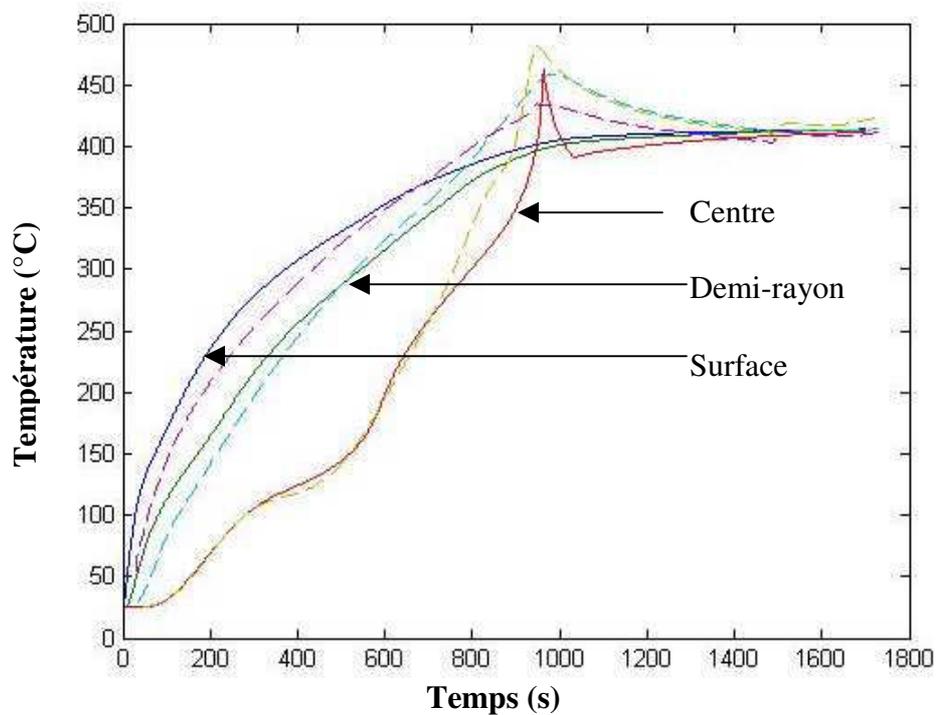


Figure 20. Comparaison du profil de température expérimental (en pointillé) et théorique (en trait plein) pour un échantillon cylindrique de hêtre de 3 cm de diamètre chauffé à 415°C.

L'examen de ces courbes montre une quasi superposition des courbes issues du modèle et de l'expérience, tout du moins pour la première partie de la pyrolyse, c'est à dire pour des temps inférieurs à 800 secondes.

On retrouve quelle que soit la section du cylindre utilisé les phénomènes thermiques décrits précédemment à savoir la déshydratation (vers 100°C), la décomposition de la cellulose puis celle de la lignine. Toutefois il apparaît que l'accord entre les résultats donnés par le modèle et l'expérience est meilleur pour l'échantillon de grand diamètre particulièrement pour la température au cœur de l'échantillon. En effet, on observe une quasi superposition des profils de température théorique et expérimentaux et ce tout au long du processus de pyrolyse (figure 20)

Par ailleurs, la décomposition de la lignine de type exothermique conduit dans tous les cas à une élévation de température au-delà de la température de consigne de 415 °C. L'exothermicité de cette décomposition est représentée par le modèle de manière similaire alors qu'elle se traduit différemment expérimentalement. En effet, dans ce dernier cas, la décomposition de la lignine s'étale sur une durée de temps plus importante pour les échantillons de grande section.

Malgré ces légères divergences par rapport aux résultats expérimentaux, on peut considérer que le modèle représente correctement l'expérience.

#### **1.4.2 COMPARAISON DES COURBES DE CONVERSION**

Les figures 21, 22 et 23 représentent la comparaison des courbes de conversion obtenues avec le modèle et l'expérience pour les mêmes rayons d'échantillon : 1,5 cm, 2 cm et 3 cm. La conversion théorique a été calculée grâce à l'équation 18.

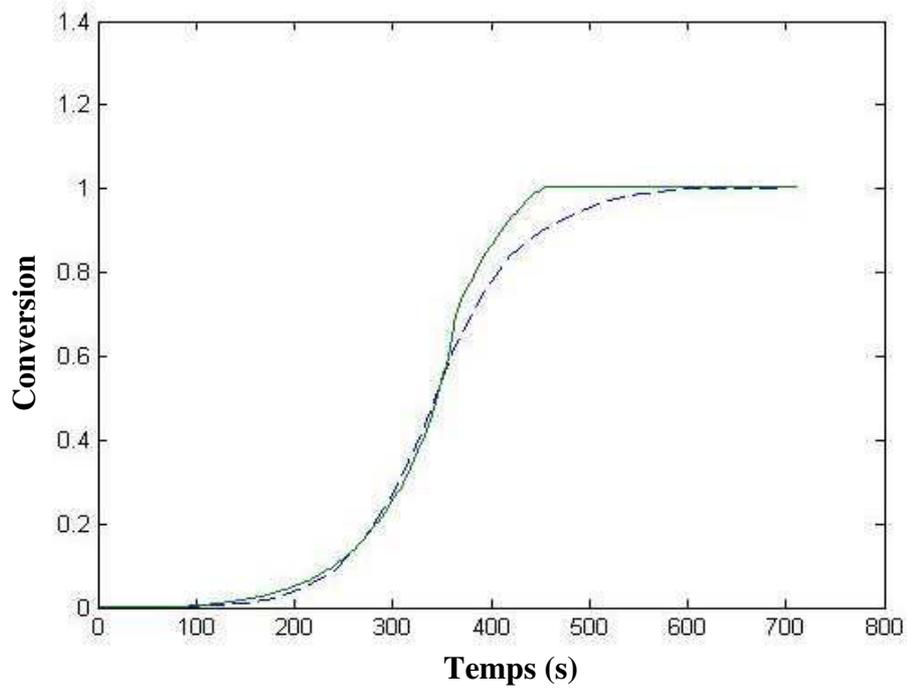


Figure 21. Comparaison des courbes de conversion expérimental (en pointillé) et théorique (en trait plein) pour un échantillon cylindre de hêtre de 1,5 cm de diamètre chauffé à 440°C.

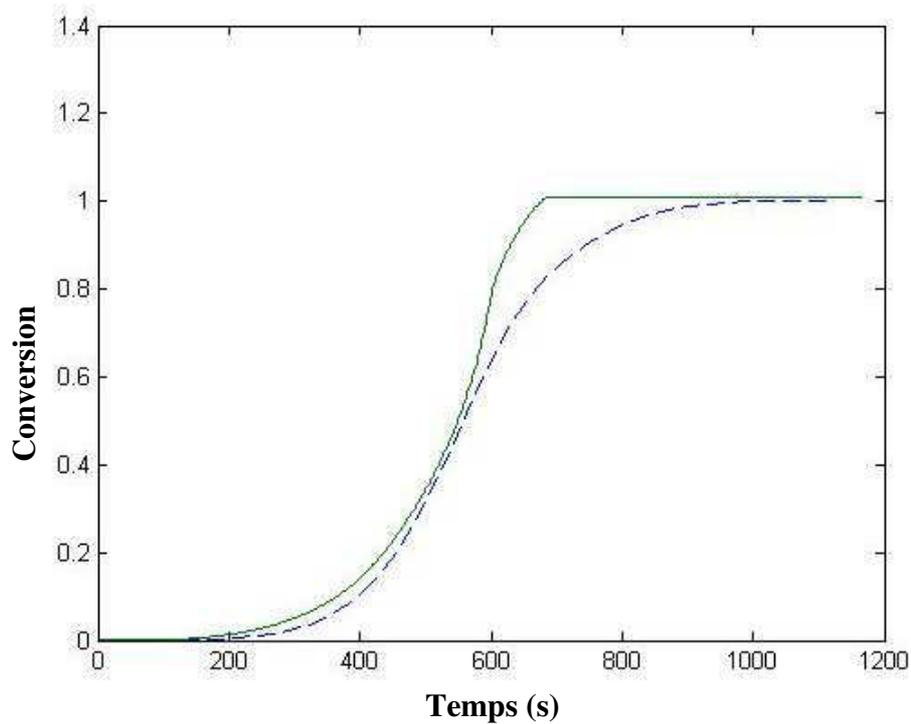
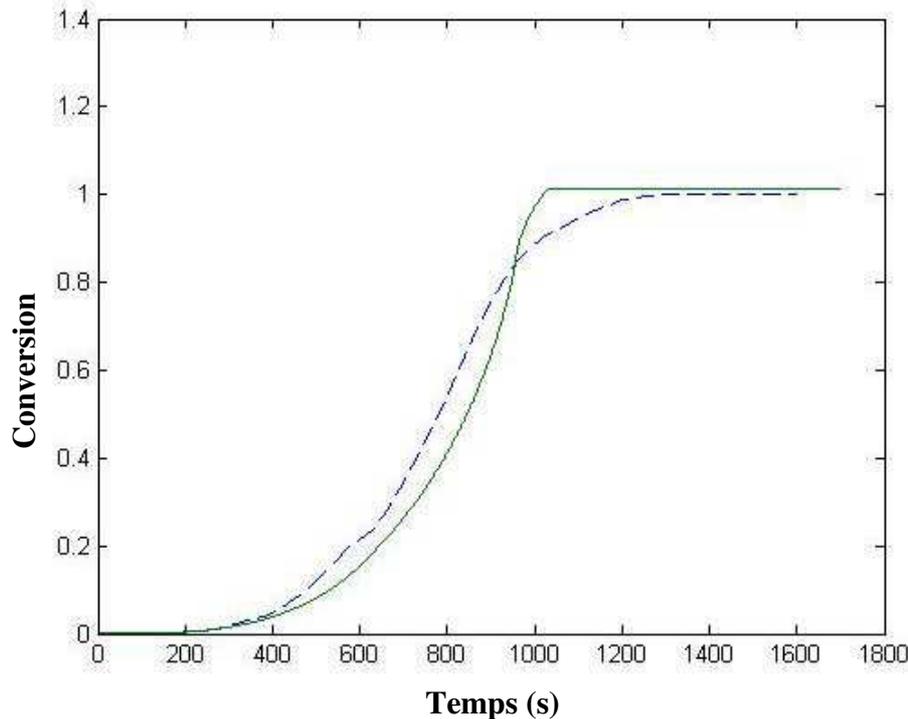


Figure 22. Comparaison des courbes de conversion expérimental (en pointillé) et théorique (en trait plein) pour un échantillon cylindre de hêtre de 2 cm de diamètre chauffé à 415°C.



**Figure 23.** Comparaison des courbes de conversion expérimental (en pointillé) et théorique (en trait plein) pour un échantillon cylindre de hêtre de 3 cm de diamètre chauffé à 415°C.

