Nancy-Université

INPL

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 au même titre que sa version papier. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.
D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite entraîne une poursuite pénale.

Contact SCD INPL: mailto:scdinpl@inpl-nancy.fr

LIENS

Code de la propriété intellectuelle. Articles L 122.4
Code de la propriété intellectuelle. Articles L 335.2 – L 335.10
http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php
http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm

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

Effet catalytique de certains inorganiques sur la sélectivité des réactions de pyrolyse rapide de biomasses et de leurs constituants

THESE
pour obtenir le grade
Docteur de l'Institut National Polytechnique de Lorraine
Discipline : Génie des Procédés et des Produits

Par

Maud AUBER

Ingénieur de l'Ecole Européenne de Chimie, Polymères et Matériaux de Strasbourg,
Université de Strasbourg (France)

Cette thèse a été soutenue publiquement le 27 août 2009

Membres du jury : G. FLAMANT (Rapporteur)
C. GEANTET (Rapporteur)
J.-V. WEBER (Examinateur)
S. BAUMLIN (Examinateur)
J. LEDE (directeur)
A. KIENNEMANN (co-directeur)
M. FERRER (co-directrice)
C. COURSON

Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire des Sciences du Génie Chimique de Nancy (LSGC) et du Laboratoire des Matériaux, Surfaces et Procédés pour la Catalyse de Strasbourg (LMSPC). Je remercie M. M. Sardin et M. F. Garin, directeurs de ces laboratoires, de m'y avoir accueillie.

Je remercie mes directeurs de thèse M. J. Lédé, M. A. Kiennemann et Mme M. Ferrer d'avoir accepté de diriger cette thèse. Merci pour les discussions scientifiques fructueuses et pour leurs relectures attentives de mon manuscrit.

Je remercie également Mme C. Courson pour son aide précieuse, tant scientifique qu'amicale lors de ce travail.

Merci à M. G. Flamant, M. C. Geantet, M. J.V. Weber et M. S. Baumlin d'avoir accepté d'évaluer ce travail et pour leurs ultimes conseils.

Merci à tous les membres du LSGC, du LMSPC et de l'ECPM qui m'ont épaulée lors des difficultés rencontrés au cours de ma thèse, ils se reconnaitront facilement... Une pensée particulière pour Corinne, Anne-Cécile, Suzanne, Yvan, Maryse, Michèle…

Merci également à tous mes amis et à ceux qui m'ont soutenue et permis d'aller au bout de ce travail : Steff, AnnSof, Oliv', Chrystel, Zeb, Guillain, Olivier, Jocelyn, Toutie, Cédric, Lamia, Anne, Matthieu, Darek, Svet, Emmanuelle, Mirella, Erwan, Max, Julien A., Stellou, Seb, Nico, Ivan, Raphaële, Filou, Marie-Emilie, Hélène B., Julien D.

Enfin, merci à ma famille, Papa, Maman, Hélène et Cécile, vous êtes mes piliers !

Face à la roche, le ruisseau l'emporte toujours,
non pas par la force mais par la persévérance.

[H. Jackson Brown]

Résumé

La pyrolyse primaire rapide de cellulose, lignine, xylane et bois de bouleau (réel, reconstitué, lavé ou non) imprégnés par différents types de catalyseurs (KCl, $MgCl_2$, $NiCl_2$ et $ZnCl_2$) est étudiée expérimentalement dans un four à image.

De manière générale, l'effet résultant de l'ajout d'un catalyseur diffère selon le type de biopolymère. Il entraine cependant toujours la diminution de la vitesse de production des liquides et l'augmentation de celle des charbons (effets plus ou moins accentués selon la nature du catalyseur). La composition de phase gazeuse est également modifiée avec augmentation de la fraction volumique en H_2. La nature et la morphologie des charbons dépendent également du type de catalyseur. Pour la cellulose, on montre que la quantité et la composition du composé intermédiaire liquide produit lors de la pyrolyse sont également modifiées.

Des lois linéaires de comportement pyrolytique établies à partir de la simple superposition des observations faites avec les biopolymères pris isolément n'ont pu être établies avec précision, ce qui implique une phrase de modélisation.

Le modèle repose sur l'écriture de bilans de matière et d'énergie au niveau des pastilles de biomasses soumises à une densité de flux de chaleur imposée. L'accord avec les résultats expérimentaux est satisfaisant mais souffre d'une mauvaise connaissance des propriétés physico-chimiques des biomasses. Les écarts proviennent également de la non prise en compte des interactions entre les biopolymères au sein des biomasses réelles. Des actions de recherche dans ces domaines pourraient être recommandées.

Mots clés : pyrolyse rapide, four à image, cellulose, lignine, xylane, bois de bouleau réel, bois de bouleau synthétique, catalyseurs, inorganiques, lois prévisionnelles, modélisation

Abstract

The fast primary pyrolysis of cellulose, lignin, xylan and birch wood (natural, reconstituted, washed or not) impregnated by different types of catalysts (KCl, $MgCl_2$, $NiCl_2$ and $ZnCl_2$) is experimentally studied in an image furnace.

The effect of a catalyst addition differs according to the type of biopolymer. However, the decrease of the liquids and the increase of the char production rates are always observed (the effects are more or less stressed according to the nature of the catalyst). The composition of the gaseous phase is also modified with an increase of the H_2 volume fraction. The nature and morphology of chars depend on the type of catalyst. The quantity and composition of the intermediate liquid compound formed during the pyrolysis of cellulose are also modified.

It's difficult to establish linear laws describing the pyrolytic behavior of biomasses from the simple overlapping of the observations made with basic biopolymers, implying the need of a modelling study.

The model is based on mass and energy balances written at the level of biomasses pellets subjected to a given heat flux density. The agreement with the experimental results is quite good but suffers from a bad knowledge of the physicochemical properties of the biomasses. It is anticipated that the model could give better results if the influence of the interactions between basic biopolymers within the natural biomasses could be estimated and taken into account. Some researches in these domains could be recommended.

Keywords: fast pyrolysis, image furnace, cellulose, lignin, xylan, natural and synthetic birch woods, catalysts, inorganics, predictive laws, modelling

Introduction générale 10

Chapitre I Etude bibliographique 15

I-I- La biomasse et ses constituants 15
I-I-1- Quelques notions de biochimie 15
I-I-2- La cellulose 17
I-I-3- Les hémicelluloses 17
I-I-4- Les lignines 18
I-I-5- Les autres composés organiques du bois 19
I-I-6- Les matières minérales 19
I-I-6-1 Nature des matières minérales 19
I-I-6-2 Comment les minéraux sont-ils liés à la biomasse? 20
I-I-7- La stabilité des biopolymères 21
I-I-7-1 Les interactions entre biopolymères 21
I-I-7-2 Stabilités thermiques et chimiques 21
I-I-7-2-1 Stabilité thermique des biopolymères 22
I-I-7-2-2 Influence du pH et lavage de la biomasse 22
I-I-8- Conclusion 23
I-II- La pyrolyse 24
I-II-1- La pyrolyse lente 24
I-II-1-1 Principe général 24
I-II-1-2 Historique 25
I-II-1-3 La pyrolyse lente actuelle 25
I-II-1-3-1 A l'échelle industrielle 25
I-II-1-3-2 A l'échelle du laboratoire 26
I-II-2- La pyrolyse rapide 27
I-II-2-1 Principe général 27
I-II-2-2 Quelques exemples de réacteurs-procédés 27
I-II-2-2-1 A l'échelle pilote 27
I-II-2-2-2 A l'échelle du laboratoire 32
I-II-3- Les apports de la catalyse 32
I-II-3-1 Historique 32
I-II-3-2 Essor de la catalyse 33
I-III- Influence du type de biomasse étudié et des catalyseurs utilisés 33
I-III-1- Pyrolyse de biomasses réelles en présence de catalyseurs 33
I-III-1-1 Les ajouts d'alcalins et alcalino-terreux 33
I-III-1-1-1 Les alcalins 34
I-III-1-1-2 Les alcalino-terreux 36
I-III-1-2 Les ajouts de métaux de transition 36
I-III-1-3 Les catalyseurs commerciaux 37
I-III-1-4 Les ajouts d'acides 38
I-III-1-5 Conclusion 38
I-III-2- Pyrolyse de la cellulose en présence de catalyseurs 38
I-III-2-1 Observations des résultats bruts 38
I-III-2-2 Les différentes voies de décomposition de la cellulose 40
I-III-3 Pyrolyse de la lignine en présence de catalyseurs 42
I-III-4- Pyrolyse d'hémicelluloses en présence de catalyseurs 43
I-III-5- Conclusion 44
I-IV- Schémas cinétiques utilisés 44

I-IV-1- Le schéma de Broido-Shafizadeh 44
I-IV-2- Les autres schémas réactionnels de dégradation de la cellulose et du bois 46
I-IV-3- Les schémas de décomposition de la lignine 48
I-IV-4- Les schémas de décomposition de l'hémicellulose 49
I-IV-5- Le schéma de Kohler 50
I-IV-6- Constantes physicochimiques associées aux différentes biomasses et constantes cinétiques des principaux processus 51
I-IV-6-1 Constantes physico-chimiques 51
I-IV-6-2 Constantes cinétiques des principaux processus 52
I-IV-6-3 Les enthalpies de réaction 53
I-IV-7- Les données modifiées par l'ajout de minéraux 55
I-IV-8- Conclusion 58
I-V- Lois prévisionnelles de comportement pyrolytique de la biomasse 59
I-V-1- Les lois faisant intervenir uniquement les biopolymères 59
I-V-2- Les lois faisant intervenir les biopolymères et les minéraux 63
I-VI- Conclusion 64
Bibliographie du Chapitre I 66

Chapitre II Matériaux utilisés et dispositif expérimental 81

II-I- Matériaux choisis 81
II-I-1- Matériaux purs 81
II-I-1-1 La cellulose 81
II- I-1-2 Les hémicelluloses 82
II- I-1-3 La lignine AVIDEL 82
II-I-1-4 Les biomasses « reconstituées » et réelles 83
II-I-2- Choix des catalyseurs ajoutés 84
II-I-3- Méthodes d'associations des catalyseurs 85
II-I-4- Forme d'utilisation des matériaux 86
II-II- Dispositif expérimental : le four à image 86
II-II-1-Description générale 86
II-II-2-Zoom sur le dispositif placé au deuxième foyer 89
II-II-3- Expériences et récupération des produits 90
II-II-3-1 Déroulement d'une expérience de pyrolyse au four à image 90
II-II-3-2 Récupération des produits issus de la pyrolyse 91
II-II-4- Avantages et inconvénients de l'utilisation du four à images 91
II-III- Méthodes d'analyse des produits de la réaction 92
II-III-1- Chromatographie en phase gazeuse (GC) 92
II-III-1-1 TCD 92
II-III-1-2 FID 92
II-III-1-3 Etalonnages 93
II-III-2- Chromatographie en phase liquide haute performance (HPLC) 93
II-III-3- Spectrométrie de masse 93
II-III-4- MEB 93
II-III-5- TPO 94
II-III-6- Conclusion 94
Bibliographie du Chapitre II 95

Chapitre III Résultats pour les biopolymères isolés bruts et imprégnés 97

III-I- Résultats pour la cellulose brute et imprégnée 98
III-I-1- Essais préliminaires 98
III-I-2- Evolution des différentes masses 98
III-I-2-1 Perte de masse 99
III-I-2-2 Masse organique ayant réagi 99
III-I-2-3 Masse de liquide 101
III-I-2-4 Masse de résidu solide 102
III-I-2-5 Masse de charbon réel 103
III-I-2-6 Masse de gaz 104
III-I-3- Evolution des « compositions et natures » des produits 105
III-I-3-1 Compositions des gaz 105
III-I-3-2 Natures des charbons 106
III-3-2-1 Expériences d'oxydation en température programmée (TPO) 106
III-I-3-2-2 Observations en microscopie électronique à balayage (MEB)107
III-I-3-3 L'ILC de cellulose 108
III-I-3-3-1 Quantification de l'ILC de cellulose 111
III-I-3-3-2 Analyse des ILC 112
III-I-4- Influence du contre ion 116
III-I-5- Conclusions pour la cellulose 117
III-II- Résultats pour la lignine AVIDEL brute et imprégnée 117
III-II-1- Evolution des différentes masses 117
III-II-1-1 Perte de masse 117
III-II-1-2 Masse de liquide 118
III-II-1-3 Masse de charbon 119
III-II-1-4 Masse de gaz 111
III-II-2- Evolution des « compositions et natures » des produits 121
III-II-2-1 Compositions des gaz 121
III-II-2-2 Natures des charbons 122
III-II-2-2-1 Expériences d'oxydation en température programmée 122
III-II-2-2-2 Observations en microscopie électronique à balayage 123
III-II-3- Conclusions pour la lignine 127
III-III- Résultats pour le xylane brut et imprégné 127
III-III-1- Evolution des différentes masses 127
III-III-1-1 Perte de masse 127
III-III-1-2 Masse de liquide 128
III-III-1-3 Masse de charbon 129
III-III-1-4 Masse de gaz 130
III-III-2- Evolution des « compositions et natures » des produits 131
III-III-2-1 Composition des gaz 131
III-III-2-2 Natures des charbons 132
III-III-2-2-1 Expériences d'oxydation en température programmée 132
III-III-2-2-2 Observations en microscopie électronique à balayage 132
III-III-3- Conclusions pour le xylane 136
III-IV- Autre point de vue : effets par catalyseurs 136
III-IV-1- Effet de KCl 136
III-IV-1-1 Effet sur l'évolution des différentes masses 136
III-IV-1-2 Effet sur la composition des gaz 137
III-IV-1-3 Effet sur la nature des charbons 137

III-IV-2- Effet de $MgCl_2$ 138
III-IV-2-1 Effet sur l'évolution des différentes masses 138
III-IV-2-2 Effet sur la composition des gaz 138
III-IV-2-3 Effet sur la nature des charbons 138
III-IV-3- Effet de $NiCl_2$ 139
III-IV-3-1 Effet sur l'évolution des différentes masses 139
III-IV-3-2 Effet sur la composition des gaz 139
III-IV-3-3 Effet sur la nature des charbons 139
III-IV-4- Effet de $ZnCl_2$ 140
III-IV-4-1 Effet sur l'évolution des différentes masses 140
III-IV-4-2 Effet sur la composition des gaz 140
III-IV-4-3 Effet sur la nature des charbons 140
III-V- Incertitudes sur les résultats 141
III-VI- Synthèse des résultats 142
III-VII- Conclusion 144
Bibliographie du chapitre III 145

Chapitre IV Résultats pour les biomasses reconstituées, réelles et lavées, brutes et imprégnées 147
IV-I- Résultats pour les bouleaux reconstitués brut et imprégné 147
IV-I-1- Evolution des différentes masses 147
IV-I-1-1 Perte de masse 148
IV-I-1-2 Masse de liquide 149
IV-I-1-3 Masse de charbon 150
IV-I-1-4 Masses de gaz 151
IV-I-2- Evolution des « compositions et natures » des produits 153
IV-I-2-1 Compositions des gaz 153
IV-I-2-2 Nature des charbons 153
IV-I-2-2-1 Expériences d'oxydation en température programmée (TPO) 153
IV-I-2-2-2 Observations en microscopie électronique à balayage 154
IV-I-3- Conclusion pour les méthodes 1 et 2 156
IV-II- Résultats pour le bouleau réel brut et imprégné 156
IV-II-1- Evolution des différentes masses 157
IV-II-1-1 Perte de masse 157
IV-II-1-2 Masse de liquide 158
IV-II-1-3 Masse de charbon 159
IV-II-1-4 Masse de gaz 159
IV-II-2- Evolution des « compositions et natures » des produits 160
IV-II-2-1 Compositions des gaz 160
IV-II-2-2 Natures des charbons 161
IV-II-2-2-1 Expériences d'oxydation en température programmée 161
IV-II-3-2-2 Observations en microscopie électronique à balayage 162
IV-III- Résultats pour le bouleau réel lavé brut et imprégné 164
IV-III-1- Evolution des différentes masses 164
IV-III-1-1 Perte de masse 164
IV-III-1-2 Masse de liquide 165
IV-III-1-3 Masse de charbon 166
IV-III-1-4 Masse de gaz 167
IV-III-2- Evolution des « compositions et natures » des produits 168