Comme précédemment, l'accord entre les résultats donnés par le modèle et l'expérience est satisfaisant. Les différences observées sont minimales pour des conversions inférieures à 50%. Dans ce domaine de conversion, l'accord semble meilleur pour l'échantillon de faible section (diamètre de 1,5 cm). Lorsque la conversion approche de 100%, la valeur donnée par le modèle est toujours supérieure à celle observée expérimentalement.

Comme il a été vu dans la partie expérimentale de ce chapitre, la conversion expérimentale est calculée à partir de la concentration en COV émis lors de la pyrolyse. Or, la présence de condensats dans le tuyau qui relie le four à l'analyseur où circulent les COV entraînent une concentration mesurée en COV non nulle même lorsque la pyrolyse est considérée comme achevée.

Ce retard modifie l'aspect de la courbe de conversion obtenue expérimentalement qui n'atteint pas 100% alors que la réaction de pyrolyse est déjà terminée.

## 1.5 RESUME ET CONCLUSIONS

Ce chapitre est consacré à la modélisation du processus de pyrolyse afin de notamment prédire le profil de température ainsi que la conversion de la réaction de pyrolyse d'un échantillon cylindrique de hêtre.

Une présentation des travaux issus de la littérature relatifs à la modélisation du processus de pyrolyse de matériaux naturels montre que ces études peuvent être classées suivant le type de schéma réactionnel choisi, à savoir des mécanismes réactionnels à une étape ou à plusieurs étapes. La plupart de ces études ne prennent pas en compte la composition des espèces de bois c'est à dire la proportion en cellulose, hémicellulose et lignine. On note également que les bilans thermiques envisagés ne sont pas basés sur la contribution énergétique de chacun de ces composants. C'est pourquoi le modèle élaboré dans le cadre de ce travail a eu pour objectif de représenter le profil de température d'un échantillon massif de bois lors de sa pyrolyse en utilisant les phénomènes thermiques et les cinétiques de réaction de chaque constituant présent dans le bois.

Après avoir posé certaines hypothèses sur le modèle, les bilans thermiques et les cinétiques de réaction de chaque constituant du bois ont été écrits. La résolution des équations différentielles par le logiciel Mathab<sup>®</sup> permet la représentation du profil de température au sein de l'échantillon en fonction du temps. La comparaison des résultats de cette modélisation avec les profils de température expérimentaux montrent un bon accord. La conversion de la réaction a également été modélisée par le modèle et a été comparée avec celle obtenue expérimentalement grâce à l'analyse des composés organiques volatils formés au cours de la pyrolyse. On remarque de nouveau un accord satisfaisant entre les résultats théoriques et expérimentaux.

Ce chapitre montre donc que la modélisation du profil de température et de la conversion de la réaction de pyrolyse d'un matériau naturel est tout à fait possible en se basant sur le comportement énergétique de chacun de ses constituants. On montre notamment que certains phénomènes thermiques intervenant lors de la pyrolyse de bois peuvent être expliquées par de simples principes de transfert thermique et non comme l'ont pu attribués certains auteurs à la convection des composés volatils formés au cours de la réaction.

- [1] Atreya A, Carpentier C. An investigation of the effects of sample orientation on ignition and flame spread. *Chemical and Physical Processes in Combustion* 1984;21:1-4.
- [2] Bamford CH, Crank J, Malan DH. The combustion of wood. I. *Proc. Cambridge Phil. Soc.* 1946;42:166-82.
- [3] Alves SS, Figueiredo JL. A model for pyrolysis of wet wood. *Chemical Engineering Science* 1989;44(12):2861-9.
- [4] Alves SS, Figueiredo JL. Kinetics of cellulose pyrolysis modeled by three consecutive first-order reactions. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 1989;17(1):37-46.
- [5] Di Blasi C, Russo G. Modeling of transport phenomena and kinetics of biomass pyrolysis. *Adv. Thermochem. Biomass Convers.*, [Ed. Rev. Pap. Int. Conf.], 3rd 1994;2:906-21.
- [6] Galgano A, Di Blasi C. Modeling Wood Degradation by the Unreacted-Core-Shrinking Approximation. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2003;42(10):2101-2111.
- [7] Galgano A, Di Blasi C. Modeling the propagation of drying and decomposition fronts in wood. *Combustion and Flame* 2004;139(1/2):16-27.
- [8] Gronli MG, Melaaen MC. Mathematical model for wood pyrolysis - Comparison of experimental measurements with model predictions. *Energy & Fuels* 2000;14(4):791-800.
- [9] Kung H-C, Kalelkar AS. Heat of reaction in wood pyrolysis. *Combustion and Flame* 1973;20(1):91-103.
- [10] Melaaen MC, Gronli MG. Modeling and simulation of moist wood drying and pyrolysis. *Developments in Thermochemical Biomass Conversion* 1997;1:132-146.
- [11] Panton RL, Rittmann JG. Analytical study of pyrolysis including effects of mass loss and competing reactions: *Dep. Mech. Aerosp. Eng., Oklahoma State Univ., Stillwater, OK, USA.*; 1969.

- [12] Roberts AF. Heat of reaction during the pyrolysis of wood. *Combustion and Flame* 1971;17(1):79-86.
- [13] Chan WCR, Kelbon M, Krieger BB. Modeling and experimental verification of physical and chemical processes during pyrolysis of a large biomass particle. *Fuel* 1985;64(11):1505-13.
- [14] Lee CK, Chaiken RF. Charring Pyrolysis of Wood in Fires by Laser Simulation. *Sixteenth Intern. Sump. on Combustion* 1976:1459-1470.
- [15] Di Blasi C, Branca C, Santoro A, Hernandez EG. Pyrolytic behavior and products of some wood varieties. *Combustion and Flame* 2001;124(1/2):165-177.
- [16] Di Blasi C, Gonzalez Hernandez E, Santoro A. Radiative pyrolysis of single moist wood particles. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2000;39(4):873-882.
- [17] Raznjevic K. *Handbook of Thermodynamic Tables and Charts*; 1976.
- [18] Ragland KW, Aerts DJ, Baker AJ. Properties of wood for combustion analysis. *Bioresource Technology* 1991;37(2):161-8.
- [19] Skeel RD, Berzins M. A Method for the Spatial Discretization of Parabolic Equations in One Space Variable. *Journal on Scientific and Statistical Computing* 1990;11:1-32.

# Chapitre III

Activation : Un exemple de valorisation  
d'un matériau pyrolysé

---

<i>I.</i>	<i>INTRODUCTION</i>
<i>II.</i>	<i>PARTIE EXPERIMENTALE</i>
<i>III.</i>	<i>RESUME ET CONCLUSIONS</i>

---

## Chapitre 3

# Activation : un exemple de valorisation d'un matériau pyrolysé

---

### 1.1 INTRODUCTION

Dans le précédent chapitre ont été présentées plusieurs études visant à élaborer un matériau carboné par pyrolyse et à modéliser ce processus. L'intérêt de ce type de produit réside principalement dans le fait qu'il contient essentiellement du carbone. Cet élément aux propriétés réductrices bien connues peut être utilisé dans de nombreuses industries métallurgiques. Il peut également être utilisé dans les procédés de fabrication de carburants de synthèse (procédé Fisher Tropsch).

Dans ces conditions, l'élaboration de matériaux carbonés pyrolysés constitue une fin en soi. Il existe cependant d'autres applications de ces produits carbonés, notamment comme adsorbants. L'élaboration de ce type de matériau aux multiples applications nécessite une phase de carbonisation suivie d'une étape d'activation. C'est du moins ce qui est généralement effectué dans le procédé d'activation physique par le dioxyde de carbone ou par la vapeur d'eau. Cette opération a pour objectif principal d'ouvrir la porosité.

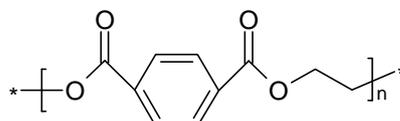
L'obtention de charbons actifs peut néanmoins être réalisée selon un procédé en une seule étape, par ajout au matériau avant pyrolyse de substances chimiques comme  $ZnCl_2$  [1-9],  $H_3PO_4$  [4, 7, 10-14] ou d'autres composés comme des carbonates de potassium [15-19]. La carbonisation conduit alors à la pyrolyse et à l'activation simultanément. De nombreuses études sont consacrées à l'étude du processus d'activation sur des matériaux carbonés d'origine différente que ce soit par voie physique ou chimique [1, 4-6, 8, 15-17, 20-40]

Ainsi, pour ce qui ressort de l'activation physique, des travaux illustrés dans le tableau 1 présentent notamment des mesures de surfaces spécifiques de matériaux pyrolysés et activés très diverses comme le polyéthylène téréphtalate, la cellulose, des déchets lignocellulosiques (bois) ou de bagasse (déchets de la fibre de canne à sucre).

**Tableau 1. Charbons actif produits par pyrolyse et activation physique**

Matière première	Température de pyrolyse (°C)	Température d'activation (°C)	Rendement en masse de charbon actif pendant l'activation (%)	Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)	Référence
Polyéthylène téréphtalate <sup>1</sup> (PET)	700	900	50	1190	Bota et al. [21]
Cellulose	700	900	50	760	Bota et al. [21]
Déchet de bois	700	800	62	760	Cao et al. [22]
Fibre de polymères	850	700	40	1100	Fuertes et al. [23]
Bagasse (déchet de la fibre de canne a sucre)	450	750	20	440	Juang et al. [25]
Bagasse	450	840	9	610	Juang et al. [25]

Ils montrent de grandes différences de surfaces selon les températures de pyrolyse et d'activation imposées. La surface spécifique de ces matériaux peut atteindre 1200 m<sup>2</sup>/g selon la variété et les conditions employées.



<sup>1</sup> Formule chimique du Polyéthylène téréphtalate :

D'une manière générale, l'analyse de ces travaux semble montrer que la surface spécifique est d'autant plus grande que la température d'activation est élevée. Cependant, il convient de conserver à l'esprit que cette augmentation de surface se fait au détriment du rendement massique en charbon, puisque l'oxydation est dans ces conditions plus sévère. Pour illustrer ces propos, on peut présenter les résultats obtenus avec la bagasse activée à 750°C et à 840°C et dont la surface spécifique est respectivement de 440 m<sup>2</sup>/g et 610 m<sup>2</sup>/g. Le rendement en charbon est dans ce cas très différent. Il est égal à 20% à basse température (750°C) et à 9% lorsque la température d'activation est de 840°C.

L'activation physique correspondant à une oxydation partielle du carbone, le paramètre température est comme nous venons de le voir important mais le temps d'activation constitue également un facteur bien évidemment pertinent. Il influe également sur le rendement en charbon et donc sur la surface spécifique (tableau 2).