IV-III-2-1 Compositions des gaz 168
IV-III-2-2 Natures des charbons 168
IV-III-2-2-1 Expériences d'oxydation en température programmée 168
IV-III-2-2-2 Observations en microscopie électronique à balayage 169
IV-III-3- Comparaison bouleaux réels brut et imprégnés et bouleaux lavés brut et imprégnés 172
IV-III-3-1 Comparaison bouleau réel brut et bouleau lavé brut 172
IV-III-3-2 Comparaison bouleaux réels imprégnés et bouleaux lavés imprégnés 172
IV-IV- Autre point de vue : effets par catalyseurs 173
IV-IV-1- Effet de KCl 173
IV-IV-1-1 Effet sur l'évolution des différentes masses 173
IV-IV-1-2 Effet sur la composition des gaz 173
IV-IV-1-3 Effet sur la nature des charbons 173
IV-IV-2- Effet de $MgCl_2$ 174
IV-IV-2-1 Effet sur l'évolution des différentes masses 174
IV-IV-2-2 Effet sur la composition des gaz 174
IV-IV-2-3 Effet sur la nature des charbons 174
IV-IV-3- Effet de $NiCl_2$ 174
IV-IV-3-1 Effet sur l'évolution des différentes masses 174
IV-IV-3-2 Effet sur la composition des gaz 175
IV-IV-3-3 Effet sur la nature des charbons 175
IV-IV-4- Effet de $ZnCl_2$ 175
IV-IV-4-1 Effet sur l'évolution des différentes masses 175
IV-IV-4-2 Effet sur la composition des gaz 176
IV-IV-4-3 Effet sur la nature des charbons 176
IV-V- Synthèse 176
IV-VI- Conclusion 178
Bibliographie du Chapitre IV 180

Chapitre V Modélisation 181

V-I- Le modèle 181
V-I-1- Historique 181
V-I-2- Schéma cinétique associé 181
V-I-3- Philosophie générale du modèle 182
V-I-4- Hypothèses 183
V-I-5- Les équations du modèle, résolution numérique 183
V-I-5-1 Bilans de matière et de chaleur pour la couche 1 184
V-I-5-2 Bilans de matière et de chaleur pour la couche 2 184
V-I-5-3 Bilans de matière et de chaleur pour la couche 3 185
V-I-5-4 Conditions aux limites et constantes physico-chimiques 185
V-I-5-5 Résolution numérique et optimisation des constantes cinétiques 186
V-I-6- Choix des constantes cinétiques associées au schéma cinétique et des constantes physicochimiques 186
V-1-6-1 Enthalpies de réactions 186
V-1-6-2 Constantes physicochimiques 186
V-1-6-3 Energies d'activation et facteurs préexponentiels 188
V-II- Modélisation pour les composés purs et imprégnés par KCl 189

V-II-1- Résultats de la modélisation pour la cellulose pure et imprégnée par 1% de KCl (en cation) 190
V-II-2- Résultats de la modélisation pour la lignine pure et imprégnée par KCl 194
V-II-3- Résultats de la modélisation pour le xylane pur et imprégné par KCl 197
V-III- Modélisation pour des biomasses réelles : cas des bouleaux pur et lavé imprégnés ou non par KCl 199
V-III-1- Résultats de la modélisation pour le bouleau brut et le bouleau imprégné par KCl 199
V-III-2- Résultats de la modélisation pour le bouleau lavé brut et le bouleau lavé imprégné par KCl 201
V-IV- Lois prévisionnelles de comportement pyrolytique 204
V-V- Récapitulatif des résultats 209
V-VI- Analyse et conclusion 210
Nomenclature du chapitre V 213
Conclusion générale et perspectives 214

Annexes 217

A0 Quelques composés : formules chimiques 217
A1 Diversité des constantes cinétiques associées aux processus de pyrolyse de la biomasse 219
A2 Extraction des lignines 221
A2-1 Choix du procédé d'extraction des lignines 221
A2-2 Extraction de lignines de bois de bouleau par le procédé AVIDEL 222
A3 Compléments sur le montage 223
A3-1- Détermination des temps de flash au four à image 223
A3-2- Le débitmètre 225
A3-3- Le Komef 226
A4 Compléments sur les méthodes d'analyse et de caractérisation 228
A4-1 Chromatographie en phase liquide 228
A4-2 Spectrométrie de masse 229
A4-3 Chromatographie en phase gazeuse 231
A4-4 Microscopie électronique à balayage 235
A4-5 Oxydation en température programmée 236
A5 Résultats préliminaires pour la cellulose 239
A6 Valeurs et Bilans 241
A7 Zooms 281
A7-1 Cellulose 281
A7-2 Lignine 287
A7-3 Xylane 288
A7-4 Bouleau reconstitué 289
A8 Effet du Contre Ion 290
A9 Exemples de composition des gaz 292

Introduction générale

La consommation mondiale d'énergie primaire n'a cessé d'augmenter depuis le début de l'ère industrielle. Depuis 1950, cette consommation est devenue quasi exponentielle. Entre 2000 et 2005 [1], elle a augmenté de 10% atteignant environ 11 000 millions de Tonnes équivalent pétrole (Tep). Cette grandeur représente l'équivalent (si tout devait être électrique) de 13 340 réacteurs nucléaires de 1GW fonctionnant à pleine puissance, 24 heures sur 24 toute l'année. De plus, l'émergence de pays tels que la Chine et l'Inde, à des niveaux de production et de technologie très élevés, laisse présumer une augmentation forte et continue de cette consommation. En 2020, ces deux pays consommeront autant d'énergie que l'Amérique du Nord et l'Europe d'aujourd'hui. La consommation mondiale pourrait alors doubler d'ici 2050. La figure I.1 illustre l'évolution et les prévisions de la consommation d'énergie primaire mondiale entre 1970 et 2030.

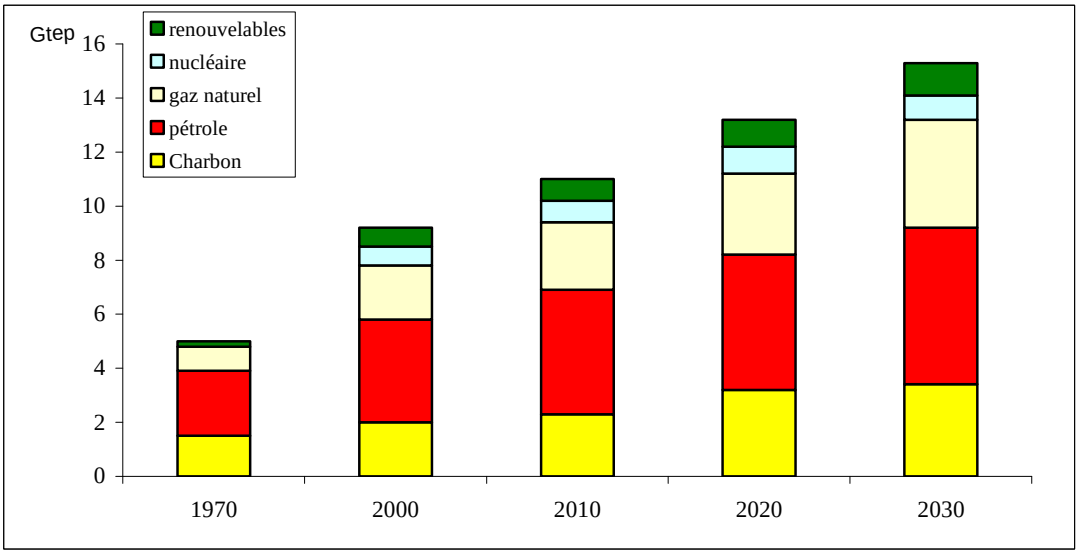


Figure 0.1 Evolution et prévisions de la consommation mondiale d'énergie primaire en millions de Tep entre 1970 et 2030 [2]

Selon l'Agence Internationale de l'Energie (AIE) [1], en 2005, la répartition de l'énergie consommée était la suivante : pétrole environ 35 %, charbon 25 %, gaz 21 %, nucléaire 6 %, biomasse et déchets valorisés environ 10 % ; hydraulique, géothermie, solaire et éolien 3 %.

[1] AIE : Key world energy statistics, 2007, http://www.iea.org
[2] AIE: World Energy Outlook (WEO), 2002, http://www.iea.org

Les réserves mondiales en ressources énergétiques non renouvelables (pétrole, charbon, gaz, uranium) diminuent inéluctablement et rapidement. Au rythme actuel de notre consommation, les réserves prouvées de pétrole correspondraient selon l'AIE [2], à une cinquantaine d'années de production, à un peu plus de 60 ans pour le gaz naturel, à plus de deux siècles pour le charbon, et à une centaine d'années pour l'uranium. De plus, elles sont inégalement réparties sur la planète et se concentrent principalement dans des zones géopolitiques perturbées. La figure I.2 illustre la répartition des réserves mondiales prouvées de pétrole brut.

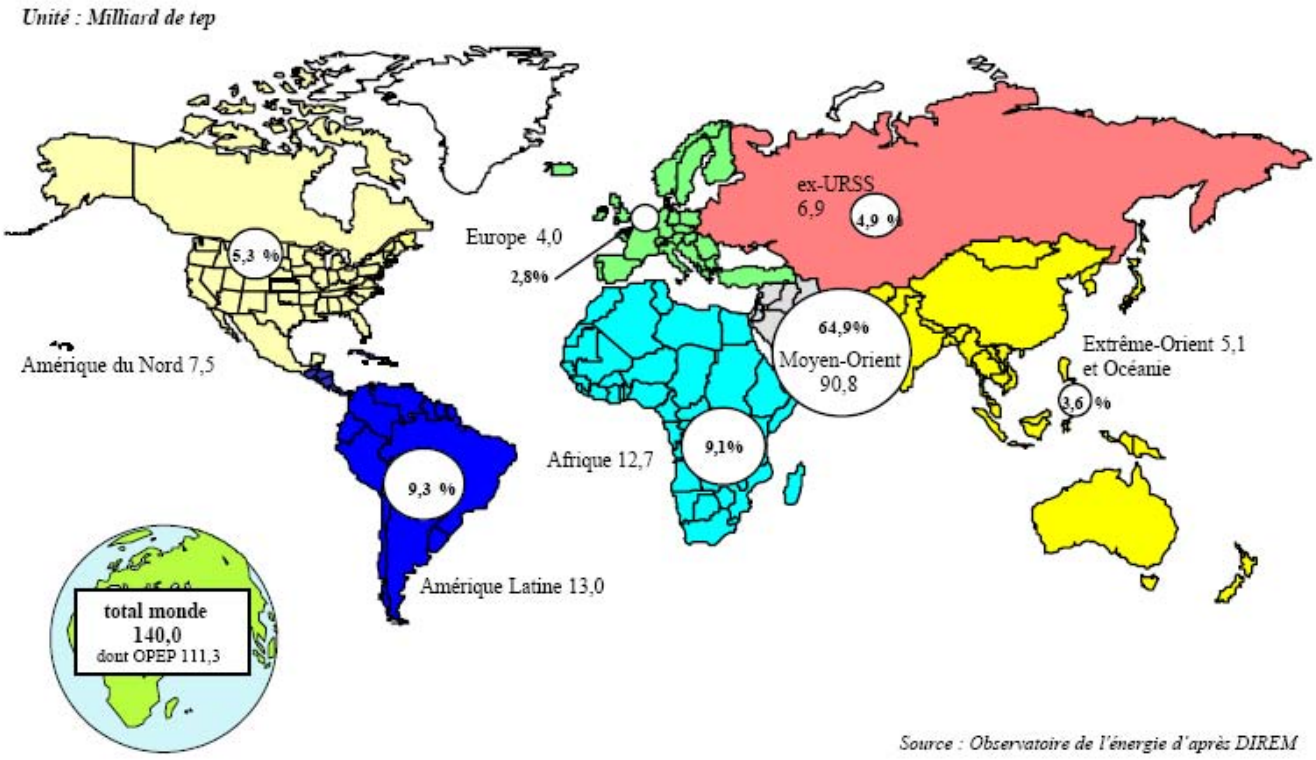


Figure 0.2 Répartition des réserves mondiales prouvées de pétrole brut (en%) au 01/01/2004 [3]

Outre les problèmes économiques actuels dus aux cours extrêmement variables du prix du baril de pétrole, l'utilisation des sources fossiles d'énergie entraîne l'émission de nombreux polluants. En 2005, les émissions mondiales de CO_2 dues à l'énergie ont atteint 27,1 milliards de tonnes [4]. Ce polluant est avec le méthane l'un des principaux gaz à effet de serre contribuant au réchauffement de la planète.

Le protocole de Kyoto, ouvert à ratification le 16 mars 1998 est entré en vigueur en février 2005. Il a été ratifié à ce jour par 172 pays à l'exception notable des Etats-Unis. Il

[2] AIE: World Energy Outlook (WEO), 2002, http://www.iea.org
[3] http://www.industrie.gouv.fr/energie/statistiques-energie.htm
[4] http://www.industrie.gouv.fr/energie/statisti/pdf/co2-monde.pdf

comporte des engagements de réduction des émissions de gaz à effet de serre pour 38 pays industrialisés, avec une réduction globale de 5,2 % des émissions de CO_2 d'ici 2012 par rapport aux émissions de 1990. Ces engagement ont été renforcés et renouvelés à la conférence de Bali en décembre 2007 avec l'adoption d'une « feuille de route » en vue d'un accord global d'ici 2009 pour la période s'ouvrant après 2012. La nouveauté principale a été de définir une contribution différenciée pour les pays en développement et les pays émergents [5].

Afin de satisfaire ces engagements, le développement des énergies renouvelables constitue une alternative particulièrement attrayante. La France, soutenue par l'union européenne, développe une politique de maîtrise de la demande d'énergie, de diversification des sources d'énergie et encourage la recherche dans le secteur de l'énergie à travers différents programmes. En 2003, le gouvernement français a annoncé qu'il s'engageait à diviser par 4 les émissions de gaz à effet de serre dans notre pays d'ici 2050. Les énergies renouvelables (énergies éolienne, solaire, géothermique, marémotrice, hydroélectrique, biomasse) sont issues de sources non fossiles, renouvelables à l'échelle humaine et donc sont inépuisables. Elles permettraient de répondre en 2010 à environ un tiers des réductions d'émissions de gaz à effet de serre que la France doit réaliser pour satisfaire aux engagements du Protocole de Kyoto. Mais l'objectif de 5,75 % pour la part des biocarburants dans la consommation de carburants d'ici 2010, fixé sur la base de la directive 2003/30/CE , ne sera probablement pas atteint si les politiques actuelles ne sont pas renforcées. La commission du 10 janvier 2007 (COM(2006)848) a fixé l'objectif d'amener la part des sources d'énergies renouvelables dans la consommation d'énergie de l'union européenne à 20% en 2020 avec un objectif minimal de 10% pour les biocarburants (contre 1% aujourd'hui en France). Le grenelle de l'environnement a depuis soulevé le problème que le développement des cultures dédiées aux biocarburants engendreraient directement ou non des changements d'affectation des sols et donc modifieraient les bilans carbones préalablement établis, complexifiant ainsi le problème [6].

En 2005, la répartition des différentes sources d'énergie renouvelables pour la production d'électricité dans l'Union Européenne était la suivante: 66,1 % pour l'énergie hydraulique, 16,3 % pour l'énergie éolienne, 15,8 % pour la biomasse, 1,2 % pour l'énergie géothermique et 0,3 % pour l'énergie thermique et photovoltaïque.

Les énergies renouvelables ont peu d'impact sur l'environnement et globalement n'engendrent pas d'émission de gaz à effet de serre. Elles constituent un atout majeur pour consommer de l'énergie avec sobriété et efficacité. Il faut tout de même noter que ses potentiels peuvent être variables (localisation, climat…). Un des avantages de la biomasse par rapport aux autres énergies renouvelables est qu'elle est disponible relativement facilement. Il est ainsi possible de l'utiliser en fonction des besoins. La biomasse capte et stocke de l'énergie solaire qu'il est ensuite possible de restituer sous forme de combustibles ou de carburants, sans impact sur l'effet de serre puisque la quantité de dioxyde de carbone rejetée est annulée par celle captée par la biomasse pour se développer (photosynthèse).

[5] http://www.diplomatie.gouv.fr/fr/actions-france_830/environnement-developpement-durable_1042/diplomatie-environnementale_1115/changement-climatique_2496/conference-bali-03-14.12.07_56872.html
[6] http://www.legrenelle-environnement.fr/grenelle-environnement/IMG/pdf/rapport_final_comop_10.pdf

La valorisation énergétique de la biomasse conduit à trois formes d'énergie, en fonction du type de biomasse et des techniques mises en œuvre : la chaleur, l'électricité via une pile à combustible (la pile peut être alimentée par de l'hydrogène provenant de la valorisation de la biomasse), chaleur et électricité combinées en cas de cogénération, ainsi que la force motrice de déplacement (biocarburants, H_2). Ces filières de valorisation de la biomasse peuvent être classées en trois catégories :

- les voies de conversions biologiques reparties en deux sous-catégories :
    - la digestion anaérobie ou méthanisation souvent réservées aux déchets (bagasse de cannes à sucre, …)
    - la fermentation alcoolique pour une application biocarburant favorisant la valorisation de biomasses à glucide (céréales, betteraves sucrières, canne à sucre, etc...)
- la fabrication des esters d'huiles végétales qui résulte plutôt de la valorisation des biomasses oléagineuses (riche en lipides), aussi cultivées pour l'industrie alimentaire (colza, palmier à huile, etc..) donnant des huiles ou dérivés pour une application biocarburants.
- les voies de conversions thermochimiques de la biomasse : combustion, pyrolyse et gazéification, privilégiant les biomasses de type lignocellulosique : bois, bagasse de canne à sucre, fourrage, etc…

Les carburants directement issus de conversions biologiques ou les esters d'huiles végétales sont dits de première génération. Leur inconvénient majeur est que leur développement entre en compétition avec les cultures alimentaires. En 2005, le biodiesel représentait 81,5 % des biocarburants produits dans l'UE, tandis que le bioéthanol représentait 18,5 % du total. Les procédés de combustion, pyrolyse et gazéification, engendrent la production de biocarburants dits de deuxième génération. Ils sont fabriqués à partir de toutes les parties des plantes, y compris des déchets et résidus agricoles. La lignine, important déchet de l'industrie papetière, jusque là non exploitée, pourrait alors être valorisée. Selon le ministère français de l'écologie, les seuls biocarburants de deuxième génération pourraient couvrir entre 20 et 30 % des besoins en carburants de l'Europe des 25 à l'horizon 2020 ou 2030.

C'est dans ce contexte d'intérêt pour les énergies renouvelables et la biomasse en particulier que le Centre National de Recherche Scientifique (CNRS) a décidé de soutenir un programme de recherche d'action concertée incitative (ACI) « Energie, conception durable » en octobre 2004, pour une durée de trois ans. Dans ce programme, le projet BIOMASTERS (Biomasse : Maîtrise de la structure, des conditions thermiques et de la réactivité pour une sélectivité donnée) fait appel aux compétences de 5 laboratoires spécialisés dans le domaine de la biomasse et de sa valorisation.

L'un des objectifs de BIOMASTERS est de permettre, par une démarche systématique, une prédiction du comportement thermique (pyrolyse) de biomasses réelles à partir de celui de chacun de ses principaux éléments. Le travail fondamental a été effectué dans des conditions thermiques couvrant l'ensemble des situations rencontrées dans la plupart des réacteurs réels en

fonctionnement. Un objectif est de déterminer l'effet de la présence de minéraux ou catalyseurs, naturellement présents dans la biomasse ou non, sur le comportement thermique de la biomasse.

Le laboratoire des Surfaces Cellulaires et Signalisation des Végétaux (SCSV) de Toulouse, chargé de l'étude de la structure de la biomasse, a apporté ses connaissances dans le domaine de la biologie et des biotechnologies végétales. Il a fourni aux autres laboratoires différentes biomasses permettant que chacun travaille sur les mêmes bases (matière premières, sources). Le Laboratoire des Matériaux, Surfaces et Procédés pour la Catalyse de Strasbourg (LMSPC) a pris en charge la préparation et la caractérisation des propriétés des catalyseurs. Le centre de Recherche d'Albi en génie des Procédés des SOlides Divisés, de l'Energie et de l'Environnement (RAPSODEE), le Laboratoire des Sciences du Génie Chimique (LSGC) de Nancy et le Laboratoire de Chimie et Applications (LCA) de Saint Avold ont été chargés d'étudier différents types de pyrolyses (lente et rapide) dans différents réacteurs. Le LCA a étudié la pyrolyse lente en ATG, le LSGC, la pyrolyse rapide dans un four à image et RAPSODEE, la pyrolyse rapide dans un réacteur à lit entraîné. Le LSGC est coordinateur de ce projet.

Cette thèse s'est déroulée dans le cadre d'une collaboration entre le LSGC et le LMSPC. Mon travail a consisté à prédire le comportement pyrolytique de biomasses de compositions données à partir de celui de ses principaux éléments en présence de catalyseurs naturels ou ajoutés. Nous nous sommes plus précisément intéressés aux seuls processus primaires de décomposition thermique catalytique de la biomasse. Nous avons travaillé sur la pyrolyse des composés modèles : cellulose, lignine, hémicellulose (principaux composants de la biomasse végétale), afin de pouvoir établir, à terme, des lois prédictives de comportement pyrolytique de n'importe quelle biomasse connaissant sa composition. Des biomasses réelles (bouleau) et des biomasses déminéralisées et synthétiques reconstituées à partir des principaux composants (cellulose, lignine, hémicellulose, cendres, …) ont été également étudiées afin de valider ces lois.

Le chapitre I de cette thèse s'appuie sur une revue bibliographique complète des travaux déjà effectués dans le domaine et permettant de définir les catalyseurs pouvant conduire à une production optimale de tel ou tel produit (H_2, huiles, char…). Le chapitre II est une description des matériaux utilisés et du dispositif sur lequel les expériences de pyrolyse de biomasse ont été menées. Les chapitres III, IV et V présentent les aspects théoriques, expérimentaux et de modélisation des résultats.

Chapitre I Etude bibliographique

I-I- La biomasse et ses constituants

La biomasse est constituée de l'ensemble des végétaux et des animaux ainsi que les déchets organiques qui leur sont associés. Dans le domaine de l'énergétique cette définition apparaît comme trop restrictive et le terme biomasse englobe alors les déchets agricoles et forestiers, les déchets végétaux provenant du secteur de la transformation alimentaire, les déchets de bois mais aussi les boues des systèmes d'épuration, les déchets ménagers, les cultures dédiées à la production d'énergie (cultures forestières, agricoles, etc.). Dans la suite de l'étude, le terme biomasse sera utilisé pour désigner uniquement la biomasse végétale lignocellulosique.

La biomasse végétale, dont la teneur en eau varie dans le temps, est principalement composée de carbone, d'oxygène, d'hydrogène, d'azote et de matières minérales appelées cendres. La composition en C, H, O est assez constante pour les différents types de biomasse (ex : $C_6H_9O_4$ pour le bois) alors que la composition en matières minérales varie énormément. Les principaux constituants organiques de la biomasse végétale sont : la cellulose, l'hémicellulose et la lignine. Ces biopolymères seront étudiés plus en détails dans les paragraphes suivants après avoir fait quelques rappels de biochimie.

I-I-1- Quelques notions de biochimie

Les cellules végétales sont les unités élémentaires, très nombreuses, constituant les organismes végétaux [1, 2]. Elles sont principalement constituées par un noyau cellulaire entouré d'un cytoplasme dans lequel se trouvent la vacuole et divers organites, et d'une paroi pectocellulosique qui la protège. La figure I.1 représente le schéma d'une cellule végétale et de ses principaux constituants.

[1] Centre de ressources sur les semences et les espèces végétales, groupement national interprofessionnel des semences et plans (GNIS) : http://www.gnis-pedagogie.org/pages/classbio/chap2/7.htm
[2] Le monde des végétaux, la cellule végétale : http://www.creaweb.fr/bv/cellule.html

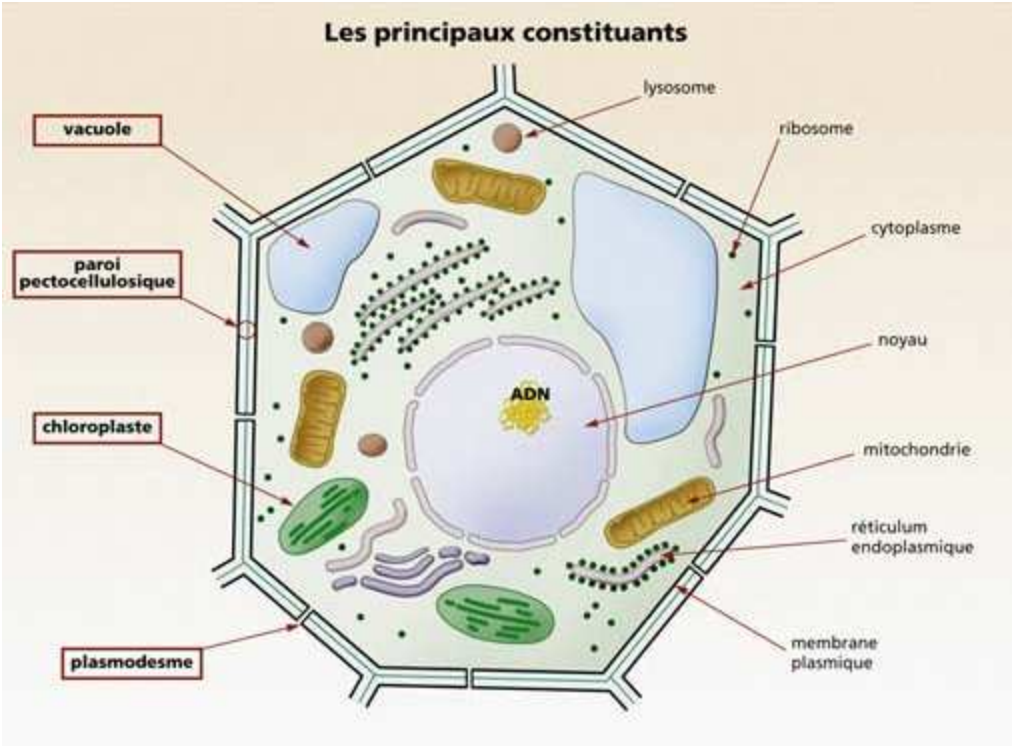


Figure I.1 Schéma d'une cellule végétale [3]

La paroi pectocellulosique rigide est l'enveloppe la plus externe. Elle est spécifique de la cellule végétale et la protège. La figure I.2 donne le schéma de la structure de la paroi pectocellulosique. Elle est constituée d'eau et d'une armature de fibres de cellulose bordées d'hémicellulose (en rouge) [Carpita *et al*, 1993]. Les molécules d'hémicellulose sont reliées à un ciment complexe (en vert) composé de pectine enrichie en composés phénoliques pour renforcer la rigidité (lignine) et enfin tramées par des protéines (en noir). Cette paroi assure les échanges entre les cellules par l'intermédiaire des plasmodesmes.

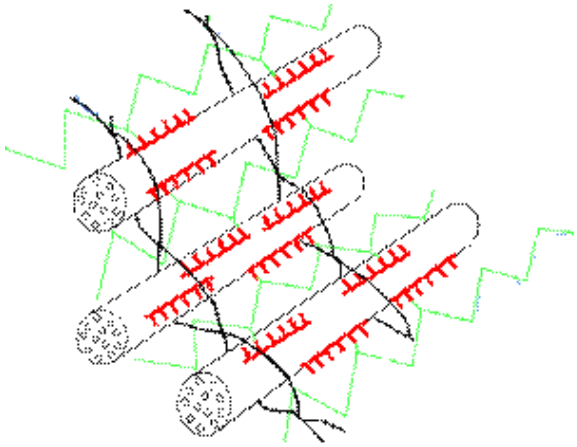


Figure I.2 Schéma de la structure de la paroi pectocellulosique [4].

[3] Centre de ressources sur les semences et les espèces végétales, groupement national interprofessionnel des semences et plans (GNIS) : http://www.gnis-pedagogie.org/pages/classbio/chap2/7.htm
[4] La paroi pectocellulosique, Wikipédia : http://fr.wikipedia.org/wiki/Paroi_pectocellulosique#La_lignification

A l'intérieur de la cellule, se trouve le cytoplasme. Dans le cytoplasme, plusieurs éléments sont présents dont la vacuole qui représente souvent 90% du volume cellulaire [5]. La vacuole est constituée de solutions parfois cristallisées et permet le stockage de l'eau, d'ions, de sucres, de dérivés azotés et de produits de dégradation.

I-I-2- La cellulose

La cellulose est le polymère le plus abondant de la biomasse végétale (43 à 60 %) [Hagglund, 1951]. Sa teneur varie selon la biomasse. Sa structure est donnée figure I.3. La cellulose est un glucide : il s'agit d'un polymère linéaire à très longue chaîne stéréorégulière formée de maillons de D(+)glucose de formule brute : $C_6H_{10}O_5$ reliés entre eux par des liaisons éthers. Les carbones des unités glucosidiques sont en conformation chaise (très stable). Le nombre de maillons ou degré de polymérisation (DP) varie suivant l'origine de la cellulose mais sa composition est la même pour toutes les espèces. L'ordre de grandeur de ce degré de polymérisation est d'environ 10 000 pour la cellulose naturelle. Les molécules sont condensées en micelles associées en microfibrilles et sont partiellement cristallines.

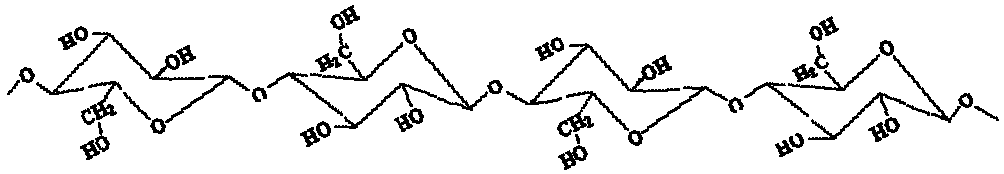


Figure I.3 Structure de la cellulose

I-I-3- Les hémicelluloses

Les hémicelluloses sont des hydrates de carbone qui constituent 20 à 40% de la masse de la biomasse. Plus précisément, les hémicelluloses sont des polymères à structure ramifiée à base de monomères en C_6 : les hexosanes (mannanes, galactanes…) ou en C_5 : les pentosanes (xylanes, arabanes…). Leur composition élémentaire est voisine de celle de la cellulose. Le rapport C_5/C_6 est différent selon la biomasse étudiée. Les unités en C_6 constituent le squelette mais possèdent une structure moins stable que les glucoses de la cellulose (bateau, bateau croisé, enveloppe). Les hémicelluloses sont irrégulières, assez amorphes, peu stables thermodynamiquement et facilement hydrolysables. Leur degré de polymérisation est beaucoup plus faible que celui de la cellulose : entre 50 et 300.

Le xylane (poly ß-D-xylopyranose : $(C_5H_{10}O_5)_n$), est le composant principal des hémicelluloses, il est utilisé dans les expériences de valorisations thermochimiques des hémicelluloses en tant que polymère modèle [Whistler *et al*, 1959 ; Goring, 1963 ; Ramiah, 1970 ; Shafizadeh *et al*, 1972 ; Bar-Gadda, 1980 ; De Groot *et al* 1988 ; Bilbao *et al*, 1993 ; Varhegyi *et al*, 1997 ; Di Blasi *et al*, 1997 ; Jensen *et al*, 1998 ; Orfao *et al*, 1999 ; Fisher *et al*, 2002].

[5] Roger Prat, La cellule végétale - 2004
http://www.futura-sciences.com/fr/comprendre/dossiers/doc/t/botanique/d/la-cellule-vegetale_439/c3/221/p4/

I-I-4- Les lignines

Les lignines sont des polymères complexes, amorphes, stables, assez hydrophobes et à haut poids moléculaire. Les formulations des lignines sont très différentes de celles des deux autres biopolymères. Le noyau benzénique forme la base de leur structure. Leurs compositions exactes ne sont pas bien définies. L'alcool coumarique, l'alcool conifférylique et l'alcool sinapylique, (voir figure I.4) sont les trois unités constituant les polymères de lignine. Ces trois alcools ont tous une fonction phénol et une chaine latérale correspondant à une chaîne primaire de trois carbones avec une double liaison carbone-carbone. Ils se différencient par des groupements méthoxy accrochés en ortho sur le noyau aromatique. Leurs proportions respectives sont variables selon le type de biomasse (espèce végétale, âge, conditions de croissance…).