**Tableau 2. Charbons actifs produits par pyrolyse et activation physique avec du dioxyde de carbone**

Matière première	Température de pyrolyse (°C)	Température d'activation (°C)	Rendement en masse en charbon actif pendant l'activation (%)	Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)	Référence
Pastille cellulose	800	900	14 (6h d'activation)	1100	Inomata et al. [24]
Pastille cellulose	800	900	10 (10h d'activation)	1800	Inomata et al. [24]

Pour un temps d'activation de 6 heures, un rendement en charbon actif de 14% est obtenu avec une surface spécifique de 1100 m<sup>2</sup>/g. Quand ce temps d'activation passe à 10 heures, le rendement en charbon actif est de l'ordre de 10 % tandis que la surface spécifique augmente pour atteindre la valeur de 1800 m<sup>2</sup>/g.

Enfin, comme facteur important on peut également citer la nature de l'atmosphère employée pour l'activation physique. Elle est généralement composée de vapeur d'eau ou de dioxyde de carbone ou même d'un mélange de dioxyde de carbone et de monoxyde de carbone permettant de contrôler la nature de la porosité en fonction du débit de monoxyde de carbone imposé [41].

La nature de l'oxydant influe sur le type de porosité du produit résultant. La vapeur d'eau favoriserait semble-t-il la formation de mésopores (diamètre des pores compris entre 2 et 50 nm) tandis que l'emploi de dioxyde de carbone conduirait à la formation exclusive de micropores (diamètre des pores inférieur à 2 nm).

De nombreuses études sont également consacrées à l'activation chimique. Le tableau 3 montre notamment des mesures de surfaces spécifiques de matériaux très diverses à partir d'agents actifs différents.

De même que pour l'activation physique, la surface spécifique augmente avec la température d'activation comme le montrent les expériences faites sur des déchets de liège par Carvalho et al. [15]. Cependant, le rendement en charbon actif diminue également lorsque la température d'activation augmente.

La nature de la matière première semble jouer aussi un rôle important. Les travaux d'Aygun et al. [1] faits sur différentes matières premières avec les mêmes conditions d'activation ont la même surface spécifique alors que les travaux de Hayashi et al. [16] montrent que la surface spécifique peut doubler en changeant le matériau initial et en gardant les mêmes conditions expérimentales.

**Tableau 3. Caractéristiques de charbons actifs obtenus par activation chimique**

Matière première	Agent actif	Température d'activation (°C)	Rendement en charbon actif (%)	Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)	Référence
Coquille d'amande	ZnCl <sub>2</sub>	800	33	736	Aygun et al. [1]
Coquille de noix	ZnCl <sub>2</sub>	800	37	793	Aygun et al. [1]
Déchet de liège	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	600	30	737	Carvalho et al. [15]
Déchet de liège	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	800	8	1279	Carvalho et al. [15]
Coquille d'amande	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	800	-	1050	Hayashi et al. [16]
Coquille de pistache	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	800	-	1800	Hayashi et al. [16]

L'influence de la température d'activation sur la surface spécifique est souvent mise en valeur ainsi que la possibilité de produire des charbons actifs à partir d'un grand nombre de matières carbonées. Il est cependant difficile de connaître l'influence de l'agent chimique utilisé sur les caractéristiques du charbon actif avec les données du tableau 3 car les conditions expérimentales sont toujours différentes.

Huidobro et al. [4] ont montré dans leurs travaux l'influence et la concentration de l'agent chimique lors de l'activation de rayonne. Après imprégnation de la rayonne avec divers agents actifs ( $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ) à différentes concentrations, celle-ci a été activée à  $825^\circ\text{C}$  et laissée à cette température pendant une heure. Leurs résultats montrent que le rendement en charbon augmente lorsque la concentration en agent actif utilisé augmente. Les agents chimiques contenant des composés chlorés ont tendance à développer la microporosité du charbon actif alors que  $\text{H}_3\text{PO}_4$  favorise la mésoporosité. Ce phénomène est encore plus marquant avec  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ . Les auteurs ne donnent pas de résultats concernant la surface spécifique des charbons actifs.

L'influence de la nature de l'espèce chimique ajoutée a été évaluée et relatée dans plusieurs articles [4, 17, 42].

Ainsi, à partir de cellulose à laquelle ont été ajoutés différents carbonates alcalins, ces échantillons après pyrolyse et activation chimique à  $850^\circ\text{C}$  présentent des surfaces spécifiques très différentes.

Le tableau 4 résume ces résultats.

**Tableau 4. Influence de l'agent chimique sur la surface spécifique [17]**

Agent chimique	Taille de l'ion (nm)	Surface spécifique ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
$\text{Li}_2\text{CO}_3$	Li : 0,120	600
$\text{Na}_2\text{CO}_3$	Na : 0,190	810
$\text{K}_2\text{CO}_3$	K : 0,266	1260
$\text{Rb}_2\text{CO}_3$	Rb : 0,296	1370
$\text{Cs}_2\text{CO}_3$	Cs : 0,338	1390

La surface des charbons actifs est donc directement liée à la taille du cation.

On voit bien, quel que soit le type d'activation envisagée, que les conditions opératoires influent sur la surface spécifique du produit final.

L'objet de ce chapitre est d'illustrer l'une des applications possibles des travaux d'élaboration des matériaux pyrolysés tels que ceux étudiés dans le premier chapitre.

Dans un premier temps, on peut raisonnablement envisager que les conditions de pyrolyse prédéterminent en partie la qualité en terme de surface spécifique du produit activé final.

Ainsi on se propose d'étudier les différents facteurs et leurs rôles sur la surface spécifique de ces mêmes produits activés physiquement.

## **1.2 PARTIE EXPERIMENTALE**

Dans cette partie, on se propose de déterminer dans quelle mesure les conditions de pyrolyse influent sur la surface spécifique du matériau activé par voie physique. Pour mener à bien cette étude, les conditions opératoires appliquées dans le processus d'activation sont les mêmes, à savoir un broyage du produit carbonisé avant activation ainsi que des températures et des temps d'activation identiques.

Toutes les activations ont été effectuées avec du dioxyde de carbone.

Les différents paramètres proposés dans le cadre de cette étude sont d'ordre physique comme la géométrie de l'échantillon avant pyrolyse ou la densité apparente de ce dernier ou bien relèvent des conditions opératoires lors de cette même étape comme la vitesse de pyrolyse.

Avant d'aborder les résultats proprement dits, il est souhaitable de présenter le protocole de mise en œuvre dans l'étape d'activation.

## 1.2.1 ETUDE DE L'ACTIVATION DE LA CELLULOSE

### 1.2.1.1 PREPARATION DES ECHANTILLONS

Après l'étape de pyrolyse, les échantillons de cellulose sont toujours sous forme de pastille. Les pastilles pyrolysées sont alors broyées et tamisées (entre  $\varnothing=1$  mm et  $\varnothing= 1,7$  mm) afin d'augmenter la surface d'échange entre l'échantillon et le dioxyde de carbone.

Après activation, les échantillons sont caractérisés par leur surface spécifique par méthode BET . Un dégazage des échantillons est procédé avant toute mesure de surface.

Tous les charbons actifs obtenus présentent une isotherme d'adsorption de type I dans la classification IUPAC [43] montrée figure 1.

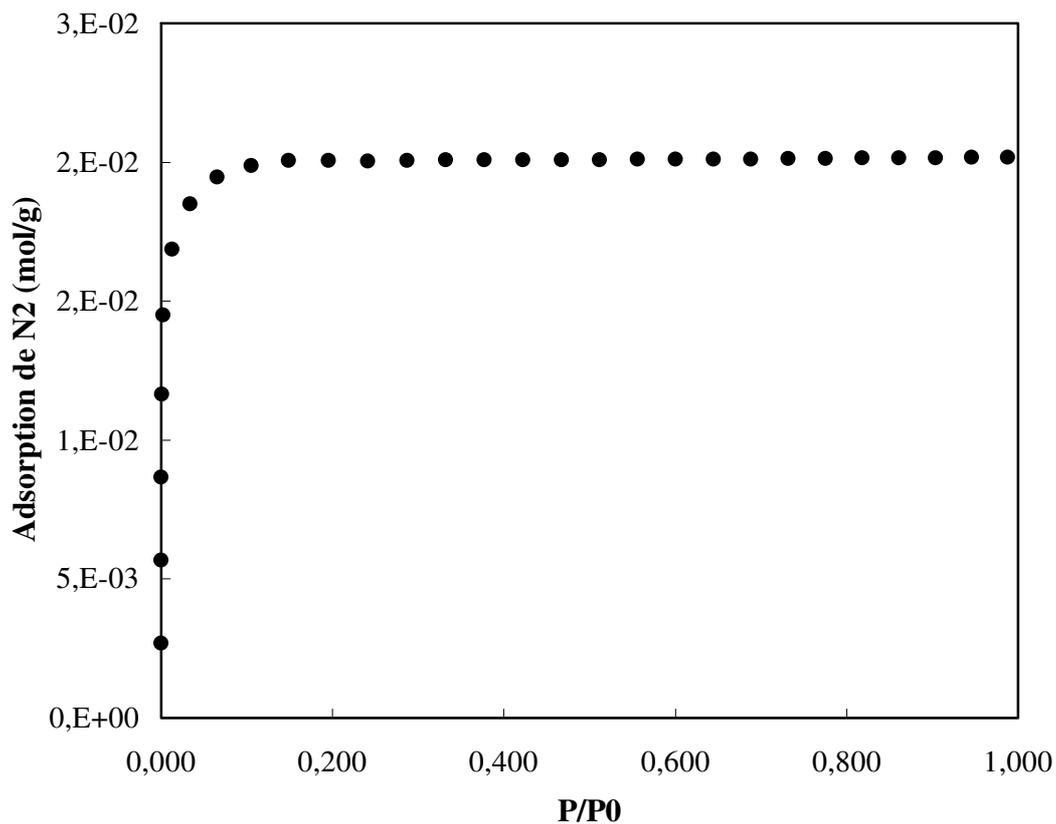


Figure 1. Isotherme d'adsorption d'azote à -196 °C sur les échantillons de charbon actif.

### 1.2.1.2 ACTIVATION DES ECHANTILLONS

Les échantillons pyrolysés et broyés sont placés au centre d'un four en position verticale. Un régulateur de température permet de fixer la température du four à 800, 900 ou 1000°C. La vitesse de chauffage est de 18°C/min. Un flux de dioxyde de carbone (100 à 400 cm<sup>3</sup>/min) circule à l'intérieur du four. Le temps d'activation varie de 6 à 9 heures.

### 1.2.1.3 INFLUENCE DE LA GEOMETRIE DE L'ECHANTILLON

Deux pastilles de cellulose de diamètre différent et d'épaisseur égale ont été pyrolysées, broyées et activées dans des conditions identiques.

Les différentes conditions expérimentales de pyrolyse et d'activation ainsi que la surface spécifique des charbons actifs obtenus sont présentées tableau 5.