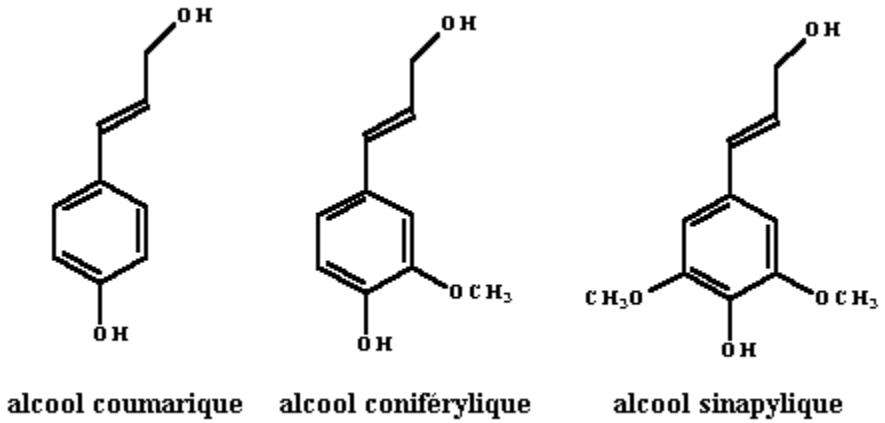
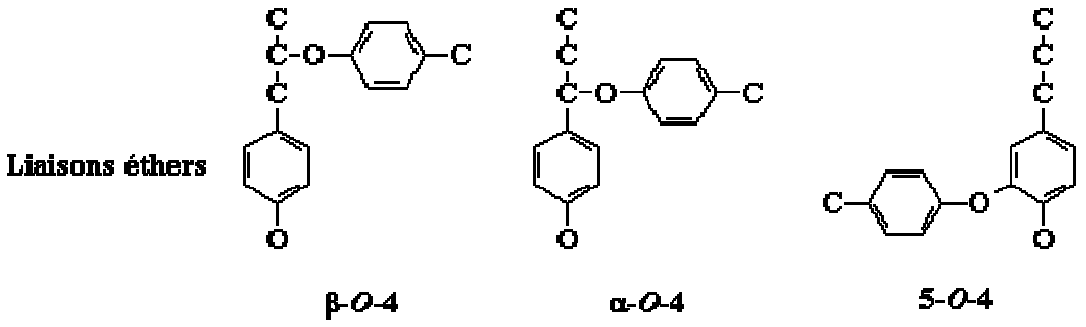


Figure I.4 Polymères unité des lignines

Selon les méthodes d'extractions utilisées, les composés obtenus sont très différents. Jusqu'ici, la lignine était considérée comme un polymère tridimensionnel, de récents travaux ont montrés qu'elle peut être linéaire et que des procédés tel que le procédé Avidel conduisent à l'extraction de lignines proches de leur état natif [Lam *et al*, 2001, Banoub *et al*, 2003]. La structure des lignines est très complexe à cause de la présence de nombreux types de liaisons entres les diverses unités. Les plus rencontrées sont les liaisons éthers (polymérisation à partir de la double liaison de la chaine latérale ou des oxygènes accrochés en ortho sur le cycle) et carbone-carbone [Joly, 2003]. Elles sont représentées sur la figure suivante (Figure I.5):

a)



b)

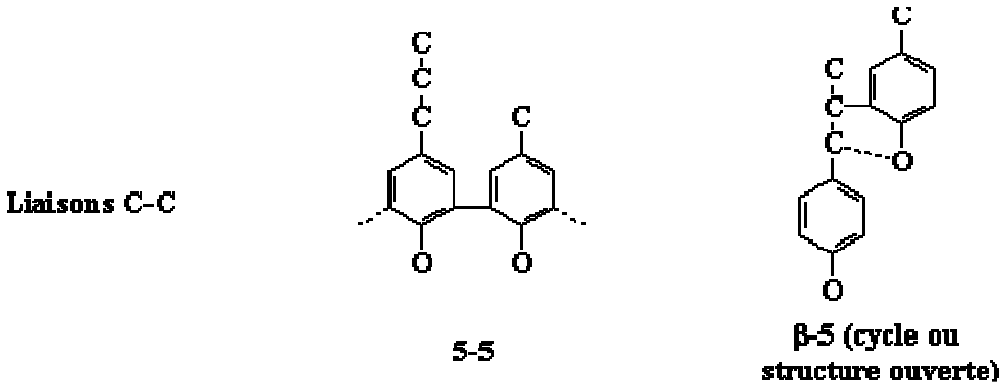


Figure I.5 a et b : Types de liaisons les plus rencontrées dans les lignines

I-I-5- Les autres composés organiques du bois

Ces autres composés sont des résines (1 à 3% en masse dans la biomasse) et des tanins (phénols complexes), des latex, des pectines (chaîne d'acide uronique), des essences odorantes, des matières colorantes (carotène, quinones…) etc… Ces composés sont souvent regroupés et identifiés sous le terme d'extractibles.

I-I-6- Les matières minérales

I-I-6-1 Nature des matières minérales

La teneur en matière minérale est très variable d'une espèce à l'autre [6] . Elle dépend des conditions de croissance des plantes. La composition du sol a une influence considérable sur les éléments incorporés (alcalins, alcalino-terreux, métaux de transition…) et la nature de leurs sels (sulfates, carbonates, chlorures…). La nature et la quantité des matières minérales varient avec les diverses parties de l'arbre. L'écorce en contient plus que le bois, les branches plus que le tronc et le tronc plus que les racines. Une variation suivant la saison d'abattage a été constatée [6].

Les principales biomasses analysées contiennent du soufre, du phosphore, du chlore, du silicium, du potassium, du calcium, du magnésium, du fer, du sodium, exceptionnellement de l'aluminium, du zinc, etc… Des exemples de composition de cendres de différentes biomasses sont donnés dans le tableau I.1. [Pan *et al*, 1989 ; Raveendran *et al*, 1995].

[6] ECN: Energy Center of the Netherlands, http://www.ecn.nl/publicaties/

Tableau I.1 Compositions en éléments atomiques de quelques biomasses [Pan *et al*, 1989 ; Raveendran *et al*, 1995] (en 10^{-6} g/ g biomasse sèche)

	Al	Ca	Fe	Mg	Na	K	P	Si	Zn
Bagasse	--	1518	125	6261	93	2682	284	17340	--
Paille de riz	--	1793	533	1612	132	9061	337	220690	--
Paille de blé	2455	7666	132	4329	7861	28930	214	44440	--
Bois (feuillu)	--	1500	--	200	30	1000	140	--	9

I-I-6-2 Comment les minéraux sont-ils liés à la biomasse?

Dans les publications, les termes cendres, minéraux et inorganiques sont employés et pas toujours à bon escient. Rigoureusement, les cendres constituent les résidus (sous forme d'oxydes) issus de la combustion. Les minéraux et les inorganiques définissent l'ensemble des ions présent dans la biomasse initiale. Si la composition de cendre est facilement connue, il est plus difficile de déterminer la forme initiale de ses constituants. A cette complexité s'ajoute le changement de nature des minéraux au cours de la transformation thermochimique de la biomasse. Ainsi, les cations peuvent s'associer sous différentes formes au cours d'une gazéification : oxydes, carbonates, sulfates, chlorures ou phosphates [Zevenhoven-Onderwater *et al*, 2001].

Ceci ne nous informe pas sur la forme d'association initiale des minéraux avec les biopolymères et la biomasse. Dans la suite de l'étude, notre objectif sera de nous rapprocher le plus possible des conditions réelles d'association des minéraux naturellement présents dans la biomasse.

Les ions des sels sont répartis dans trois compartiments de la cellule : la paroi, le cytoplasme et la vacuole[7]. Certains ions comme K^+, Cl^-, Na^+ ou encore NO_3^- sont très mobiles et circulent entre les compartiments. Ainsi, certains de ces éléments imprègnent les cellules par leurs solutions. La paroi pectocellulosique (surtout composée de cellulose, d'hémicelluloses et de matières pectiques) se comporte alors comme une sorte d'échangeur d'ions, les anions étant exclus de la paroi car elle est elle-même chargée négativement. Les anions se trouvent donc dans la vacuole et principalement dans le cytoplasme (Cl^-, NO_3^-, anions organiques, malates, citrates…) [4]. K^+ est surconcentré dans le cytoplasme puis deux à quatre fois moins présent dans la vacuole et enfin très peu présent dans la paroi. Na^+ est concentré dans la vacuole (où sa charge est équilibrée par des anions nitrate, malate, chlorure ou des acides organiques) moins présents dans le cytoplasme et dans la paroi.

D'autres ions (Ca^{2+} et Mg^{2+}) sont peu mobiles et fortement attachés à des structures (par exemple sous formes de colloïdes dans la paroi). Ca^{2+} est majoritaire dans la vacuole, où il peut parfois cristalliser, et dans la paroi. D'ailleurs, ces cristaux sont bien

[4] La paroi pectocellulosique, Wikipédia : http://fr.wikipedia.org/wiki/Paroi_pectocellulosique#La_lignification
[7] GNIS : http://www.gnis-pedagogie.org/pages/classbio/chap2/7.htm,
Le monde des végétaux, la cellule végétale : http://www.creaweb.fr/bv/cellule.html

connus des praticiens et sont visibles au microscope [8]. Les carboxylates, naturellement présents dans les déchets issus des pectines ou résultants de l'oxydation des alcools secondaires des celluloses, fixent Ca^{2+} et Mg^{2+}. Par conséquent Ca^{2+} et Mg^{2+} sont principalement associés aux pectines et à la cellulose (Figure I.6).

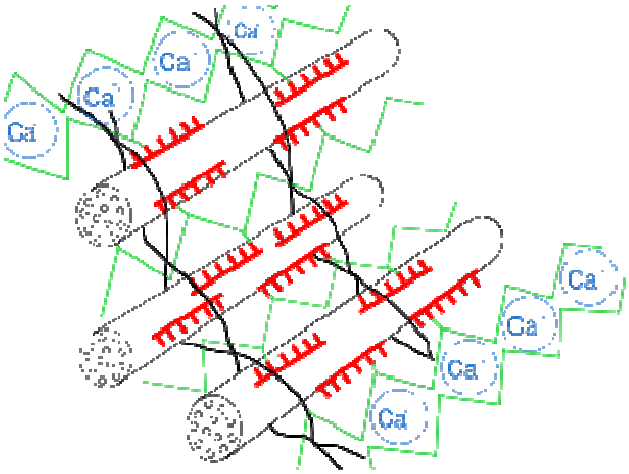


Figure I.6 Schéma de la structure de la paroi pectocellulosique associée au calcium [9]

I-I-7- La stabilité des biopolymères

I-I-7-1 Les interactions entre biopolymères

Les polysaccharides de l'hémicellulose et de la cellulose sont des constituants de la paroi des cellules végétales [Carpita *et al*, 1993] comme nous l'avons vu dans I/1. En fait, les microfibrilles de la cellulose sont interconnectées avec les polysaccharides des hémicelluloses (xyloglucanes) pour empêcher les microfibrilles de s'associer et de former de gros blocs qui rendraient la structure beaucoup moins flexible [Whitney *et al*, 1999, Hayashi *et al*, 1987]. Les molécules de xyloglucanes forment des complexes avec la cellulose en s'adsorbant à sa surface via des liaisons hydrogènes et/ou de types Van der Waals [Hanus, 2006].

Les lignines et la cellulose sont également liées. Les noyaux aromatiques des lignines se positionnent parallèlement à la surface de la cellulose pour pouvoir induire des interactions π ou des liaisons hydrogène [Besombes, 2005].

Ainsi, il apparaît très clairement que les structures des polymères des principaux constituants de la biomasse sont intimement liées entre elles.

I-I-7-2 Stabilités thermiques et chimiques

Certaines opérations ou prétraitements peuvent amorcer la dégradation des polymères et/ou de la biomasse avant la pyrolyse, en cassant les interactions entre les biopolymères, en transformant certaines fonctions et/ou en favoriseraient la rupture de certaines liaisons.

[8] Passion bois : www.passion.bois.free.fr
[9] La paroi pectocellulosique, Wikipédia : http://fr.wikipedia.org/wiki/Paroi_pectocellulosique#La_lignification

I-I-7-2-1 Stabilité thermique des biopolymères

Les expériences de stabilité thermique montrent que les hémicelluloses commencent à se dégrader très tôt en thermogravimétries (dès 125°C). Les lignines amorcent leurs dégradations vers 150°C et la cellulose vers 200°C. [Maschio *et al*, 1994]. Ces niveaux thermiques de stabilité peuvent fortement dépendre du type de chauffage et des flux thermiques échangés (par exemple pyrolyses lentes / rapides). Ces résultats pourront être déterminants pour décider d'un mode d'association d'un catalyseur (voir chapitre II).

I-I-7-2-2 Influence du pH et lavage de la biomasse

Influence du pH

La figure I.7 montre que les chaînes de cellulose sont reliées entre elles par des liaisons hydrogène [Satge, 2002]. Lors de l'hydrolyse acide, les liaisons hydrogène ainsi qu'une partie des ponts oxygénés reliant les monomères entre eux sont rompues. Ceci provoque le gonflement des fibres et la diminution du degré de polymérisation. L'acide coupe les liens entre les chaînes polymériques avant même le début de la pyrolyse[10]. Des hydrolyses basiques sont également possibles.

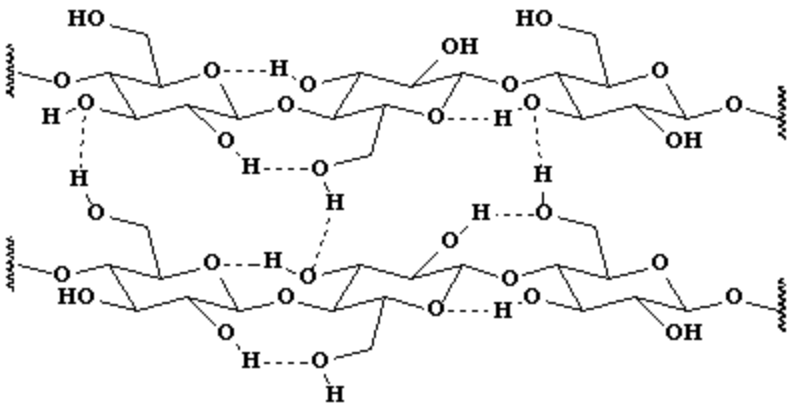


Figure I.7 Liaisons hydrogène de la cellulose

Les traitements acides agissent également sur l'hémicellulose en dégradant les polymères (structures proches de celle de la cellulose). [Nowakowski *et al*, 2007 ; Fahmi *et al*, 2007; Ravendran *et al*, 1995; Müller-Hageborn *et al*, 2003; Jensen *et al*, 1998]

Enfin Bobleter [Bobleter, 1994] décrit les hydrolyses basiques et acides de la lignine via les clivages des liaisons éther.

[10] Maréchal E., Polycondensation, polyaddition et modification des polymères, Techniques de l'ingénieur, J5 831

Lavage de la biomasse

Dans le but d'étudier l'influence des minéraux, la biomasse a été relativement souvent lavée. Dans la littérature, le nombre de procédures de lavage est quasiment égal au nombre de publications parues sur le sujet. Certains de ces lavages sont réalisés dans des conditions assez agressives en présence d'acides ou de bases (à chaud ou à froid) ou bien encore d'eau chaude [Pan *et al*, 1990 ; Jensen *et al*, 1998 ; Raveendran *et al*, 1995 ; Pan *et al*, 1989, Müller-Hageborn *et al*, 2003, Chen *et al*, 2006 ; Nowakowski *et al*, 2007] et d'autres dans des conditions douces c'est-à-dire à l'eau froide et à pH neutre [Lee *et al*, 2005 ; Encinar *et al*, 1997 ; Font et al, 1988, Fahmi *et al*, 2007 ; Jensen *et al*, 1998, Jenkins *et al*, 1996 ; Turn *et al* , 1997]. N'oublions pas que toute modification du pH peut dégrader la biomasse, les lavages acido-basiques n'échappent pas à cette règle.

Les traitements agressifs sont très efficaces pour l'élimination des minéraux. Ainsi, Pan *et al* [Pan *et al*, 1989] éliminent quasiment tous les minéraux contenus dans le bois qu'ils utilisent en le lavant avec de l'acide chlorhydrique (0,05 $mol.L^{-1}$) à température ambiante (voir tableau I.2).

Tableau I.2 Compositions en éléments atomiques du bois brut et lavé (en 10^{-6} g / g biomasse sèche) [Pan *et al*, 1989]

	Ca	Mg	P	K	Na	Zn
Bois	1500	200	140	1000	30	9
Bois lavé	12	1	8	5	7	0

Les traitements réalisés par simple lavage à l'eau distillée semblent tout aussi efficaces. Ainsi, Fahmi *et al* [Fahmi *et al*, 2007] rapportent qu'en lavant pendant 2h la biomasse à l'eau distillée (en maintenant une agitation constante), une élimination allant de 71 à 79% des minéraux présents est possible en fonction du type de biomasse traitée. De même, Font *et al* [Font *et al*, 1988] n'analysent plus que 0,2% de cendres dans des coques d'amandes après un lavage à l'eau distillée (sans plus de précision). Enfin, Jenkins *et al* [Jenkins *et al*, 1996], Turn *et al* [Turn *et al*, 1997] et Jensen *et al* [Jensen *et al*, 1998] ont utilisé la même technique de lavage : 1g de biomasse est maintenu sous agitation dans 150mL d'eau distillée pendant 10h, puis filtré. La même opération est renouvelée Ceci leur permet d'éliminer plus de 90% des minéraux initialement présents dans leurs biomasses. La technique de lavages successifs à l'eau froide est également employée par Abdullah *et al* [Abdullah *et al*, in press] et permet d'éliminer plus de 80% des minéraux, cette technique est très efficace pour éliminer le potassium (90%).

I-I-8- Conclusion

La biomasse est un matériau complexe constitué principalement de trois biopolymères dont les propriétés chimiques et thermiques sont très différentes. Des minéraux sont présents au sein de la biomasse. Leur répartition dans la cellule végétale dépend de leur nature. La composition et la teneur en minéraux sont des facteurs variables.

La connaissance de la complexité de la structure de la biomasse et de sa composition va permettre d'interpréter les phénomènes observés lors de sa valorisation énergétique et en particulier d'expliquer le comportement pyrolytique des biomasses en fonction de leurs compositions (biopolymères, minéraux…).