**Tableau 5. Influence du diamètre de l'échantillon pyrolysé sur la surface spécifique du produit activé résultant.**

Conditions de pyrolyse			Conditions d'activation			
Diamètre (mm)	Masse volumique apparente (g/cm <sup>3</sup> )	Perte de masse lors de la pyrolyse ( $\Delta m/m$ en %)	Température d'activation (°C)	Vitesse de chauffage d'activation (°C/min)	Temps d'activation (heures)	Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)
25,5	1,32	80	900	18	6	1500
9,8	1,32	84,5	900	18	6	1670

L'examen de ce tableau indique que la surface spécifique est liée aux conditions de pyrolyse. Il apparaît que la plus grande surface spécifique est obtenue pour des échantillons de petits diamètres. En effet, en diminuant le diamètre d'une pastille de 25,5 mm à 9,8 mm, la surface spécifique augmente de 1500 m<sup>2</sup>/g à 1670 m<sup>2</sup>/g.

Le diamètre des cylindres constitue un paramètre important mais quel est le rôle de l'épaisseur du cylindre pyrolysé sur la surface spécifique ? C'est l'objet de l'étude suivante.

Plusieurs pastilles de même diamètre (25,5 mm) mais d'épaisseurs différentes (2,5 et 4,1 mm) ont été pyrolysées, puis broyées et enfin activées suivant les mêmes conditions.

Les résultats sont rassemblés ci-dessous.

**Tableau 6. Influence de l'épaisseur de l'échantillon pyrolysé sur la surface spécifique du produit activé résultant.**

Conditions de pyrolyse			Conditions d'activation			
Épaisseur (mm)	Masse volumique apparente (g/cm <sup>3</sup> )	Perte de masse lors de la pyrolyse ( $\Delta m/m$ en %)	Température d'activation (°C)	Vitesse de chauffe d'activation (°C/min)	Temps d'activation (heures)	Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)
2,5	1,32	77,4	900	18	6	1500
4,1	1,32	77,6	900	18	6	1510

Les surfaces spécifiques de ces deux échantillons sont identiques aux incertitudes de mesure près.

L'épaisseur de l'échantillon ne constitue donc pas un paramètre influant sur la surface spécifique du produit broyé et activé physiquement.

#### **1.2.1.4 INFLUENCE DE LA MASSE VOLUMIQUE APPARENTE DE L'ÉCHANTILLON SUR LA SURFACE SPÉCIFIQUE APRES ACTIVATION**

Il a été vu dans le chapitre 1 que la masse volumique apparente a une grande influence sur la perte de masse lors de la pyrolyse.

Afin de connaître son influence sur la surface spécifique lors de l'activation, deux échantillons de masses volumiques apparentes différentes ont été pyrolysés et activés dans les mêmes conditions.

Les résultats sont présentés tableau 7.

**Tableau 7. Influence de la masse volumique apparente sur la surface spécifique**

Conditions de pyrolyse			Conditions d'activation			
Diamètre (mm)	Masse volumique apparente (g/cm <sup>3</sup> )	Perte de masse lors de la pyrolyse ( $\Delta m/m$ en %)	Température d'activation (°C)	Vitesse de chauffe d'activation (°C/min)	Temps d'activation (heures)	Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)
25,5	1,15	83,7	900	18	6	1640
25,5	1,32	80	900	18	6	1500
25,5	1,43	79,1	900	18	6	1070

L'examen de ce tableau montre une disparité de surface spécifique selon la masse volumique apparente du produit initial. Lorsque la masse volumique passe de 1,15 à 1,43 g/cm<sup>3</sup>, la surface spécifique diminue de 1640 à 1070 m<sup>2</sup>/g ce qui représente une diminution d'environ 50 % de la surface spécifique. Ce paramètre physique joue un rôle très important sur les propriétés du charbon actif.

La surface spécifique du charbon actif après activation est d'autant plus élevée que la masse volumique apparente de la pastille avant pyrolyse est faible.

#### **1.2.1.5 INFLUENCE DE LA VITESSE DE PYROLYSE SUR LA SURFACE SPECIFIQUE APRES ACTIVATION**

Lors de l'étude du processus de pyrolyse appliqué à la cellulose, il a été montré que plus la vitesse de pyrolyse est importante et plus la perte de masse est grande jusqu'à obtenir un palier pour des vitesses supérieures à 25 °C/min.

Afin de déterminer son influence sur la surface spécifique, des pastilles de cellulose de 25,5 mm de diamètre ont été pyrolysées à différentes vitesses de chauffage puis activées dans les

mêmes conditions ( $T^{\circ}_{\text{pyrolyse}} = 800^{\circ}\text{C}$ ,  $T^{\circ}_{\text{activation}} = 900^{\circ}\text{C}$ ). Les propriétés des charbons actifs sont montrées tableau 8.

**Tableau 8. Influence de la vitesse de pyrolyse sur la surface spécifique**

Conditions de pyrolyse			Conditions d'activation		
Vitesse de chauffe de pyrolyse ( $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ )	Masse volumique apparente ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	Perte de masse lors de la pyrolyse ( $\Delta m/m$ en %)	Vitesse de chauffe d'activation ( $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ )	Temps d'activation (heures)	Surface spécifique ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
2	1,16	74	18	6	1660
5	1,16	75	18	6	1590
20	1,16	83	18	6	1640
Trempe	1,16	85	18	6	1650

Contrairement à la perte de masse lors de la pyrolyse qui augmente lorsque la vitesse de chauffe augmente, la surface spécifique reste quasi constante quelle que soit la vitesse de pyrolyse imposée. Cette observation peut s'expliquer en supposant que le temps nécessaire pour que les gaz de pyrolyse puissent s'échapper est plus grand que le temps nécessaire pour porter la pastille à la température de pyrolyse.

Dans ces conditions, on peut concevoir que la porosité est similaire, de même que la surface spécifique quelle que soit la vitesse de pyrolyse.

On note cependant une faible différence concernant l'échantillon pyrolysé à  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  qui présente après broyage et activation une surface spécifique de  $1590 \text{ m}^2/\text{g}$  contrairement aux autres échantillons qui possèdent tous des surfaces comprises entre  $1640$  et  $1660 \text{ m}^2/\text{g}$ . Cependant, cette différence est à relativiser compte tenu de l'incertitude de la mesure de surface spécifique lors de l'analyse BET.

En terme de rendement en charbon, il semble donc intéressant d'utiliser des vitesses de pyrolyse faibles.

### 1.2.1.6 INFLUENCE DES PARAMETRES OPERATOIRES IMPOSES LORS DE L'ACTIVATION SUR LA SURFACE SPECIFIQUE

De même que dans le chapitre 1 qui donne les conditions optimales de pyrolyse pour la cellulose, un certain nombre de paramètres pertinents ont été étudiés afin de déterminer les conditions optimales d'activation :

- La température d'activation
- Le temps d'activation
- Forme massive ou broyée de l'échantillon

L'influence du broyage avant activation est présentée dans le tableau 9.

**Tableau 9. Influence du broyage sur la surface spécifique**

Diamètre (mm)	Température d'activation (°C)	Conditions d'activation	Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)
25,5	800	Non broyée avant activation	530
25,5	800	Broyée avant activation	640

L'examen de ce tableau indique que les conditions de préparation et notamment l'état de l'échantillon au moment de l'étape d'activation influe sur la surface spécifique du produit final. En effet, il ressort que la surface est plus grande lorsque l'échantillon est divisé lors de l'étape d'activation. L'effet du broyage est alors de l'ordre de 20% sur l'augmentation de la surface spécifique lorsque les dimensions des particules sont comprises entre 1 et 1,7 mm. En effet, une meilleure surface d'échange avec le gaz oxydant est obtenue avec de fines particules plutôt qu'avec une pastille massive.

L'influence de la température d'activation a été également évaluée par la mesure de la surface spécifique d'échantillons préalablement pyrolysés puis broyés et activés à des températures variables comprises entre 800 et 1000 °C.

Les résultats sont présentés sur le tableau 10.

**Tableau 10. Influence de la température d'activation sur la surface spécifique**

Conditions de pyrolyse		Conditions d'activation			
Diamètre (mm)	Température de pyrolyse (°C)	Temps d'activation (heures)	Température d'activation (°C)	Rendement en masse du charbon actif lors de la phase d'activation (%)	Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)
25,5	800	6	800	83	640
25,5	800	6	900	38	1640

Une différence de 100 °C sur la température d'activation permet d'augmenter la surface spécifique de près de 150%. Cependant, à une température d'activation de 900°C, le rendement à l'issue de la phase d'activation diminue de 45%. L'expérience effectuée à 1000°C montre une oxydation totale de la pastille.

L'augmentation de la température d'activation permet d'améliorer la surface spécifique mais diminue de manière significative le rendement en masse.

De même, l'allongement de la durée de la phase d'activation améliore la surface spécifique mais diminue le rendement massique.

Cette observation est logique compte tenu du fait que l'oxydation est dans ces conditions plus sévère.

Au vu des différentes influences des conditions géométriques de l'échantillon ainsi que des conditions de pyrolyse et d'activation sur la surface spécifique, un charbon actif de grande surface a été produit (2450 m<sup>2</sup>/g) en optimisant certains paramètres (masse volumique apparente faible, température d'activation élevée).

Les propriétés du charbon actif obtenu ainsi qu'une influence du temps d'activation sont montrées sur le tableau 11.

Tableau 11. Condition de préparation d'un charbon actif de grande surface spécifique

Diamètre (mm)	Masse volumique apparente (g/cm <sup>3</sup> )	T° pyrolyse (°C)	Temps activation (heures)	T° activation (°C)	Rendement en masse du charbon actif lors de la phase d'activation (%)	Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)
25,5	1,02	800	6	800	35	1950
25,5	1,02	800	9	900	25	2450

En augmentant le temps d'activation de six à neuf heures, la surface spécifique augmente de 500 m<sup>2</sup>/g mais le rendement de l'étape d'activation diminue également de 10%.

En conclusion, la modification des paramètres géométriques et des conditions expérimentales de pyrolyse et d'activation de l'échantillon permet de montrer les influences suivantes sur la surface spécifique :

- La surface spécifique après activation est d'autant plus grande que le diamètre de l'échantillon pendant la pyrolyse est petit
- L'épaisseur de l'échantillon pendant la phase de pyrolyse ne modifie pas la surface spécifique après activation
- La surface spécifique après activation est d'autant plus grande que la masse volumique apparente est faible pendant la pyrolyse
- La vitesse de pyrolyse ne modifie pas la surface spécifique de l'échantillon après activation
- La surface spécifique augmente lorsque la température d'activation est élevée ainsi que pour des temps d'activation plus long mais le rendement  $\Delta m/m$  lors de ce processus diminue de manière importante.

Tous ces travaux ont été effectués à partir du matériau de référence choisi dans notre étude, à savoir la cellulose.

De manière à étendre nos résultats aux composés lignocellulosiques, il est apparu pertinent de caractériser également des charbons actifs produits à partir de lignine, d'hémicellulose et de bois, à savoir le hêtre.

### 1.2.2 ETUDE DE L'ACTIVATION DE LA LIGNINE, DE L'HEMICELLULOSE ET DU HÊTRE

Afin d'établir la contribution de chaque constituant du bois sur les propriétés du charbon actif et notamment sur la surface spécifique, des échantillons de cellulose, lignine, hémicellulose et de hêtre ont été préparés, pyrolysés et activés dans les mêmes conditions opératoires. La préparation de pastilles de lignine pure n'étant pas possible, un mélange binaire cellulose-lignine (70 % de cellulose et 30 % de lignine) a été utilisé. Un mélange ternaire cellulose-lignine-hémicellulose a également été préparé afin de reproduire artificiellement le hêtre de composition connue.

Deux types de pastilles de hêtre ont été préparées. La première est issue de la sciure de bois qui a ensuite été conditionnée sous forme de pastille. Le second échantillon a été préparé à partir d'un cylindre de hêtre scié aux dimensions souhaitées.

Les conditions opératoires de pyrolyse et d'activation, ainsi que les surfaces spécifiques des charbons actifs obtenus sont présentées tableau 12.

**Tableau 12. Surfaces spécifiques mesurées à partir d'échantillon de nature différente**

Nature de l'échantillon	Conditions de pyrolyse			Conditions d'activation			
	Diamètre (mm)	Masse volumique apparente (g/cm <sup>3</sup> )	T° pyrolyse (°C)	Temps activation (heures)	T° activation (°C)	Rendement en masse du charbon actif lors de la phase d'activation (%)	Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)
Cellulose	25,5	1,32	800	2	750	86	470
Hémicellulose	25,5	1,32	800	2	750	8	410
Binaire Lignine/Cellulose	25,5	1,32	800	2	750	6	- <sup>2</sup>
Ternaire Lignine/Cellulose/Hémicellulose	25,5	1,32	800	2	750	8	- <sup>2</sup>
Hêtre à partir de sciure	25,5	1,32	800	2	750	46	510
Hêtre sous forme massive	25,5	0,90	800	2	750	26	770

<sup>2</sup> Les surfaces spécifiques des mélanges binaire et ternaire sont trop faibles pour être mesurées

A l'analyse de ces résultats, le premier fait marquant est la très grande différence de rendement obtenu selon la nature de l'échantillon. En effet, un rendement en masse de près de 86 % est atteint pour le charbon actif issu de la cellulose pure alors qu'il est seulement de 8 % pour l'hémicellulose et de 6 % pour le binaire lignine-cellulose. On remarque également que les mélanges à base de lignine donnent des charbons actifs de surface spécifique trop faible pour être mesurée.

Il semble donc au vu de la grande disparité des rendements évoqués précédemment que la lignine joue un rôle de « catalyseur » dans le processus d'oxydation de sorte que ce rendement diminue avec la teneur en lignine.

L'analyse comparative des résultats relatifs au hêtre massif et l'échantillon composé de sciure fournit également des renseignements intéressants. En effet, les produits pyrolysés puis activés présentent des surfaces qui diffèrent selon l'état initial. Ainsi à l'état « massif », la surface est de 770 m<sup>2</sup>/g alors qu'elle est de 510 m<sup>2</sup>/g lorsque l'échantillon est préparé à partir d'un solide « divisé ». Cette observation s'explique par la masse volumique apparente différente de ces deux échantillons. Ce résultat corrobore ceux obtenus avec des échantillons de cellulose pure où il a été montré que les échantillons de faible masse volumique conduisent à des surfaces spécifiques plus élevées.

La comparaison des surfaces spécifiques obtenues à partir du mélange ternaire qui reproduit artificiellement du hêtre et celle mesurée avec un échantillon de hêtre préparé à partir de sciure confirme que la lignine pure que nous utilisons pour nos mélanges agit très différemment pendant l'étape d'activation de celle présente dans le bois naturel. Il semble alors difficile d'estimer la contribution de chaque constituant du bois sur la surface spécifique du charbon actif.

Cependant, en supposant que pour le bois naturel, les différents constituants de ce matériau réagissent indépendamment lors de la pyrolyse et de l'activation, il est possible d'évaluer la contribution de la lignine sur les propriétés du charbon actif obtenu.

En effet, à partir des résultats de rendement et de surface spécifique des charbons actifs issus de la cellulose, de l'hémicellulose et du hêtre à partir de sciure, un calcul simple de pondération donnerait une surface spécifique de 420 m<sup>2</sup>/g et un rendement massique de 24 % pour un échantillon de lignine pure extrait du bois pyrolysé et activé dans les mêmes conditions que celles présentées dans le tableau 12.

Dans ces conditions, la cellulose apparaît comme le constituant qui contribue le plus au développement de la surface spécifique de charbon actif préparé à partir de bois. En effet, bien que les surfaces spécifiques des charbons actifs issus des trois constituants du bois soient équivalentes, le rendement en masse de celui obtenu à partir de cellulose (86 %) est bien plus important que ceux obtenus à partir d'hémicellulose (8 %) et de lignine (24 %).

### 1.3 RESUME ET CONCLUSIONS

Après une étape de pyrolyse sur des matériaux naturels issus de la biomasse, celle-ci peut être valorisée par divers procédés. Un exemple de processus possible de valorisation de ces matériaux constitue l'objet de ce chapitre à savoir la production de charbons actifs de grande surface spécifique à partir des constituants majoritaires de la biomasse (cellulose, hémicellulose et lignine) et d'un produit naturel à savoir le hêtre.

Après une présentation bibliographique succincte du processus d'activation, on note que ce procédé peut être utilisé sur un très grand nombre de matières premières différentes et que les conditions opératoires sont très variables selon les auteurs. Cependant, aucune étude n'a entrepris l'analyse systématique des conditions expérimentales de pyrolyse et d'activation sur la surface spécifique de la cellulose, ce matériau étant le composé majoritaire de la biomasse.

Cette analyse constitue la majeure partie de ce chapitre et les expériences effectuées montrent que la surface spécifique est d'autant plus élevée que le diamètre de l'échantillon pendant la pyrolyse est petit, que la masse volumique est faible pendant la pyrolyse et que la température d'activation est élevée. On note également que des temps d'activation plus long augmentent cette surface spécifique mais c'est dans ce cas au détriment du rendement  $\Delta m/m$  lors du processus.

Ainsi, à l'aide de ces résultats et en choisissant judicieusement les conditions opératoires optimales de pyrolyse et d'activation, des charbons actifs d'une surface spécifique de l'ordre de  $2400 \text{ m}^2/\text{g}$  ont pu être préparés à partir de cellulose.

L'extension de ces résultats aux autres constituants majoritaires de la biomasse (hémicellulose et lignine) ainsi que sur le hêtre a permis de démontrer que la cellulose apporte la plus forte contribution au développement de la surface spécifique du hêtre

1. Aygun, A., S. Yenisoy-Karakas, and I. Duman, *Production of granular activated carbon from fruit stones and nutshells and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties*. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2003. **66**(2-3): p. 189-195.
2. Dollimore, D. and M.J. Hoath, *The kinetics of the oxidative degradation of cellulose and cellulose doped with chlorides*. *Thermochimica Acta*, 1987. **121**: p. 273-82.
3. Hu, Z., et al., *A simple method for developing mesoporosity in activated carbon*. *Separation and Purification Technology*, 2003. **31**(1): p. 47-52.
4. Huidobro, A., A.C. Pastor, and F. Rodriguez-Reinoso, *Preparation of activated carbon cloth from viscous rayon. Part IV. Chemical activation*. *Carbon*, 2001. **39**(3): p. 389-398.
5. Littrell, K.C., et al., *Microstructural Analysis of Activated Carbons Prepared from Paper Mill Sludge by SANS and BET*. *Chemistry of Materials*, 2002. **14**(1): p. 327-333.
6. Rodriguez-Reinoso, F. and M. Molina-Sabio, *Activated carbons from lignocellulosic materials by chemical and/or physical activation: an overview*. *Carbon*, 1992. **30**(7): p. 1111-18.
7. Suarez-Garcia, F., A. Martinez-Alonso, and J.M.D. Tascon, *Pyrolysis of apple pulp: effect of operation conditions and chemical additives*. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2002. **62**(1): p. 93-109.
8. Yue, Z., C.L. Mangun, and J. Economy, *Preparation of fibrous porous materials by chemical activation. 1. ZnCl<sub>2</sub> activation of polymer-coated fibers*. *Carbon*, 2002. **40**(8): p. 1181-1191.
9. Zeng, H., F. Jin, and J. Guo, *Removal of elemental mercury from coal combustion flue gas by chloride-impregnated activated carbon*. *Fuel*, 2003. **83**(1): p. 143-146.

10. Jagtoyen, M. and F. Derbyshire, *Activated carbons from yellow poplar and white oak by H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> activation*. Carbon, 1998. **36**(7-8): p. 1085-1097.
11. Puziy, A.M., et al., *Synthetic carbons activated with phosphoric acid. I. Surface chemistry and ion binding properties*. Carbon, 2002. **40**(9): p. 1493-1505.
12. Rajeshwarisivaraj, et al., *Carbon from Cassava peel, an agricultural waste, as an adsorbent in the removal of dyes and metal ions from aqueous solution*. Bioresource Technology, 2001. **80**(3): p. 233-235.
13. Solum, M.S., et al., *Evolution of carbon structure in chemically activated wood*. Carbon, 1995. **33**(9): p. 1247-54.
14. Suarez-Garcia, F., A. Martinez-Alonso, and J.M.D. Tascon, *A comparative study of the thermal decomposition of apple pulp in the absence and presence of phosphoric acid*. Polymer Degradation and Stability, 2002. **75**(2): p. 375-383.
15. Carvalho, A.P., et al., *Activated carbons from cork waste by chemical activation with K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Application to adsorption of natural gas components*. Carbon, 2004. **42**(3): p. 672-674.
16. Hayashi, J.i., et al., *Preparing activated carbon from various nutshells by chemical activation with K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>*. Carbon, 2002. **40**(13): p. 2381-2386.
17. Okada, K., et al., *Porous properties of activated carbons from waste newspaper prepared by chemical and physical activation*. Journal of Colloid and Interface Science, 2003. **262**(1): p. 179-193.
18. Przepiorski, J., S. Yoshida, and A. Oya, *Structure of K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-loaded activated carbon fiber and its deodorization ability against H<sub>2</sub>S gas*. Carbon, 1999. **37**(12): p. 1881-1890.
19. Soares, S., G. Camino, and S. Levchik, *Effect of metal carboxylates on the thermal decomposition of cellulose*. Polymer Degradation and Stability, 1998. **62**(1): p. 25-31.