I-II- La pyrolyse

Le mot pyrolyse a deux sens. Il désigne les processus primaires de décomposition thermique de la biomasse, mais le mot pyrolyse est aussi utilisé pour représenter un procédé de valorisation de la biomasse correspondant à la décomposition thermique de la biomasse sous vide (rare) ou sous atmosphère inerte (absence d'agents oxydants). La pyrolyse est appelée thermolyse notamment lorsqu'il s'agit de traiter les déchets organiques ménagers ou des biomasses contaminées (mais cette approximation n'est pas systématique).

Ce procédé conduit à la production d'un résidu solide, d'une fraction gazeuse non condensable et d'une fraction de vapeurs condensables en liquides. Ceux-ci sont formés de 2 phases :

a) une phase aqueuse communément appelée pyroligneux,
b) une phase lourde organique : les goudrons.

La proportion de solide, de liquide et de gaz dépend de la technique de pyrolyse utilisée. La composition de chaque phase est variable (en fonction des conditions expérimentales). En pyrolyse rapide, le liquide obtenu par condensation est, dans sa globalité, appelé bio-huile ou huile de pyrolyse (bio oil en anglais).

Les principaux constituants liquides sont des alcools, des acides, des cétones, des aldéhydes (tel que l'hydroxyacétaldéhyde), des oligosaccharides (lévoglucosane, cellulobiosane, etc..), des esters, des goudrons (mélange complexe d'hydrocarbures condensables comportant de 1 à 5 noyaux aromatiques, d'hydrocarbures oxygénés et d'hydrocarbures aromatiques complexes.). Les principaux gaz issus de la pyrolyse sont l'hydrogène, le monoxyde de carbone, le dioxyde de carbone et les hydrocarbures légers. Les solides sont appelés charbons (chars), leur composition (C, H, O, N, S) peut être déterminée avec précision [Le Dirach, 2008 ; N'Diaye, 2008].

Selon les conditions opératoires (température, temps de séjour…) et les conditions de transfert thermique et de matière, on distingue deux grands types de pyrolyse : la pyrolyse lente et la pyrolyse rapide.

I-II-1- La pyrolyse lente

I-II-1-1 Principe général

La pyrolyse lente est associée aux basses températures (300-500°C) et favorise la formation des fractions solide au détriment du liquide, cette dernière phase étant composée d'une fraction très visqueuse (les goudrons) et d'une fraction issue des gaz condensables (jus pyroligneux).

La pyrolyse lente se caractérise par un long temps de contact entre les vapeurs primaires et le solide en décomposition (sans craquage). Elle sert principalement à la fabrication du charbon et–peut alors être appelée carbonisation. L'un des intérêts de la carbonisation réside dans le fait que des déchets solides, dont la manutention et le transport (sur longue distance) sont difficiles et coûteux, peuvent être convertis en produits (solides ou liquides) énergétiquement concentrés. Cette carbonisation est aussi très intéressante pour la synthèse de charbons actifs (support de catalyseurs, dépollution).

I-II-1-2 Historique

La distillation du bois (procédé dans lequel le bois est chauffé en milieu clos et les gaz et liquides qui s'échappent sont récupérés) est une des plus anciennes voies de valorisation du bois (excepté le bois de chauffage). Lavoisier dans son Traité de chimie en 1789 [Lavoisier, 1789] évoque l'acide pyroligneux, tiré de la distillation du bois à feu. En 1799, le chimiste français Lebon invente le gaz d'éclairage obtenu à partir de distillation du bois [11]. En 1807, ce gaz est utilisé pour éclairer les rues de Londres. Puis, vers 1850, Dromart [Dromart, 1876] créé la première machine de distillation industrielle du bois qui permet de recueillir les gaz et de l'alcool afin de les valoriser Cette machine se trouve actuellement au Conservatoire des Arts-et-Métiers.

La distillation ou « distillation sèche » est une opération de pyrolyse lente réalisée à basse température (T<500°C). Elle produit du charbon et des vapeurs. Ce procédé est plus rentable que la carbonisation seule car il permet de valoriser le charbon et les effluents liquides produits. La production de charbon de bois en milieu clos et la condensation des gaz dégagés permettent d'augmenter sensiblement la quantité d'énergie récupérée. Par ailleurs, ce procédé conduit pour une tonne de bois sec (bois de bouleau) à 300 kg de charbon de bois, 140 m^3 de gaz combustible, 14 litres d'alcool méthylique, 53 litres d'acide acétique, 8 litres d'ester, 3 litres d'acétone, 76 litres d'huile végétale et de goudrons légers, 12 litres d'huile de créosote (goudron de houille) et 30 kg de poix (résine en partie brûlée). Ces produits peuvent être utilisés directement ou bien transformés dans des industries chimiques. Cette méthode a été fortement utilisée jusqu'aux années 30. Ensuite, les Allemands ont proposé des produits synthétiques beaucoup plus concurrentiels. Le tableau I.3 donne un exemple des produits issus de la distillation du bois de bouleau [Hagglund, 1951]. On remarquera que la somme des pourcentages est très différente de 100 et que donc de nombreux produits n'ont pas été identifiés.

Tableau I.3 Produits principaux et identifiés issus de la distillation du bois de bouleau à 400°C et à pression atmosphérique (% en masse par rapport au bois sec sans cendre) [Hagglund, 1951]

Séjour à 400°C	Charbon	Goudron	Acides	Esprit de bois*	Méthanol	Acétone	Formaldéhyde
3h	25,51	18	7,42	1,65	1,49	0,16	1,00
16h	33,18	10,1	7,57	1,67	1,47	0,22	-
14j	39,44	1,8	6,91	1,76	1,41	0,35	0,8

*L'esprit de bois est le premier composé issu de la distillation

I-II-1-3 La pyrolyse lente actuelle

I-II-1-3-1 A l'échelle industrielle

La pyrolyse lente est la technique de pyrolyse la plus développée à l'échelle industrielle et pas uniquement dans le but de valoriser la biomasse (déchets de tout type). De nombreux procédés artisanaux, industriels ou semi industriels existent. Les technologies de production sont de type batch (cycle de production allant de quelques heures à plusieurs jours) ou continu (en four tournant). A titre d'exemple, deux procédés sont détaillés ci-dessous.

[11] Brevet d'invention pour ses « thermolampes »

La technologie NESA (four à étages multiples à chauffage direct [12], a été mise au point au début du XXème siècle pour le traitement des minerais. Aujourd'hui, cette technologie est appliquée au traitement de déchets de tout type (ex : des boues). Les procédés qui font appel aux fours rotatifs horizontaux à chauffage indirect, comme le procédé THIDE [12], sont les plus nombreux. Ils sont appliqués avec succès depuis plus de vingt ans pour des déchets industriels et sont maintenant utilisés pour la biomasse.

Un autre exemple de ce type de technologie est le procédé WGT [12], plus spécifique à la biomasse. Le réacteur est un tambour rotatif cylindrique horizontal, chauffé à une température variant entre 750 et 850 °C, sous atmosphère inerte. Un cyclone chaud (séparateur), monté en sortie de réacteur permet de séparer les gaz produits des cendres. Les produits sont alors valorisés (électricité, alimentation de chaudière). Le schéma de ce procédé est donné en figure I.8.

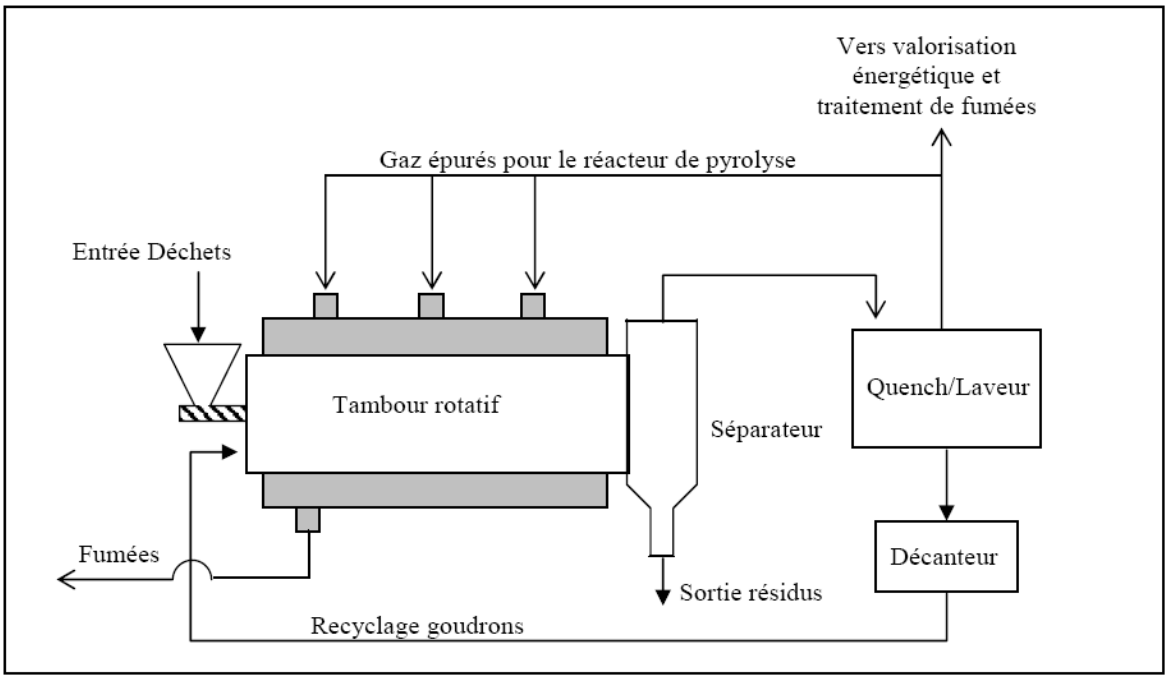


Figure I.8 Schéma de principe du procédé WGT

I-II-1-3-2 A l'échelle du laboratoire

L'une des méthodes d'études fondamentales les plus répandues est l'analyse thermogravimétrique (ATG). Elle consiste à mesurer, in situ, les variations de masse subies par un solide en fonction de la température et de la nature de l'atmosphère gazeuse dans laquelle se déroule l'expérience. Cette technique peut être couplée à une analyse thermique différentielle (ATD) qui permet de suivre les effets thermiques (réactions exo ou endothermiques) de l'échantillon au cours de la montée en température contrôlée.

Selon les conditions opératoires, elle conduit à la formation de 35 à 40% de charbon, 20 à 35 % de goudrons et à environ 30% de gaz, ce dernier étant essentiellement composé de CO_2 [Dumon *et al*, 1982 ; Antal *et al*, 1990, 1996 ; Demirbas, 2004].

[12] G. Antonini, M. Hazi, Etude ADEME / PROCEDIS : Pyrolyse – Gazéification de déchets solides- Juin 2004, Partie 1 : Etat de l'art des procédés existants Faisabilité de traitement d'un déchet par Pyrolyse ou Gazéification

I-II-2- La pyrolyse rapide

I-II-2-1 Principe général

La pyrolyse rapide est un procédé plus récent (apparu dans les années 1970). Lors d'une pyrolyse rapide, la réaction totale se caractérise par le fait qu'elle ne dure que quelques secondes. Elle s'effectue dans des conditions de transferts de chaleur externes importants, produit peu de charbon et favorise la production des liquides et/ou de gaz, en proportions variables selon le temps de séjour des vapeurs dans le réacteur du fait de l'existence de réactions de craquage secondaires. Lédé a notamment contribué à son essor avec la pyrolyse ablative [Lédé *et al*, 1985]. Lors de cette pyrolyse rapide ablative, la biomasse est maintenue en contact d'une surface chaude en mouvement relatif. Au voisinage de l'interface biomasse/surface chaude, la biomasse subit une réaction de pyrolyse donnant naissance à des produits liquides (phénomène assimilable à une fusion).

Ce procédé a été développé pour la production des gaz qui avaient alors un pouvoir énergétique supérieur à ceux obtenus par gazéification [Rolin, 1981]. La technique de pyrolyse rapide s'est ensuite orientée vers la production de bio-oils : liquides à haute potentialité énergétique. Scott *et al* [Scott *et al*, 1982] ont obtenu 60 % de liquides et Broust *et al* [Broust *et al*, 2002a, 2002b, 2003 ; Lédé, 2000, 2007] en obtiennent jusqu'à 75 %.

Le chauffage peut également se faire par l'intermédiaire d'un gaz vecteur, ou encore par contact avec des particules chaudes inertes ou non (sable, catalyseur), ou le rayonnement (four à image).

I-II-2-2 Quelques exemples de réacteurs-procédés

I-II-2-2-1 A l'échelle pilote

La pyrolyse rapide n'est pas aussi développée que la pyrolyse lente. Des unités de valorisation à grande échelle commencent à voir le jour. Avant cela, des unités pilotes ont été construites et certaines sont encore à l'étude. Elles utilisent des technologies telles que le lit fluidisé, le lit circulant, le cône rotatif et le cyclone. Des exemples de ces essais réalisés avec de la biomasse sont donnés ci-dessous. Cette liste est non exhaustive.

Le réacteur cyclone

Le micropilote de laboratoire de l'équipe Greater de Nancy comporte un réacteur cyclone chauffé à ses parois et alimenté en biomasse par une vis sans fin [Lédé et al, 2000, 2007 ; Broust et al, 2002a; N'Diaye et al, 2008], voir photographie du système Figure I.9. Un gaz inerte permet l'introduction des particules dans le réacteur. La force centrifuge projette les particules à la périphérie du cyclone où le phénomène de pyrolyse a lieu. Tous les produits de réaction (charbon, liquides et gaz) sont récupérés et analysés. Les bilans de matière massiques et élémentaires (en C, H, O) bouclent de façon très satisfaisante. Ce système permet de produire majoritairement des liquides ou des gaz selon les conditions opératoires (température, ajout d'eau…). Broust [Broust, 2002a ; 2002b ; 2003] obtient jusqu'à 75 % de liquides vers 650°C, les liquides étant piégés par trempe en aval du réacteur.



Figure I.9 Photographie du réacteur Cyclone de l'équipe Greater de Nancy
[Lédé *et al*, 2000, 2007 ; Broust *et al*, 2002a; N'Diaye *et al*, 2008]

Le Procédé PyRos

Le Procédé PyRos [Bramer *et al*, 2004] met en œuvre un réacteur cyclone et un séparateur rotatif de particules qui assure une filtration à chaud des gaz (Figure I.10). Il s'inspire du cyclone de Lédé [Lédé *et al*, 2000, 2007 ; Broust *et al*, 2002a; N'Diaye *et al*, 2008]. De la même façon, un gaz inerte permet l'introduction des particules dans le réacteur. La force centrifuge projette les particules à la périphérie du cyclone où le phénomène de pyrolyse a lieu. Les gaz produits sont évacués par le centre du cyclone à travers le filtre tournant. La température moyenne dans le réacteur cyclone varie entre 500 et 600 °C. Le temps de séjour des gaz dans le réacteur est de 0,5 à 1 seconde. Dans de ce procédé, les temps de séjour des particules peuvent être contrôlés. Avec ce procédé, 45 à 70% de la matière sèche introduite est convertie en huile. Une unité pilote d'une capacité de 30 kg/h fonctionne et est installée à l'université de Twente en Hollande.

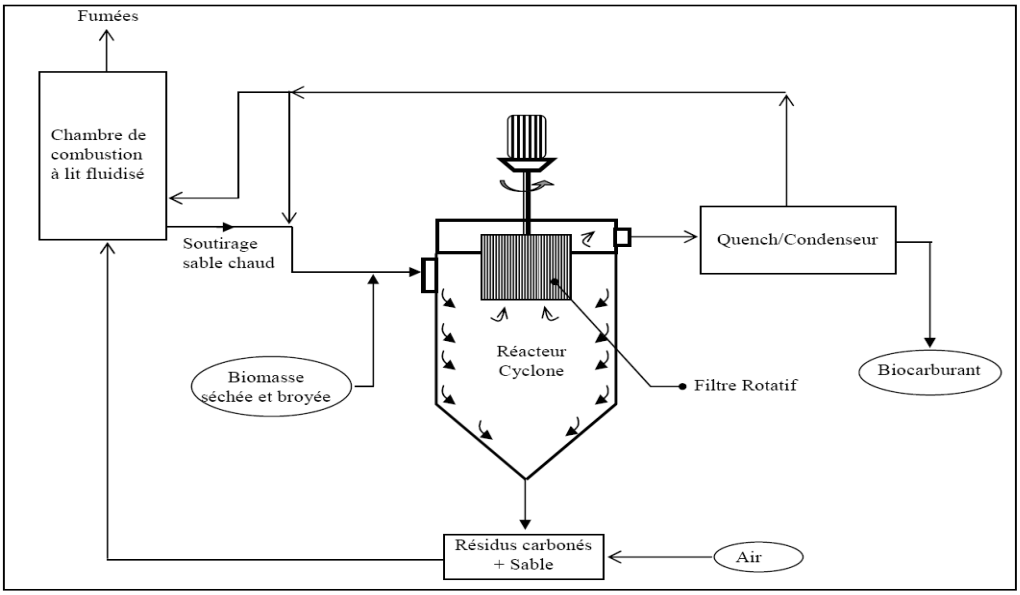


Figure I.10 Schéma de principe du procédé PyRos [Bramer *et al*, 2004]

Le Procédé Pytec

Le procédé Pytec [Meier *et al*, 2007] repose sur le principe de la pyrolyse ablative, voir Figure I.11. Des plaquettes de bois sont pyrolysées sur un disque chaud tournant. Les plaquettes humides provenant de scierie sont stockées dans un silo puis séchées avec les gaz chauds produits lors du procédé. Les plaquettes sont ensuite transportées jusqu'au système d'alimentation. Elles sont compressées et introduites sans un cylindre pressé contre le disque du réacteur ablatif (100 kW, environ 650 °C). Un cyclone permet de séparer les fines de charbon. Les charbons et les liquides sont alors collectés séparément. Ce système a été inauguré en janvier 2006 en Allemagne. Il a une capacité de 250kg/h et un taux d'ablation de 3mm/s a été obtenu. Les rendements massiques sont de l'ordre de 60% en huile, 35% en gaz et 5% en charbon. Les essais sont toujours en cours.