20. Babel, K., *Porous structure evolution of cellulose carbon fibres during oxidation in carbon dioxide*. Adsorption Science & Technology, 2003. **21**(4): p. 363-371.
21. Bota, A., et al., *Comparative Study of Active Carbons from Different Precursors*. Langmuir, 1997. **13**(24): p. 6502-6509.
22. Cao, N., H. Darmstadt, and C. Roy, *Activated Carbon Produced from Charcoal Obtained by Vacuum Pyrolysis of Softwood Bark Residues*. Energy & Fuels, 2001. **15**(5): p. 1263-1269.
23. Fuertes, A.B., G. Marban, and D.M. Nevskaja, *Adsorption of volatile organic compounds by means of activated carbon fibre-based monoliths*. Carbon, 2003. **41**(1): p. 87-96.
24. Inomata, K., et al., *Natural gas storage in activated carbon pellets without a binder*. Carbon, 2002. **40**(1): p. 87-93.
25. Juang, R.-S., F.-C. Wu, and R.-L. Tseng, *Characterization and use of activated carbons prepared from bagasses for liquid-phase adsorption*. Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2002. **201**(1-3): p. 191-199.
26. Laszlo, K., A. Bota, and L.G. Nagy, *Comparative adsorption study on carbons from polymer precursors*. Carbon, 2000. **38**(14): p. 1965-1976.
27. Laszlo, K., et al., *Porous carbon from polymer waste materials*. Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects, 1999. **151**(1-2): p. 311-320.
28. Lebeda, R., et al., *Structural and adsorptive properties of activated carbons prepared by carbonization and activation of resins*. Journal of colloid and interface science, 2003. **263**(2): p. 533-41.
29. McEnaney, B. and N. Dovaston, *The development of porosity in heat-treated polymer carbons upon activation by carbon dioxide*. Carbon, 1975. **13**(6): p. 515-19.

30. Oh, G.H. and C.R. Park, *Preparation and characteristics of rice-straw-based porous carbons with high adsorption capacity*. Fuel, 2001. **81**(3): p. 327-336.
31. Okada, K., et al., *Adsorption properties of activated carbon from waste newspaper prepared by chemical and physical activation*. Journal of Colloid and Interface Science, 2003. **262**(1): p. 194-199.
32. Park, S.-J. and Y.-S. Jang, *Pore Structure and Surface Properties of Chemically Modified Activated Carbons for Adsorption Mechanism and Rate of Cr(VI)*. Journal of Colloid and Interface Science, 2002. **249**(2): p. 458-463.
33. Park, S.-J. and Y.-S. Jang, *Preparation and characterization of activated carbon fibers supported with silver metal for antibacterial behavior*. Journal of Colloid and Interface Science, 2003. **261**(2): p. 238-243.
34. Park, S.-J. and W.-Y. Jung, *Preparation and Structural Characterization of Activated Carbons Based on Polymeric Resin*. Journal of Colloid and Interface Science, 2002. **250**(1): p. 196-200.
35. Rodriguez-Reinoso, F., et al., *A comparison of the porous texture of two carbon dioxide activated botanic materials*. Carbon, 1985. **23**(1): p. 19-24.
36. Rodriguez-Reinoso, F., et al., *Preparation of activated carbon cloths from viscous rayon Part III. Effect of carbonization on CO<sub>2</sub> activation*. Carbon, 2000. **38**(3): p. 397-406.
37. Rodriguez-Reinoso, F., et al., *Preparation of activated carbon cloths from viscous rayon. Part II: physical activation processes*. Carbon, 2000. **38**(3): p. 379-395.
38. Srinivasakannan, C. and M. Zailani Abu Bakar, *Production of activated carbon from rubber wood sawdust*. Biomass and Bioenergy, 2004. **27**(1): p. 89-96.
39. Tam, M.S. and M.J. Antal, Jr., *Preparation of Activated Carbons from Macadamia Nut Shell and Coconut Shell by Air Activation*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1999. **38**(11): p. 4268-4276.

40. Tam, M.S., et al., *Activated Carbon from Macadamia Nut Shell by Air Oxidation in Boiling Water*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2001. **40**(2): p. 578-588.
41. Huang, Z.-H., et al., *Effect of CO in activating gas on the pore structure of activated carbon fiber with CO<sub>2</sub> activation*. Journal of Materials Science Letters, 2003. **22**(4): p. 293-295.
42. Moreno-Castilla, C., et al., *Activated Carbon Surface Modifications by Nitric Acid, Hydrogen Peroxide, and Ammonium Peroxydisulfate Treatments*. Langmuir, 1995. **11**(11): p. 4386-92.
43. IUPAC, *Reporting Physisorption Data for Gaz/Solid System with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity*. Pure and Applied Chemistry, 1985. **57**: p. 603.

# Conclusion générale et perspectives

## **Conclusion générale et perspectives**

---

La pyrolyse constitue une étape essentielle dans les processus de conversion thermochimiques de la biomasse couramment utilisés de nos jours. L'objectif de ce travail de thèse est, par conséquent, l'étude de la pyrolyse de composés lignocellulosiques et plus particulièrement de la cellulose qui représente un matériau de référence idéal puisqu'il s'agit du composant majoritaire de cette biomasse.

La première partie de ce mémoire est consacrée à l'étude de l'influence des conditions opératoires du processus de pyrolyse ainsi que des paramètres physiques de l'échantillon sur le rendement en résidu solide carboné résultant. Une revue bibliographique non exhaustive montre qu'un grand nombre de travaux ont concerné l'étude de la pyrolyse de la cellulose et notamment un grand nombre de modèles cinétiques sur ce processus. Ces modèles se sont efforcés de décrire la dégradation thermique de la cellulose et sa transformation en trois classes de produits : résidu solide carboné, goudrons et gaz. Il apparaît qu'après des améliorations successives de ces modèles, des réactions compétitives entre ces trois classes de produits sont plus ou moins favorisées selon les conditions opératoires choisies (présence d'eau, flux de gaz inerte...). L'étude des composés intermédiaires observés par chromatographie et spectroscopie au cours de la pyrolyse montre que deux d'entre eux apparaissent de manière majoritaire : le lévoglucosane et le glycolaldéhyde. Cependant peu d'études font état d'analyses comparatives de rendement en charbon selon les conditions expérimentales définies ce qui constitue la suite de ce premier chapitre.

Plusieurs paramètres sont ainsi étudiés de manière approfondie à savoir l'influence de la température de pyrolyse, de la vitesse de chauffage, de la géométrie de l'échantillon ainsi que la densité de l'échantillon sur le rendement en résidu solide carboné. Pour cette étude, des pastilles de cellulose ont été préparées à l'aide d'une presse hydraulique ce qui permet d'imposer le diamètre, l'épaisseur et la masse volumique apparente des échantillons.

## *Conclusion*

---

L'ensemble des expériences faites sur ce matériau de référence montre notamment que la perte de masse est d'autant plus forte que :

- la température de pyrolyse est élevée
- la vitesse de chauffage est élevée
- le diamètre de l'échantillon est faible
- la masse volumique apparente est faible

Il apparaît également que l'épaisseur de l'échantillon n'a pas d'influence sur le rendement en résidu solide carboné.

Afin d'élargir notre étude aux matériaux naturels, des pyrolyses de bois naturel ainsi que de ses constituants majoritaires, à savoir l'hémicellulose et la lignine, ont été aussi effectuées. Les rendements en résidu solide carboné de ces composés montrent des résultats sensiblement équivalents pour la cellulose et l'hémicellulose (76% et 82% de perte de masse respectivement). La comparaison du rendement en résidu solide carboné après pyrolyse obtenu entre une pastille reproduisant artificiellement le hêtre de composition connue et du hêtre naturel montre également des résultats relativement identiques (77% et 80% de perte de masse respectivement). Cette observation nous a conduit à supposer que le rendement en résidu solide carboné d'un matériau naturel lors du processus de pyrolyse peut être considérée comme la somme des rendements de chaque constituant de ce matériau.

Afin de compléter cette étude de la pyrolyse d'un produit naturel, les différents phénomènes thermiques intervenant lors de ce processus ont été identifiés par analyse thermique différentielle des principaux constituants (cellulose, hémicellulose et lignine) ainsi que sur du hêtre. Ces analyses montrent que les différents phénomènes thermiques intervenant lors de l'ATD du hêtre correspondent à la somme des phénomènes thermiques de chacun de ses constituants. En effet, on observe distinctement sur les thermogrammes du hêtre un pic endothermique à 360°C visible également sur les enregistrements relatifs à la cellulose pure ainsi qu'un pic exothermique vers 440°C attribué à la lignine. L'analyse thermique de l'hémicellulose montre la présence de deux pics exothermiques dont les enthalpies de réaction sont relativement faibles par rapport à celles calculées pour la cellulose et la lignine.

L'ensemble des résultats obtenus nous a permis ensuite de modéliser le processus de pyrolyse et notamment de prédire le profil de température ainsi que la conversion de la réaction de

pyrolyse d'un échantillon cylindrique de hêtre. Une brève revue bibliographique concernant les études de la modélisation du processus de pyrolyse d'échantillons massifs de bois montrent que celles-ci peuvent être classées suivant le type de schéma réactionnel choisi, à savoir des mécanismes réactionnels à une étape ou à plusieurs étapes. Cependant, la plupart de ces études ne tiennent pas compte de la composition des espèces de bois et surtout de la proportion de cellulose, d'hémicellulose et de lignine. On remarque également que la contribution énergétique de chacun de ces composés n'est pas prise en compte pour modéliser les transferts thermiques intervenant lors de la pyrolyse d'échantillons massifs de bois. C'est la raison pour laquelle le modèle élaboré dans le cadre de ce travail a pour objectif de représenter le profil de température d'un échantillon massif de bois lors de la pyrolyse en utilisant les phénomènes thermiques et les cinétiques de réaction de chaque constituant présent dans le bois.

Au préalable plusieurs hypothèses ont été posées permettant l'écriture des différents bilans de matière et de chaleur pour chaque constituant du bois. Après résolution des équations différentielles par le logiciel Mathab<sup>®</sup>, les profils de température prédits au sein des échantillons lors du processus de pyrolyse sont comparés avec des profils de température expérimentaux. On remarque un bon accord entre ces différents profils et ce quel que soit le rayon de l'échantillon. Une analyse de la concentration des composés organiques volatils formés au cours de la pyrolyse permet également de représenter la conversion de la réaction et de la comparer à celle calculée par le modèle. Encore une fois, l'accord entre les résultats expérimentaux et théoriques est satisfaisant. Ce modèle montre donc qu'il est tout à fait possible de modéliser le profil de température lors du processus de pyrolyse d'un matériau naturel issu de la biomasse en se fondant sur le comportement thermique de chacun de ses constituants. On remarque également que certains phénomènes thermiques apparaissant plus nettement au centre de l'échantillon ne sont pas liés à la convection des produits volatils formés au cours de la réaction, comme ont pu le suggérer certaines études précédentes. Un simple principe de transfert thermique à l'aide de bilans de chaleur permet d'expliquer ces phénomènes thermiques particuliers visibles au centre de l'échantillon.