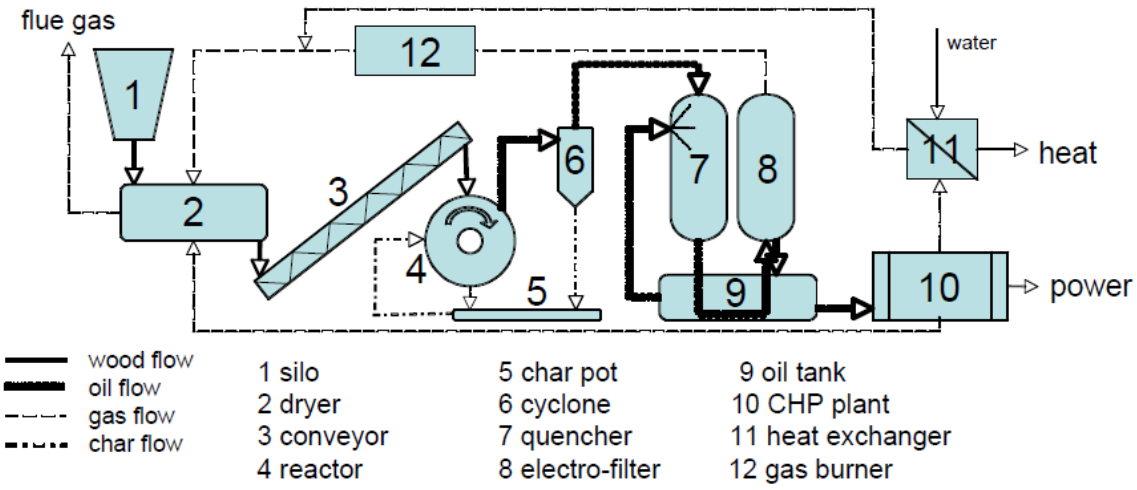


Figure I.11 Schéma du procédé Pytec [Meier *et al*, 2007]

Le Procédé BTG

Ce procédé est représenté Figure I.12. Il fait appel à un réacteur à cône tournant (300 tr/min) [Prins *et al*, 1997]. Une partie de la charge est brûlée pour fournir la chaleur nécessaire au processus de pyrolyse. La chambre de combustion permet le chauffage de sable qui va ensuite passer dans le réacteur de pyrolyse à cône tournant. Des particules de biomasse à température ambiante et les particules chaudes de sable sont introduites dans le cône. L'effet rotatif du cône permet leur mélange et leur entraînement vers le haut. Une unité pilote de 250 kg/h est installée en Hollande. Ce procédé favorise la production de liquides (rendement de 70% massique).

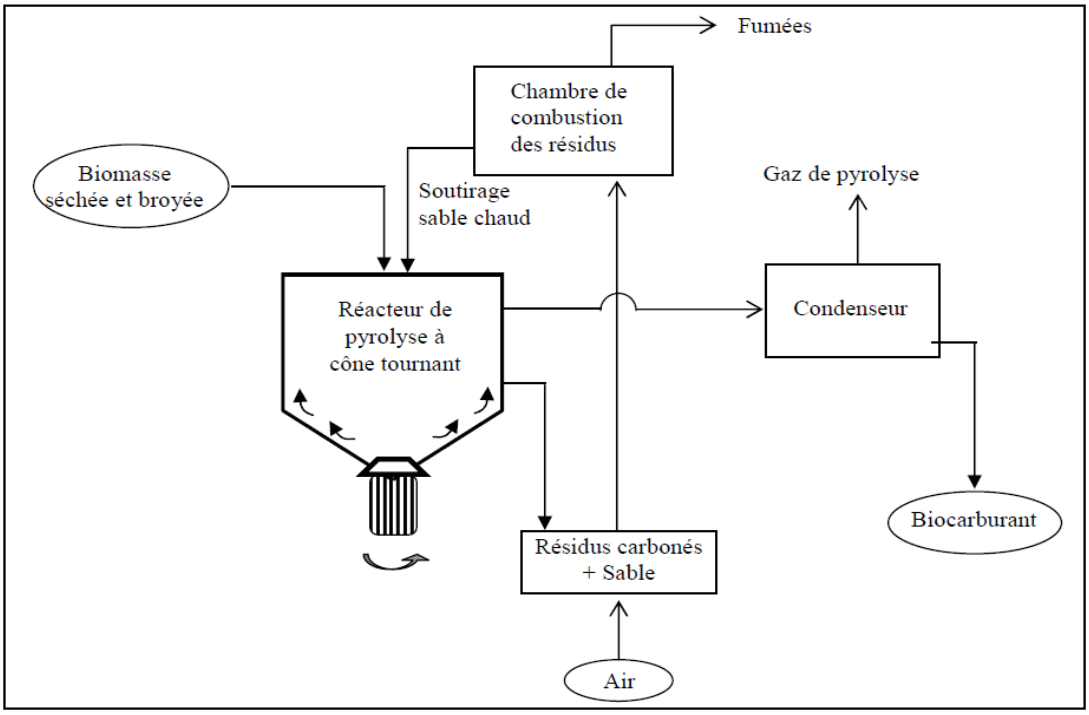


Figure I.12 Schéma de principe du procédé BTG [Prins *et al*, 1997]

Le Procédé Dynamotive

Le procédé Dynamotive[13] (du nom de la société qui l'exploite) est un procédé utilisant la technologie des lits entraînés (Figure I.13) [Bridgwater, 2000]. L'avantage de ce procédé est qu'il atteint des rendements très élevés en biocarburant (72 % pour les bois durs et 65 % pour les graminées). Après avoir construit une usine de démonstration commerciale de 10t/jour en 2000 au Canada, Dynamotive exploite aujourd'hui une usine d'une capacité de 200t/jour dans l'Ontario. Cette unité produit jusqu'à 80% massique de bio-oils.

[13] DynaMotive Energy Systems, Presentation to CONEG / NRBP / USFS, Concord, New Hampshire, 2002, www.nh.gov/oep/programs/energy/documents/biooil-dynamotive.pdf

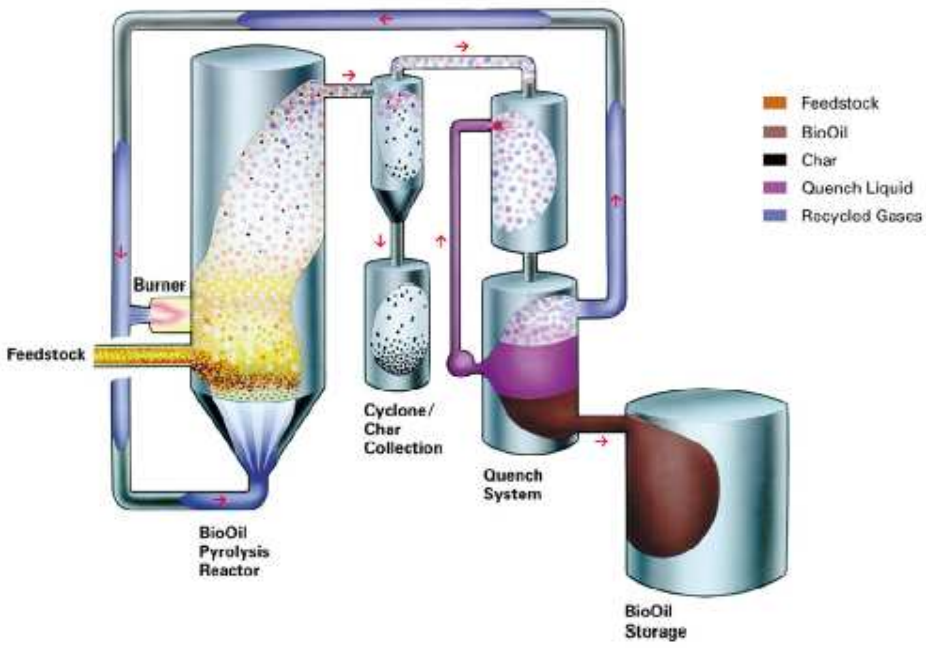


Figure I.13 Schéma de principe du procédé Dynamotive[10]

Enfin, dans le cadre de l'ANR PRECOND' (préconditionnement de la biomasse par pyrolyse rapide pour une application biocarburants ou biocombustibles), un pilote vient d'être installé au CIRAD à Montpellier. Il devrait posséder une capacité de 2kg/h. Les études sont actuellement en cours et les résultats ne sont pas encore publiés. Son schéma de principe est donné figure I.14.

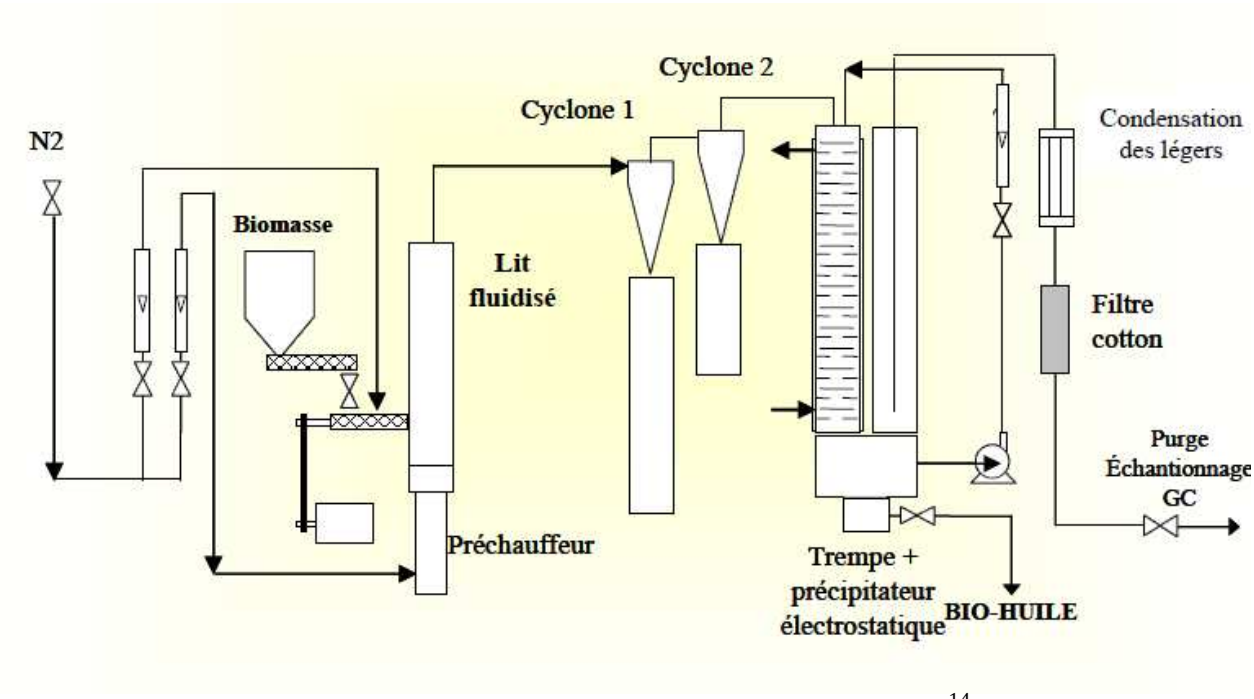


Figure I.14 Schéma de principe du procédé du CIRAD [14]

[14] Source : forum scientifique du PNRB, 26 février 2008, Paris

I-II-2-2-2 A l'échelle du laboratoire

Plusieurs dispositifs ont été mis au point et développés en laboratoires. Certains consistent à chauffer de fines particules dans un lit fluidisé comme celui de Liden *et al* [Liden *et al*, 1988], d'autres utilisent un réacteur à lit entrainé [Couhert 2007a ; 2007b]. Les particules de biomasse sont entrainées dans un réacteur tubulaire isotherme vertical. Les produits sont partiellement récoltés à différentes hauteurs du réacteur. La technique du four à chute a déjà été utilisée par Rolin [Rolin, 1981] de manière plus simplifiée. La pyrolyse ablative constitue une autre alternative, le disque tournant de Lédé et al. [Lédé *et al*, 1985], le vortex et le fil chaud de Diebold [Diebold *et al*, 1980, 1985]. Ces dispositifs permettent de maximiser la production de vapeurs de pyrolyse, qui peuvent ensuite être craquées (vortex de Diebold). Le vortex eput quasiment être consiéré comme un pilote.

Ces dernières années, la PyGC/MS (PYrolysis Gas Chromatography Mass Spectrometry) s'est fortement développée. Cette méthode consiste à associer l'expérience de pyrolyse à des méthodes analytiques précises telles que la chromatographie en phase gaz couplée à la spectrométrie de masse [Khelfa *et al*, 2007]. Cette méthode permet donc l'identification des gaz émis lors de la dégradation des échantillons.

Quant au four à image [Hopkins *et al*, 1984 ; Boutin,1999 ; Bonne, 2005 ; Hesse, 2006 ; Kohler et al 2005, 2007, 2009 ; Auber 2007], il permet d'avoir des densités de flux d'énergie comparables à celles nécessaires dans les réactions de pyrolyse ablative ainsi que dans un lit fluidisé en utilisant un rayonnement concentré [Lédé, 2003]. L'avantage de ce dispositif est qu'il permet, entre autre, d'obtenir des irradiations de courtes durées et de faire varier le flux de chaleur reçu par l'échantillon. Ce dispositif sera détaillé dans le chapitre II.

I-II-3- Les apports de la catalyse

I-II-3-1 Historique

Des essais d'ajouts de substances à la biomasse ont été réalisés très tôt dans l'histoire de la pyrolyse. Ces substances ajoutées à la biomasse prennent le nom de catalyseur même si elles ne sont pas régénérées.

En 1917, Palmer [Palmer, 1917] ajoute de l'acide phosphorique (par imprégnation) en quantité variable (de 2 à 23% en masse) lors d'expériences de distillation sèche d'érable et de hêtre à 470°C. Il constate une diminution forte et systématique des goudrons, une augmentation du charbon et une diminution des gaz. Malheureusement, il fait varier deux paramètres en même temps : pression et pourcentage d'acide phosphorique. Il ne peut alors aller plus loin dans ses déductions. En 1922, Hawley [Hawley, 1922] prend soin de ne faire varier qu'un seul paramètre à la fois. Il teste l'influence de l'ajout de H_3PO_4, CaO, $CaCO_3$, Na_2CO_3, Na_2SiO_3, MgO, $MgCl_2$ et Fe_2O_3 sur les produits de distillation sèche de l'érable et du chêne blanc. Il montre alors les mêmes tendances que Palmer et apporte des informations complémentaires sur l'effet des ajouts sur la composition des liquides (alcool de bois et acides). Un résultat énoncé par Palmer se trouve confirmé : l'augmentation du pourcentage de minéral ajouté ne modifie pas les rendements en produit (en général).

I-II-3-2 Essor de la catalyse

De nombreux travaux ont été effectués depuis 25 à 30 ans sur les effets d'ajouts de catalyseurs lors de la pyrolyse (lente ou rapide) de la biomasse. Les catalyseurs sont aujourd'hui ajoutés dans des buts précis : modifier la répartition gaz, liquide, solide ou la composition de l'une de ces trois phases ou encore la structure des charbons. Comprendre les mécanismes qui sont à l'origine de ces effets reste difficile. Les travaux sont généralement réalisés sur des biomasses très différentes, choisies en fonction des ressources locales disponibles dans le pays d'étude [Demirbas *et al*, 2001, 2002, 2004].

Deux types de travaux ont été entrepris :

- des travaux réalisés avec un catalyseur secondaire (situé dans un second réacteur en sortie du réacteur de pyrolyse) [Nokkosmäki *et al*, 2000 ; Horne *et al*, 1995 ; Chen *et al*, 2003; Myren *et al*, 2002]. Les vapeurs issues de la pyrolyse passent sur un lit catalytique secondaire de craquage et/ou de reformage de ces vapeurs afin de produire plus de gaz, en particulier plus d'hydrogène.