Un exemple de valorisation de la pyrolyse de la biomasse poursuit cette étude, à savoir la production de charbons actifs de grande surface spécifique. Après une brève présentation bibliographique sur le processus d'activation, on remarque que les matières premières utilisées ainsi que les conditions opératoires choisies sont très nombreuses. Cependant, aucune étude ne semble s'être intéressée à réaliser une analyse systématique des conditions

## *Conclusion*

---

opératoires de pyrolyse et d'activation sur la surface spécifique du matériau majoritaire de la biomasse, à savoir la cellulose. Cette analyse a constitué l'objet de ce chapitre dont l'objectif est de connaître d'une part les conditions optimales de pyrolyse et d'activation sur la surface spécifique d'un charbon actif issu de la cellulose et d'autre part d'évaluer la contribution de chaque constituant du bois sur la surface spécifique d'un charbon actif produit à partir de bois.

L'ensemble des expériences menées sur la cellulose montre que la surface spécifique est d'autant plus élevée que :

- le diamètre de l'échantillon pendant la pyrolyse est petit
- la masse volumique apparente est faible pendant la pyrolyse
- la température d'activation est élevée ainsi que pour des temps d'activation plus long mais le rendement  $\Delta m/m$  lors de ce processus diminue de manière importante.

On remarque également que l'épaisseur d'échantillon et la vitesse de chauffage pendant la phase de pyrolyse ne modifie pas la surface spécifique de l'échantillon après activation. Il est alors possible dans ces conditions optimales de produire des charbons actifs à partir de la cellulose avec une surface spécifique de l'ordre de  $2400 \text{ m}^2/\text{g}$ . Afin d'étendre l'étude de cette valorisation à un matériau naturel, l'activation des autres constituants majoritaires du bois, à savoir l'hémicellulose et la lignine, et le bois lui-même a été également réalisée. La comparaison des surfaces spécifiques et du rendement obtenus pour chaque échantillon montre que la cellulose apporte la plus forte contribution au développement de la surface spécifique du hêtre.

Afin de compléter ce travail sur la pyrolyse de la biomasse, des suites peuvent être données à cette étude :

- L'extraction des constituants majeurs du bois (cellulose, hémicellulose et lignine) permettrait une meilleure analyse de leur comportement thermique lors du processus de pyrolyse, notamment pour la lignine. En effet, la lignine utilisée dans l'étude ne présente sans doute pas les mêmes propriétés que celle issue du produit naturel.
- Une étude comparative sur plusieurs variétés de bois permettrait d'étendre les résultats de ce modèle. En effet, en utilisant des bois aux compositions différentes en leurs trois

## *Conclusion*

---

constituants majoritaires, il serait intéressant de vérifier si les prédictions du modèle sont toujours en adéquation avec les résultats expérimentaux. A terme, ce modèle doit pouvoir prédire le profil de température et la conversion de la réaction d'un échantillon massif de bois quel que soit la variété de bois utilisée sous réserve de connaître la proportion de cellulose, d'hémicellulose et de lignine de chacun de ces bois.

- Dans le cadre de la valorisation de la biomasse par la production de charbons actifs, une modélisation de l'étape d'activation et notamment de l'ouverture de la porosité en fonction des conditions opératoires d'activation et des caractéristiques physiques de l'échantillon serait intéressante pour prédire la surface spécifique des charbons actifs.

# Annexe

## ANNEXE 1

Un grand nombre de techniques expérimentales sont utilisées pour l'étude de la pyrolyse. Les techniques les plus fréquemment employées pour l'étude de la pyrolyse de la biomasse sont l'analyse thermogravimétrique [1-9], l'analyse thermique différentielle et la calorimétrie différentielle à balayage [2, 9-14], l'analyse des gaz et le brûleur électrique [15-17]. Cette annexe présente plus particulièrement le principe de la calorimétrie différentielle à balayage et l'appareillage utilisée dans cette étude.

La calorimétrie permet de mesurer la quantité de chaleur échangée par un système avec l'extérieur au cours d'une transformation (changement de phase, réaction chimique...), ou lorsqu'il est soumis à un gradient de température.

Le principe est le suivant :

Le flux de chaleur existant entre l'enceinte calorimétrique et la cellule de mesure contenant l'échantillon est mesuré lorsque l'enceinte est soumise à une variation de température. La zone centrale de la cellule est entourée d'une pile thermoélectrique constituée de  $n$  thermocouples qui relie la surface externe de la cellule (à la température  $T_c$ ) à la surface interne de l'enceinte (à la température  $T_e$ ).

Quand la température de l'enceinte varie,  $T_c$  et  $T_e$  ne sont plus égales et il s'établit un flux de chaleur  $q=dQ/dt$ .

Une partie  $q_1=\alpha q$  de ce flux est transmise par les thermocouples ; D'après la loi de Fourier :

$$q_1=K_L(T_e- T_c)$$

où  $K_L$  est le coefficient de dissipation thermique de la cellule.

Par ailleurs, l'écart de température induit une force électromotrice  $E$  :

$$E=n\varepsilon(T_e- T_c)$$

où  $n$  est le nombre de thermocouples  
et  $\varepsilon$  la sensibilité électrothermique des thermocouples.

Ces deux équations conduisent à :

$$E = n\varepsilon(T_e - T_c) = n\varepsilon q_1 / K_L$$

La configuration géométrique de la cellule est invariable ; on considère que la fraction de flux de chaleur  $\alpha = q_1/q$  transmise par les thermocouples est constante et indépendante de  $q_1$  et  $q$ .

On a donc :

$$E = n \cdot \varepsilon \cdot \alpha \cdot q / K_L$$

On définit la sensibilité du calorimètre par :

$$S = n \cdot \varepsilon \cdot \alpha / K_L$$

On obtient finalement :

$$E = Sq$$

$S$  est déterminé en effectuant une mesure sur un corps dont les propriétés thermodynamiques sont connues (généralement l'alumine)

Le signal mesuré aux bornes de la pile thermoélectrique est donc proportionnel au flux de chaleur échangé entre la cellule et l'enceinte.

Le bloc calorimétrique de l'appareil utilisé dans cette étude est représenté figure 1. Il contient deux cellules aussi identiques que possible, l'une de mesure et l'autre de référence, chacune entourée d'une pile thermoélectrique. Ces deux piles sont montées en opposition, de manière à délivrer directement la différence de leur force électromotrice.

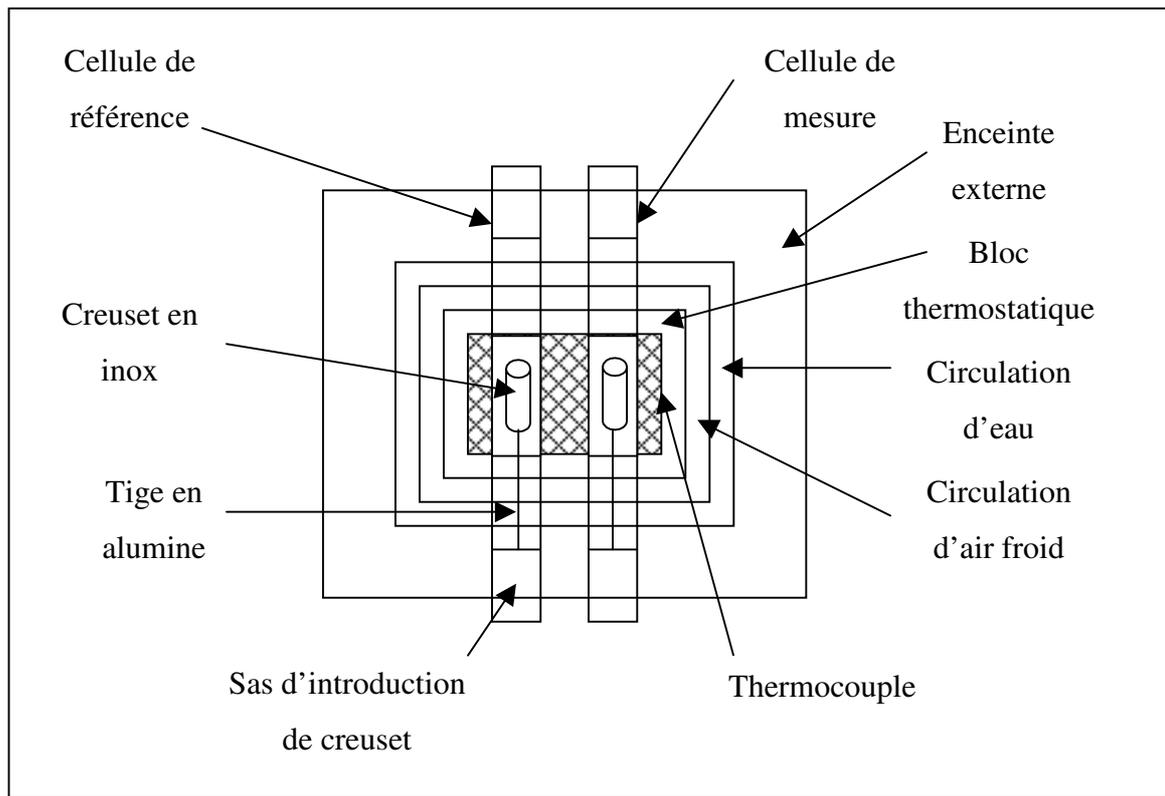


Figure 1. Représentation du bloc calorimétrique

La force électromotrice  $E$  mesurée est donc :

$$E = E_m - E_r = S_m \cdot q_m - S_r q_r$$

Où  $E_m$  et  $E_r$  sont les forces électromotrices des piles entourant la cellule de mesure et la cellule de référence respectivement,  $q_m$  et  $q_r$  sont les flux de chaleur échangés respectivement entre la cellule de mesure et le bloc, et entre la cellule de référence et le bloc, et  $S_m$  et  $S_r$  sont les sensibilités respectives de la cellule de mesure et de la cellule de référence.

Ce montage différentiel permet une bonne stabilité de la ligne de base car la mesure n'est pas perturbée par les fluctuations de température de l'enceinte.

Si les deux cellules sont parfaitement identiques, les coefficients de sensibilités sont égaux :

$$S_m = S_r = S$$

Finalement,  $E$  ne dépend pas de la température de l'enceinte mais de la différence de température entre la cellule de mesure et la cellule de référence :

$$E = S(q_m - q_r) = S \cdot K_L (T_r - T_m)$$

L'appareil utilisé est un calorimètre DSC111 Setaram. Le cœur du calorimètre est un bloc thermostatique à température programmable, disposé dans une enceinte extérieure maintenue à température constante par circulation d'eau. Deux tubes réfractaires minces traversent le bloc de part en part ; leur partie médiane sert de zone expérimentale (cellules de référence et de mesure). Cette zone médiane est entourée par une pile flux-métrique à thermocouples qui la relie thermiquement au bloc thermostatique.

L'échantillon est placé dans un creuset en acier inoxydable, positionné au centre de la partie sensible du calorimètre grâce à une tige en alumine de faible diamètre.