- des travaux dans lesquels des catalyseurs (primaires) sont mélangés avec la biomasse dans le réacteur de pyrolyse [Raveendran *et al*, 1995, Garcia *et al*, 2001 ; Ates *et al*, 2005 ; Dobele *et al*, 2003 ; Dobele *et al*, 1999 ; Encinar *et al*, 1997, Demirbas *et al*, 2002; Demirbas *et al*, 2001; Rolin, 1981; Müller-Hageborn *et al*, 2003; Liodakis *et al*, 1996, Williams *et al*, 1994a et b]. Cette technique est également utilisée pour la gazéification afin de réduire les quantités de goudron et de méthane formées. Les catalyseurs peuvent être mélangés mécaniquement à la biomasse ou bien être associés à celle-ci par une technique plus intime comme l'imprégnation.

I-III- Influence du type de biomasse étudié et des catalyseurs utilisés

Le premier paragraphe de cette partie donnera l'influence des ajouts de minéraux sur la proportion de charbon, de liquide et de gaz produits lors de la pyrolyse de la biomasse. Les paragraphes III/2, III/ 3 et III/4 seront dédiés aux travaux réalisés sur la cellulose, la lignine et l'hémicellulose associés à des minéraux.

Dans toute la suite du chapitre nous parlerons d'ajout de catalyseur en pourcentages massiques. Les publications ne sont pas souvent précises sur ce pourcentage, s'agit-il du sel tout entier ou bien uniquement d'un des cations ? Lorsque nous le pourrons nous le préciserons. Lorsque nous parlerons de variations de pourcentage, il s'agira de variations absolues.

I-III-1- Pyrolyse de biomasses réelles en présence de catalyseurs

I-III-1-1 Les ajouts d'alcalins et alcalino-terreux

Ces composés sont les plus étudiés. La littérature est abondante en ce qui concerne les ajouts de potassium, de sodium, de calcium ou encore de magnésium.

I-III-1-1-1 Les alcalins

Les métaux alcalins sont ajoutés sous différentes formes : carbonates, carbonates acides, chlorures, acétates ou bien encore sulfates.

Les carbonates et les carbonates acides

Les carbonates alcalins (Na_2CO_3, K_2CO_3) sont les plus étudiés [Demirbas *et al*, 2001, 2002; Rolin, 1981; Müller-Hageborn *et al*, 2003; Williams *et al*, 1994 a,b ; Yang *et al*, 2006 a,b; Caglar *et a*l, 2002 ; Chen *et al*, 2006]. Leur influence a été testée sur différentes biomasses et dans différentes conditions de pyrolyse.

Demirbas *et al* [Demirbas *et al*, 2001, 2002] étudient les effets des carbonates de sodium et de potassium sur la pyrolyse d'enveloppes de coton et de déchets d'olives dans un four tubulaire. Les auteurs étudient des catalyseurs imprégnés sur la biomasse~~,~~ mais n'indiquent pas la procédure d'imprégnation utilisée. La biomasse est introduite directement lorsque le four est à 502, 652, 702 et 752°C. Les pourcentages de catalyseurs introduits varient entre 6,7 et 46,7 % massique. Les proportions de charbon, de liquide et de gaz issus de la pyrolyse de déchets d'olive seuls puis imprégnés par K_2CO_3 et Na_2CO_3 sont comparées dans l'étude à 702°C. Un pourcentage de 6,7 % massique de carbonates d'alcalin augmente la quantité de charbon produite (jusqu'à 4%). La quantité de gaz diminue alors de 6% et la proportion de liquides reste inchangée (cas de l'ajout de K_2CO_3) ou augmente de manière variable. Les forts pourcentages de catalyseurs utilisés ne sont pas réalistes, ni pour simuler la nature ni pour étudier leur effet dans un procédé industriel. De plus, la température de comparaison utilisée n'est sans doute pas judicieuse car des réactions de craquage ont déjà pu avoir eu lieu [Baumlin, 2006]. Ainsi le catalyseur a pu agir sur la pyrolyse et /ou sur le craquage.

Chen [Chen *et al*, 2006] a réalisé une étude dans une thermobalance (vitesse de chauffe : 10°C.min^{-1}) sur la pyrolyse de cosses de cacahuètes. Deux types de biomasse sont étudiés :

- les cosses directement imprégnées avec 10 % massique de K_2CO_3 (échantillon A)
- les cosses déminéralisées à l'acide chlorhydrique (procédure agressive) puis imprégnée par K_2CO_3 à 1 % et 10 % massique (échantillon B).

Ils constatent que la décomposition commence plus tôt (jusqu'à 15°C de différence) lorsque K_2CO_3 est ajouté. Grâce à l'échantillon B, ils concluent que plus la proportion de sel ajouté est grande, plus le maximum de perte de masse se trouve à une température basse. L'ajout de K_2CO_3 favorise également la formation de charbon : plus de 15% d'augmentation pour l'échantillon B imprégné à 10 % massique par rapport à la biomasse vierge.

Rolin [Rolin, 1981], avec un four à chute, montre que les actions de Na_2CO_3 et K_2CO_3 sur la pyrolyse du bois de hêtre sont similaires. Il note une augmentation de la quantité totale de gaz produits et de la fraction d'hydrogène et une diminution de CO_2, CO et des hydrocarbures. Les carbonates d'alcalins acides ($NaHCO_3$, $KHCO_3$) donnent la même tendance [Rolin, 1981; Liodakis, 1996]. Les résultats de Rolin sont confirmés par Lacoste [Lacoste, 1983] dans un réacteur à lit fixe. Feldmann et son équipe [Feldmann *et al*, 1981] observent les mêmes tendances et les attribuent à l'action des oxydes formés lors de la décomposition des carbonates, ces oxydes (Na_2O et K_2O) étant connus pour être des catalyseurs de gazéification.

Les chlorures

Rolin [Rolin, 1981] a étudié la pyrolyse du bois de hêtre imprégné par KCl et NaCl. L'imprégnation est réalisée à l'aide d'une solution aqueuse contenant 1% molaire du composé à imprégner. Les résultats montrent les mêmes tendances que pour les carbonates alcalins.

Encinar *et al* [Encinar *et al*, 1997] ont testé l'influence des chlorures de sodium et de potassium sur la pyrolyse de bagasses de raisins et d'olives dans un four tubulaire. Les échantillons lavés à l'eau puis imprégnés sont introduits lorsque la température de four désirée est obtenue. A 600°C, la quantité de charbon passe de 32% sans catalyseur à 39% avec 5% (massique métal) de KCl, la quantité de liquide produite diminue de 47,3% à 42,1%, les gaz diminuent peu (de 20,6 à 19,1%). Les résultats sont similaires pour NaCl. Les compositions des gaz ne semblent pas être beaucoup affectées par la présence de ces chlorures d'alcalin alors que celles des liquides sont modifiées. Les quantités de méthanol et d'acétone doublent en présence de KCl alors que les dérivés furaniques diminuent. Les sucres anhydres ne sont pas analysés.

En condition de chauffage lent, les expériences de Jensen *et al* [Jensen *et al*, 1998], sur de la paille de blé lavée puis imprégnée par du chlorure de potassium (2% massique) avaient donné les mêmes tendances que celles reportées ci-dessus avec les carbonates dans l'étude de Chen [Chen, 2006], à savoir :

- formation de charbon plus importante,
- formation de méthanol plus importante,
- courbes de perte de masse décalées vers des températures plus basses. Jensen *et al* [Jensen *et al*, 1998] montrent, de plus, que les quantités de monoxyde de carbone et de dioxyde de carbone diminuent comme Rolin, Lacoste et Feldmann *et al* l'ont observé avec les carbonates. Cette réduction est importante puisqu'elle est d'un quart pour CO et de la moitié pour CO_2.

En 2003, Müller-Hageborn *et al* [Muller-Hageborn *et al*, 2003] utilisent du pin, des noix et une variété de bois dur proche du bouleau (Hornbeam) préalablement lavés à l'eau puis à l'acide et imprégnés par KCl (0,5% massique). Ils confirment les tendances pour la formation de charbon et les courbes de perte de masse décalées vers les basses températures.

Enfin, les résultats sont différents dans les travaux de Raveendran *et al*. [Raveendran *et al*, 1995] relatifs à la pyrolyse de cosses de riz et d'arachide. En effet, les productions de charbon et de liquide diminuent et celles de gaz augmentent. Ces différences pourraient être expliquées par les conditions de lavage utilisées par Raveendran *et al* [Raveendran *et al*, 1995]. En effet, leur étude porte sur des biomasses lavées avec de l'acide sulfurique puis de la soude avant imprégnation par du chlorure de potassium. Ces conditions plus drastiques que celles utilisées dans les études précédemment citées peuvent avoir détérioré fortement les biomasses de départ.

Autres sels

Pan *et al* [Pan *et al*, 1989, 1990] ont mené des études de pyrolyse de bois en présence d'acétate de potassium. Le bois a été lavé à l'eau puis à l'acide avant d'être imprégné. Ces travaux confirment l'augmentation de la production de charbon observée dans la plupart des études précitées.

I-III-1-1-2 Les alcalino-terreux

Des essais assez nombreux ont été réalisés pour tester l'influence du calcium et du magnésium. Ces composés font partie des composés majoritaires des cendres de la biomasse. Comme pour les alcalins, les sels associés à la biomasse sont de différentes natures : chlorures, carbonates, hydroxydes, oxydes... La littérature est toutefois moins abondante que dans le cas de l'étude des alcalins.

L'étude des carbonates et des carbonates acides est généralement associée à l'étude de l'influence du calcium [Rolin, 1981] ou de carbonates mixtes de calcium-magnésium, comme par exemple la dolomite [Yang *et al*, 2006a]. Celle-ci a déjà été largement étudiée pour la gazéification [Orio *et al*, 1997 ; Donnot *et al*, 1991a, 1991b ; Vassilatos *et al*, 1992; Sutton *et al*, 2001; Abu El-Rub *et al*, 2004; Delgado *et al*, 1996] et pour la pyrolyse dans un réacteur secondaire, situé en sortie du réacteur de pyrolyse, dédié au craquage des vapeurs [Myren *et al*, 2002].

Rolin [Rolin, 1981], avec un four à chute, étudie l'effet de $CaCO_3$ et de $CaCl_2$ sur la pyrolyse du bois de hêtre. En présence de ces catalyseurs, il constate une augmentation de la quantité de gaz produit plus nette que pour les alcalins. En revanche, il met en évidence une composition de la phase gazeuse peu différente de celle obtenue en présence d'alcalins.

I-III-1-2 Les ajouts de métaux de transition

En 1988, Font *et al* [Font *et al*, 1988, 1990] montrent que l'ajout de $NiCl_2$, $CoCl_2$, $CuCl_2$ et $NiSO_4$ a pour effet de diminuer la quantité d'hydrocarbures légers formés lors de la pyrolyse de coques d'amandes. Les expériences sont effectuées dans un réacteur à lit fluidisé, des réactions de craquages sont à envisager.

Ceci confirme les résultats de Rolin [Rolin, 1981] dont l'étude montre que la présence d'acétate de nickel favorise la production d'hydrogène et de monoxyde de carbone, mais ici encore des réactions de craquage sont possibles.

Encinar et al [Encinar *et al*, 1997] étudient, dans un four tubulaire, l'effet du chlorure de fer (III) sur la pyrolyse de bagasse d'olives imprégnée par 5% massique de cations. Avec ce catalyseur, la production de liquide diminue de 18% alors que celles de gaz et de char augmentent respectivement de 4% et 14%.

Après imprégnation de bois par des nitrates de fer et de nickel, Bru *et al* [Bru *et al*, 2007], réalisent la pyrolyse dans un four tubulaire à 700°C. Ces catalyseurs favorisent la production d'hydrogène et diminuent la production de méthane, cependant la température utilisée ne nous permet pas d'exclure d'éventuelles réactions de craquage.

En 2001, un coprécipité d'oxydes de nickel et d'aluminium [Garcia *et al*, 2001], a été étudié. Ce travail porte sur l'influence de la température de calcination du catalyseur, d'une réduction préalable et de la température de réaction de pyrolyse. Il montre que ces paramètres modifient les conditions d'activation du catalyseur et les productions de H_2 et CO.

Cas particulier de $ZnCl_2$

Le chlorure de zinc est un catalyseur qui a souvent été étudié [Encinar *et al*, 1997; Rolin, 1981; Font *et al*, 1988 ; Williams *et al*, 2003; Demirbas *et al*, 2002a, 2002b; Caglar *et al*, 2002; Raveendran *et al*, 1995], sans doute pour ses propriétés d'acide de Lewis[15]. En général, l'ajout de ce sel a pour effet de diminuer la fraction de liquides et d'augmenter la proportion de résidu solide. Les gaz formés conduisent à des conclusions différentes selon les auteurs.

Encinar *et al* [Encinar *et al*, 1997] étudient l'effet de $ZnCl_2$ sur la pyrolyse de bagasses de raisins et d'olives dans un four tubulaire. Ils passent de 32 % massique de char pour la biomasse pure à 46 % pour la biomasse imprégnée par $ZnCl_2$. Les liquides passent de 47 à 34 % alors que la quantité de gaz semble inchangée. En augmentant la quantité de catalyseur imprégné (de 0,1 à 10 % massique en cations), les auteurs montrent que quelle que soit la quantité de catalyseur, les rendements en gaz, liquide et char sont similaires. Ces résultats sont différents de ceux de Raveendran *et al* [Raveendran *et al*, 1995] qui montrent, sur 13 biomasses différentes, que la quantité de gaz augmente (jusqu'à 170%) et que celle de liquide diminue jusqu'à 59% lorsque $ZnCl_2$ est ajouté. Ces résultats sont aussi différents de ceux de Font *et al* [Font *et al*, 1988] qui, travaillant sur la pyrolyse de coques d'amandes imprégnées par $ZnCl_2$ dans un lit fluidisé, ont montré que ce catalyseur diminuait fortement la production des gaz et plus spécifiquement celle des hydrocarbures légers.

Les expériences de Demirbas *et al* [Demirbas *et al*, 2002a, 2002b] se déroulent dans un four tubulaire. Le chlorure de zinc est imprégné (7, 10, 13 et 17 % massique) sur des noyaux d'olives, des résidus de thé ou bien encore sur des résidus d'enveloppes de noix de coco. Ils montrent que les rendements en produits sont indépendants de la quantité de catalyseur ajouté et confirment ainsi les résultats d'Encinar *et al* [Encinar *et al*, 1997]. La pyrolyse effectuée à 500°C montre que ce catalyseur favorise la production d'hydrogène. Les pyrolyses réalisées à 650, 700 et 750°C confirment cette tendance, bien qu'à ces températures, des réactions de craquage peuvent avoir lieu.

Des essais ont également été réalisés avec de l'oxyde de zinc, en mélange direct avec de la sciure de pin [Nokkosmäki, 2000]. Ces essais n'ont pas été très concluants car ZnO a tendance à se couvrir de coke assez rapidement et devient alors inactif. Il semble toutefois que ZnO agisse sur la composition des liquides en décomposant les polysaccharides.

I-III-1-3 Les catalyseurs commerciaux

Les catalyseurs commerciaux sont généralement utilisés comme des catalyseurs de craquage. Ainsi, Horne *et al* [Horne *et al*, 1995] ont testé l'influence de la zéolite ZSM-5 sur une sciure d'un mélange de bois tendres dans des conditions de pyrolyse flash (à 500°C). Malheureusement, ces zéolites se désactivent rapidement car elles se recouvertes de dépôts de goudrons et de coke.

Myren *et al* [Myren *et al*, 2002] ont travaillé sur des catalyseurs à base d'une combinaison de dolomite et de silice sur du miscanthus, du bouleau, de la paille, des noyaux d'olives. Ce catalyseur agit sur la décomposition des goudrons (spécialement le naphtalène)

[15] Un acide de Lewis est une entité chimique dont un des atomes la constituant possède une lacune électronique, ce qui la rend susceptible d'accepter un doublet d'électrons, et donc de créer une liaison covalente. http://fr.wikipedia.org/wiki/Acide_de_Lewis

ce qui était déjà observé en gazéification [Orio *et al*, 1997; Donnot *et al*, 1991a, 1991b; Vassilatos *et al*, 1992; Sutton *et al*, 2001; Abu El-Rub *et al*, 2004; Delgado *et al*, 1996].

Des catalyseurs commerciaux utilisés en pétrochimie ont fait l'objet d'études en pyrolyse de la biomasse. Ates *et al* [Ates *et al*, 2005] ont testé le Criterion-534 à base de molybdène et de cobalt, l'alumine et une zéolithe naturelle (la klinoptilolite) sur de l'Euphorbia Rigida. Ces catalyseurs ont pour effet d'augmenter le pourcentage d'huile, le catalyseur le plus efficace étant le Criterion-534.