Le calorimètre comprend :

- Un régulateur de température à action proportionnelle, intégrale et dérivée
- Un programmeur de température à fonctionnement numérique qui permet un choix de cycles thermiques.
- un amplificateur du signal calorimétrique qui offre un choix de sensibilité et le réglage du zéro

Le calorimètre est piloté par un ordinateur connecté à une carte d'acquisition.

Expérimentalement, le signal différentiel E représente la capacité calorifique massique apparente de l'échantillon :

$$C_p (T) = \frac{dQ}{dT} = \frac{dQ}{dt} \cdot \frac{dt}{dT} = \frac{q(T)}{V_c} = \frac{E(T)}{V_c \cdot S}$$

avec  $V_c$  la vitesse de chauffage.

Compte tenu de la dissymétrie du calorimètre et de la différence de masse des deux creusets, deux mesures successives sont réalisées dans les mêmes conditions de programmation de température :

- Une mesure avec les deux creusets vides, appelée « blanc »

## *Annexe 1*

---

- Une mesure avec l'échantillon contenu dans le creuset de la cellule de mesure (l'autre creuset étant vide)

La différence entre les résultats de ces deux mesures permet de s'affranchir des effets dûs à la dissymétrie et fournit la réponse propre de l'échantillon.

Les températures relevées sur les thermogrammes doivent être corrigées car le dispositif ne permet pas la mesure de la température au sein de l'échantillon. Une relation donnée par le constructeur entre la température lue et corrigée permet d'effectuer cette correction.

- [1] Cao N, Darmstadt H, Soutric F, Roy C. Thermogravimetric study on the steam activation of charcoals obtained by vacuum and atmospheric pyrolysis of softwood bark residues. *Carbon* 2002;40(4):471-479.
- [2] Gronli MG, Varhegyi G, Di Blasi C. Thermogravimetric analysis and devolatilization kinetics of wood. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2002;41(17):4201-4208.
- [3] Gullett BK, Smith P. Thermogravimetric study of the decomposition of pelletized cellulose at 315 DegC-800 DegC. *Combustion and Flame* 1987;67(2):143-51.
- [4] Havens JA, Hashemi HT, Brown LE, Welker JR. Mathematical model of the thermal decomposition of wood. *Combustion Science and Technology* 1972;5(3):91-8.
- [5] Sefain MZ, El-Kalyoubi SF. Thermogravimetric studies of different celluloses. *Thermochimica Acta* 1984;75(1-2):107-13.
- [6] Shafizadeh F. Chemistry of pyrolysis and combustion of wood. *Proc. - Int. Conf. Resid. Solid Fuels: Environ. Impacts Solutions* 1982:746-71.
- [7] Tang MM, Bacon R. Carbonization of cellulose fibers. I. Low-temperature pyrolysis. *Carbon* 1964;2(3):211-20.
- [8] Varhegyi G, Antal MJ, Jr., Szekely T, Szabo P. Kinetics of the thermal decomposition of cellulose, hemicellulose, and sugarcane bagasse. *Energy & Fuels* 1989;3(3):329-35.
- [9] Wielage B, Lampke T, Marx G, Nestler K, Starke D. Thermogravimetric and differential scanning calorimetric analysis of natural fibers and polypropylene. *Thermochimica Acta* 1999;337(1-2):169-177.
- [10] Antal MJ, Jr., Varhegyi G, Jakab E. Cellulose Pyrolysis Kinetics: Revisited. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 1998;37(4):1267-1275.
- [11] Conesa JA, Caballero J, Marcilla A, Font R. Analysis of different kinetic models in the dynamic pyrolysis of cellulose. *Thermochimica Acta* 1995;254:175-92.

[12] Kaloustian J, El-Moselhy TF, Portugal H. Chemical and thermal analysis of the biopolymers in thyme (*Thymus vulgaris*). *Thermochimica Acta* 2003;401(2):77-86.

[13] Nada AMA, Hassan ML. Thermal behavior of cellulose and some cellulose derivatives. *Polymer Degradation and Stability* 1999;67(1):111-115.

[14] Ragland KW, Aerts DJ, Baker AJ. Properties of wood for combustion analysis. *Bioresource Technology* 1991;37(2):161-8.

[15] Hajaligol MR, Howard JB, Longwell JP, Peters WA. Product compositions and kinetics for rapid pyrolysis of cellulose. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development* 1982;21(3):457-65.

[16] Nunn TR, Howard JB, Longwell JP, Peters WA. Product compositions and kinetics in the rapid pyrolysis of sweet gum hardwood. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development* 1985;24(3):836-44.

[17] Pouwels AD, Eijkel GB, Boon JJ. Curie-point pyrolysis-capillary gas chromatography-high-resolution mass spectrometry of microcrystalline cellulose. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 1989;14(4):237-80.

## ANNEXE 2

## Reproductibilité des expériences

Cette annexe présente la méthode du test de reproductibilité des expériences et analyses faites dans ce mémoire.

Concernant les mesures de perte de masse des matériaux pyrolysés dans le chapitre I, le test de reproductibilité s'est effectuée en mesurant la perte de masse de plusieurs échantillons de cellulose pyrolysés sous les mêmes conditions opératoires (Figure 1)

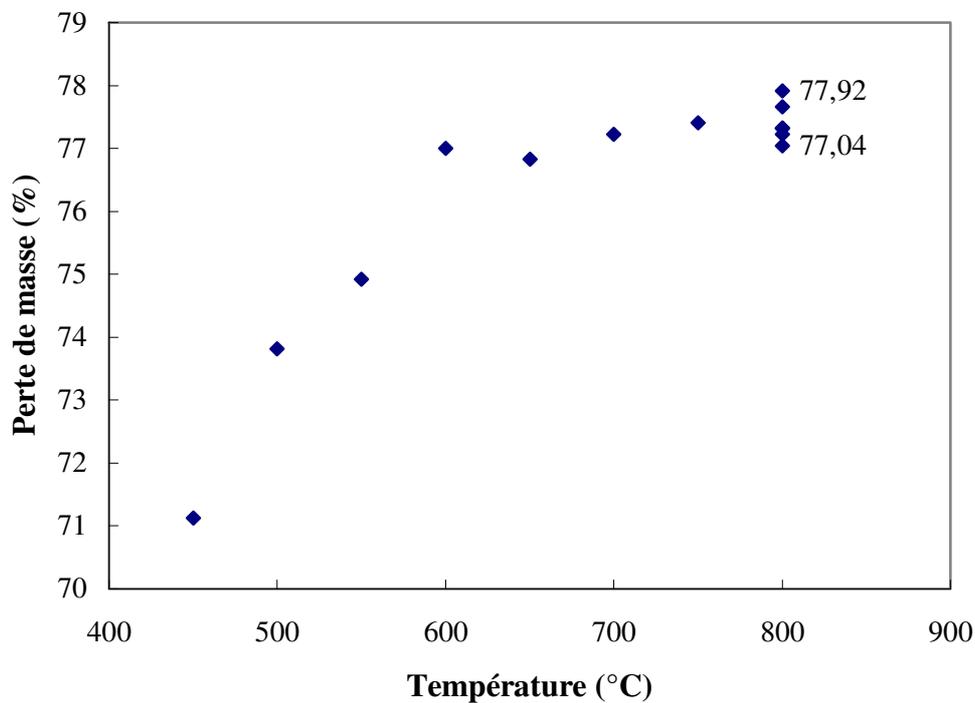


Figure 1. Test de reproductibilité des mesures de perte de masse.

Six échantillons de géométrie identiques ont été pyrolysés à 800°C. La moyenne obtenue est de 77,45% et l'écart type est égale à 0,29%.

L'intervalle de confiance obtenue à 95% pour la valeur de la perte de masse d'un tel échantillon est donc égale à  $77,45 \pm 0,58\%$ .

On peut donc raisonnablement conclure à la bonne reproductibilité de ces expériences puisque la probabilité d'obtenir un écart de plus de 0,6% par rapport à la valeur vraie de la perte de masse est inférieur à 5%.

Concernant les analyses thermiques différentiels et les profils de température obtenus dans le chapitre 1 et 2, ceux ci sont basés sur la moyenne de deux expériences faites dans les mêmes conditions.

De même dans le chapitre 3, où les surfaces spécifiques des charbons actifs faites par analyse BET ont été reproduites deux fois.

## **ETUDE DE LA PYROLYSE DE COMPOSES LIGNOCELLULOSIQUES ET MODELISATION DE CE PROCESSUS**

L'étude de la pyrolyse de composés lignocellulosiques s'avère importante pour une meilleure compréhension des procédés de conversion thermochimiques de la biomasse.

L'étude expérimentale de la pyrolyse de cellulose révèle que le rendement en résidu solide carboné dépend aussi bien des paramètres opératoires utilisés que des caractéristiques géométriques de l'échantillon. Ces résultats expérimentaux sont élargis à des matériaux naturels, et notamment la lignine et l'hémicellulose.

Cette étude est complétée en identifiant les phénomènes thermiques intervenant lors de ce processus par analyse thermique différentielle des constituants de la biomasse.

L'ensemble de ces résultats permet d'effectuer une modélisation de ce processus prédisant le profil de température ainsi que la conversion de la réaction de pyrolyse d'un échantillon cylindrique de bois naturel (hêtre, chêne).

Enfin, un exemple de valorisation du matériau pyrolysé, à savoir la production de charbons actifs est présentée.

## **STUDY OF THE PYROLYSIS OF LIGNOCELLULOSIC COMPOUNDS AND MATHEMATICAL MODEL OF THIS PROCESS**

A study of pyrolysis of lignocellulosic materials is of crucial interest in a better understanding of the thermochemical conversion process of biomass.

Experimental study of the pyrolysis of cellulose reveals that the yield of the carbon solid residue depends as well as operating conditions than the geometric characteristics of the sample. These results have been widened to natural materials, such as lignin and hemicellulose.

This study has been completed by identifying the different thermal phenomenas occurring during this process by differential thermal analysis of the main components of biomass.

All these results allow us to carry out a mathematical model of the process predicting the temperature profile and the conversion of the pyrolysis of a cylindrical wood sample.

Finally, a valorisation's example of the pyrolysed material, in the form of the production of activated carbons is presented.

AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE  
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL  
POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :

Monsieur René GRUBER, Professeur, Université de Metz, IUT, Saint-Avold

Monsieur Ange NZIHOU, Professeur, Ecole des Mines d'Albi-Carmoux, Albi

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

Monsieur PREAU Alexandre

à soutenir devant un jury de l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE,  
une thèse intitulée :

"Etude de la pyrolyse de composés lignocellulosiques et modélisation de ce processus"

en vue de l'obtention du titre de :

DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Spécialité : « Génie des procédés et des produits »

Fait à Vandoeuvre, le 24 janvier 2007

Le Président de l'I.N.P.L.,

F. LAURENT



NANCY BRABOIS  
2, AVENUE DE LA  
FORÊT DE HAYE  
BOITE POSTALE 2  
F - 54503  
VANDOEUVRE CEDEX