Des essais ont également été réalisés avec une zéolithe (HZSM-5) introduite directement dans le réacteur de pyrolyse [Atutxa *et al*, 2005]. L'effet de cet ajout est la diminution de la production de liquide au profit des charbons et des gaz, en particulier de CO_2.

I-III-1-4 Les ajouts d'acides

L'ajout d'acide est un traitement destructif qui amorce la dégradation des polymères avant la pyrolyse (voir paragraphe I/7-2-2). Des travaux ont été effectués sur de la cellulose ou sur diverses biomasses.

L'acide phosphorique est l'acide le plus utilisé [Dobele *et al*, 1999, 2003; Encinar *et al*, 1997; Rolin, 1981]. Les traitements par des acides entrainent une formation de charbon plus importante dont la quantité dépend du type d'acide employé [Rolin, 1981]. En faisant varier la concentration d'acide imprégné, on peut jouer sur le rapport lévoglucosane/ lévoglucosenone des bio-oils (dans le but de réduire les quantités de composés oxygénés présent dans les bio-oils).

I-III-1-5 Conclusion

Les travaux disponibles dans la littérature sont très différents et ne conduisent pas aux mêmes conclusions. Les conditions expérimentales sont très souvent non maîtrisées. Les dispositifs expérimentaux sont souvent très différents, les biomasses utilisées sont très diverses. Des tendances générales semblent toutefois se dégager :

- l'ajout de minéraux, quelle que soit leur nature, semble avoir une influence non négligeable sur la répartition et la composition des produits issus de la pyrolyse
- la quantité de char produite augmente dans presque tous les cas (quelque soit le type de pyrolyse).

Dans ces travaux, l'action du catalyseur reste floue. Agit-il sur la pyrolyse elle-même (c'est-à-dire sur la phase solide de la biomasse) et/ou sur les produits de la phase gazeuse issus de la pyrolyse (craquage) ?

Toutes ces observations justifient le travail systématique et l'approche que nous avons choisi d'accomplir au cours du projet BIOMASTERS.

I-III-2- Pyrolyse de la cellulose en présence de catalyseurs

I-III-2-1 Observations des résultats bruts

Williams *et al* [Williams *et al*, 1994a] réalisent, sur du papier filtre (cellulose pure) et de la cellulose microcristalline (Whatman), des expériences de thermogravimétrie (vitesse de chauffe : 20°C.min^{-1}). L'influence de plusieurs sels (NaCl, Na_2CO_3, NaOH, $NiCl_2$, $ZnCl_2$, $FeSO_4$ et $CuSO_4$) imprégnés sur le papier filtre à hauteur de 0,1, 0,5, 1 et 5% massique est testée. Les auteurs constatent une augmentation systématique de la quantité de charbon produit dont l'importante est fonction de la nature du sel ajouté (voir tableau I.4)

Tableau I.4 Pourcentages massiques de charbon produit à l'issu de la pyrolyse de cellulose brute et de cellulose imprégnée par différents sels [Williams *et al*, 1994a]

Matériau	Cellulose seule	Cellulose + $CuSO_4$	Cellulose + $NiCl_2$	Cellulose + $ZnCl_2$	Cellulose + NaCl	Cellulose + NaOH	Cellulose + Na_2CO_3
Charbon	10,5	21,6	15,6	12,2	13,7	16,3	15,4

Ils constatent aussi que les températures de début et de maximum de décomposition de la cellulose sont plus faibles en présence de sels. Ces effets sont accentués lorsque la concentration en sel augmente.

Ces expériences sont complétées par des tests dans un réacteur à lit fixe (même vitesse de chauffe jusqu'à 720°C). Le tableau I.5 donne les résultats de cette étude.

Tableau I.5 Pourcentages massiques de liquide, de charbon et de gaz. Quantités d'hydrocarbures (HC), d'hydrogène et d'oxydes de carbone (x10^5 mol) provenant de la pyrolyse de cellulose imprégnée par 1% massique de différents sels. [Williams *et al*, 1994a]

	Liquides	Charbon	Gaz (par différence)	HC	H_2	$CO+CO_2$
Cellulose seule	51,8	14,0	34,2	850	1350	4900
Cellulose + $CuSO_4$	48,5	21,4	30,1	795	1450	4600
Cellulose + $NiCl_2$	42,2	21,0	36,8	990	2980	6400
Cellulose + $ZnCl_2$	43,5	25,0	31,5	945	2720	5000
Cellulose + NaCl	44,3	19,6	36,1	595	1410	3750
Cellulose + Na_2CO_3	37,8	19,1	43,1	1075	3020	9550
Cellulose + $FeSO_4$	51,2	20,5	28,3	565	1490	3400

En général, les quantités de liquides issus de la pyrolyse sont réduites alors que celles de charbon augmentent. Cette publication ne donnant pas d'indication sur les incertitudes, il est difficile de faire des commentaires lorsque les valeurs énoncées sont proches (cas de la production de liquide pour les sels de fer et de cuivre). Aucune tendance générale ne ressort

de cette étude pour les gaz puisque leur production dépend de la nature du sel ajouté. L'ajout de Na_2CO_3 donne la plus forte diminution de liquide, celui de $ZnCl_2$ la plus forte augmentation de charbon. Shafizadeh [Shafizadeh, 1981] mettait déjà en avant que l'ajout de 5% de $ZnCl_2$ dans la cellulose pure avait pour effet une diminution du pourcentage de liquide de 66 à 31% et une augmentation de celui du char de 5 à 31% en masse.

Jensen *et al* [Jensen *et al*, 1998] ont concentré leur étude sur l'effet de KCl (imprégnation 2% massique) sur la pyrolyse lente de la cellulose (ATG). Ils analysent la présence d'eau, de CO, de CO_2, de CH_4 et des goudrons par spectroscopie infrarouge. La présence de KCl abaisse la température de début de décomposition de 50°C. Cette tendance est aussi observée par Yang [Yang *et al*, 2006b]. En revanche, aucune influence sur la température du maximum de décomposition n'est observée. Les résultats de cette étude sont donnés dans le tableau I.6

Tableau I.6 Pourcentages massiques des produits issus de la pyrolyse de cellulose imprégnée par 2% massique de KCl à 477°C [Jensen *et al*, 1998]

	Charbon	CO	CO_2	H_2O	CH_4	Goudrons
Cellulose seule	5,3	1,4	1,4	9,0	0,1	82,9
Cellulose + KCl	17,5	6,4	7,2	26,4	0,1	41,5

L'ajout de KCl entraine l'augmentation de la production de charbon et la diminution (pour moitié) de la production de goudrons. Varhegyi *et al* [Varhegyi *et al*, 1988] ont testé l'influence de NaCl (1% massique) dans les mêmes conditions et observent les mêmes tendances.

I-III-2-2 Les différentes voies de décomposition de la cellulose

Certains auteurs vont plus loin dans leur analyse. Ils mettent en évidence l'influence de catalyseurs sur les voies de décomposition de la cellulose en étudiant la composition des phases gazeuses et liquides.

En ATG, la cellulose se décompose, dès 200°C et jusqu'à 365°C, selon 3 voies principales : la déshydratation, la décarboxylation et la décarbonylation. Les schémas cinétiques proposés dans partie IV de ce chapitre développent ces voies de décomposition.

A partir de 300°C (et encore pour des températures d'environ 500°C), une quatrième voie est possible. La réaction de transglycosylation (scission hétérolytique de la liaison glycosidique et transfert à un autre groupe hydroxyl) de la cellulose entre alors en compétition avec les réactions de déshydratation/décarboxylation entrainant une dépolymérisation [Ball, 1999]. Cette dépolymérisation conduit à des oligosaccharides [Piskorz et al, 1989, 2000; Lédé et al, 2002b] :

- lévoglucosane (DP1) si elle est totale,
- cellobiosane (DP2), cellotriosane (DP3) etc… si elle est incomplète (Figure I.15),

et/ ou à du char. Les formules développées des composés cités se trouvent en annexe A0.

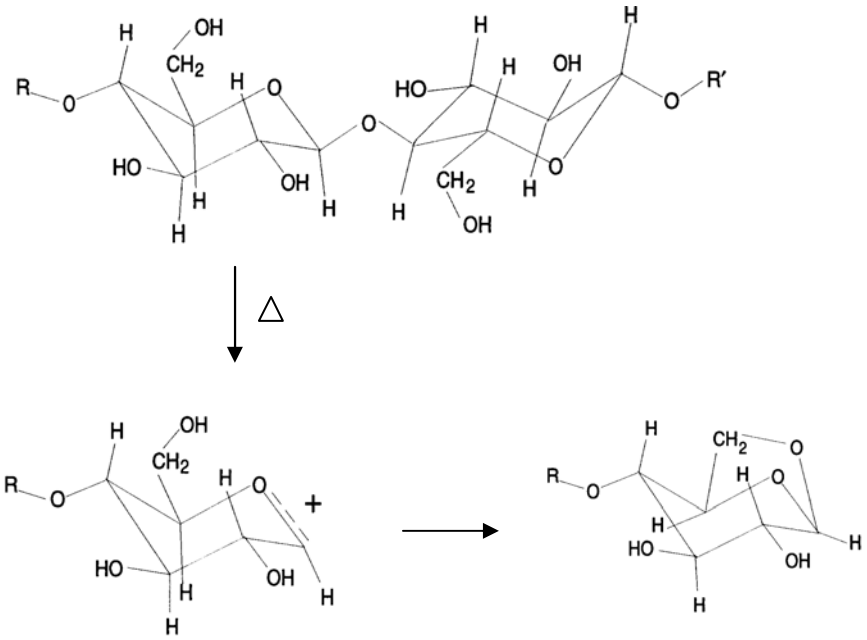


Figure I.15 Réaction de transglycosylation conduisant aux oligosaccharides

Il a été mis en évidence qu'il existe des réactions concurrentes à la formation de lévoglucosane : les réactions de fragmentation. Elles conduisent à la formation de l'hydroxyacétaldéhyde (HAA) ainsi qu'à d'autres vapeurs organiques telles que le formaldéhyde, l'acétaldéhyde, des cétones, des dérivés du furfural…et des gaz permanents (essentiellement CO) [Piskorz *et al*, 1986; Richards *et al*, 1987]. (voir Annexe A1)

L'ajout de minéraux, même en faible quantité, peut modifier le ratio dépolymérisation/fragmentation. Dès 1978, Shafizadeh et son équipe [Shafizadeh *et al*, 1978] s'intéressent à l'effet du chlorure de zinc sur la pyrolyse de cellulose. Les liquides sont analysés. Il s'avère que l'ajout de $ZnCl_2$ a pour effet de diminuer la production de lévoglucosane et de ses dérivés de 10% quelle que soit la quantité de $ZnCl_2$ ajoutée. Ces auteurs affirment alors que le chlorure de zinc favorise les réactions de déshydratation. Ceci est logique puisque $ZnCl_2$ est un acide de Lewis[16]. Cet effet est d'ailleurs le même que celui observé avec l'ajout d'un acide (H_3PO_4) [Boutin, 1999 ; Dobele *et al*, 1999, 2003, 2005].

L'ajout de 0,05% de chlorure de sodium divise la quantité de lévoglucosane par 6 alors que celle de HAA est multipliée par 40 [Essig et al, 1989]. Une explication proposée par Piskorz *et al* [Piskorz *et al*, 1989] est que les cations alcalins inhibent la transglycosylation. Demirbas [Demirbas, 2002] ajoute que les alcalins coupent les liaisons C-C et empêchent la condensation des produits en oligosaccharides. Ces résultats sont confirmés par d'autres travaux effectués sur le potassium [Müller-Hageborn *et al*, 2003; Liu *et al*, 2007]. Liu *et al* trouvent également les mêmes tendances pour un ajout de chlorure de fer.

En 2006, l'effet de NaCl, $CaCl_2$, $MgCl_2$ et $FeCl_3$ sur la pyrolyse de cellulose est étudié [Klampfl *et al*, 2006]. La technique utilisée est la Py/GC-MS. La pyrolyse se déroule dans un

[16] La lacune électronique des acides de Lewis peut capter des doublets non liants (de l'oxygène par exemple) pour former des liaisons covalentes. Voir aussi remarque 14, p20

tube en quartz chauffé à 500°C pendant 10s (vitesse de chauffe : 20°C.s^{-1}). Le couplage GC/MS permet de caractériser et d'analyser les substances volatiles. Les catalyseurs sont mélangés à la cellulose puis le tout est pyrolysé (0,18 à 4,4mmol.g^{-1} en cation). NaCl ne semble pas avoir d'effet sur les produits de la pyrolyse tandis que les trois autres catalyseurs diminuent la production de liquides (par 3 pour les chlorures de calcium et de fer et par cinq pour le chlorure de magnésium) et ceci quelque soit la quantité de catalyseur mélangé à la cellulose. Certains composés comme la lévoglucosénone, furfurals ou les furanes sont plus concentrés dans les liquides obtenus. $MgCl_2$ semble être le catalyseur le plus efficace. Le lévoglucosane est un intermédiaire réactionnel connu généré pendant la pyrolyse de la cellulose. La pyrolyse de lévoglucosane mélangé à $MgCl_2$ a été réalisée. Le résultat de cette pyrolyse donne la même tendance que celui obtenu pour la pyrolyse de cellulose associée à $MgCl_2$. Les auteurs formulent alors l'hypothèse que Mg^{2+} influence les réactions suivant la production intermédiaire de lévoglucosane lors de la décomposition pyrolytique de la cellulose.

Di Blasi dans une publication récente, [Di Blasi, *in press*] pyrolyse des particules de bois de sapin dans un four à 800K. Les particules sont préalablement lavées dans de l'eau distillée à 333K pendant deux heures avant d'être imprégnées par 1% massique de KOH (1% sel entier). Elle obtient une nette augmentation de la masse de char et de gaz alors que la fraction liquide diminue. En comparant les résultats du bois brut et du bois imprégné, elle constate la quasi-totale disparition de la production de lévoglucosane pour le bois imprégné par KOH. Les fractions d'hydroxypropanone et d'hydroxyacéthaldéhyde diminuent également. Ce résultat est très intéressant mais :

- rien ne prouve que ce soit le cation qui engendre ces effets, KOH est une base qui peut agir sur le mécanisme de décomposition
- on ne peut exclure d'éventuelles réactions de craquage à 800°C

Enfin, il est connu que la pyrolyse de la cellulose passe par un composé intermédiaire : l'ILC (ce point sera plus amplement développé dans le paragraphe I-IV). Aucune de ces publications ne mentionne une quelconque influence de la présence de catalyseur sur ce composé intermédiaire, nous nous y intéresserons dans le chapitre III.

I-III-3-Pyrolyse de la lignine en présence de catalyseurs

Comme pour le bois et la cellulose, des travaux ont été réalisés sur la lignine pour tester l'influence des acides. Les résultats sont difficile à synthétiser car il existe autant de lignines que de procédés d'extraction de plus ces procédés sont responsables d'inorganiques résiduels (voir Annexe A2).

Montané *et al* [Montané *et al*, 2005] ont étudié la lignine Kraft activée par de l'acide phosphorique (ratio H_3PO_4/ lignine 1/1 et 1,75/1 en masse). Grâce à une thermobalance (vitesse de chauffe de 10°C.min^{-1}), les auteurs mettent en évidence que l'acide phosphorique et la lignine forment un complexe avant la réaction de pyrolyse. Les pyrolyses conduisent toutes à un taux de charbon de 40% en masse. Malheureusement, il n'y a pas d'expérience avec de la lignine pure et nous ne pourrons donc pas aller plus loin dans la comparaison. Des expériences ont également été menées pour étudier l'influence d'un acide de Brönsted [17] :

[17] La théorie de Bronsted-Lowry (1923) nous dit qu'un acide libère un ou des protons et une base capte un ou des protons. Par cette définition, un acide est un composé chimique qui tend à donner un proton à une entité complémentaire, la base ; http://fr.wikipedia.org/wiki/Acide
Dans notre cas, ces acides peuvent servir de support pour un éventuel accrochage de la biomasse.

SiO_2- 1% Al_2O_3 [Britt *et al*, 1995], à partir de composés modèles de la lignine. Des mécanismes complexes sont avancés.

Jensen *et al* [Jensen *et al*, 1998] étudient l'influence du chlorure de potassium sur la pyrolyse en ATG (10°C.min^{-1}). La lignine étudiée est issue du procédé organosolv faisant appel à des traitements à l'acide acétique et à l'acide formique. Elle se décompose sur une large plage de température (de 220°C à 750°C) et donne environ 37 % massique de char. Avec l'ajout de KCl (2% massique), la plage de température reste la même mais le taux de char augmente de 3% massique. Ces résultats sont confirmés par Jakab *et al* [Jakab *et al*, 1993] avec 0,8 % massique de NaCl. En 1997, cette équipe étudie l'influence de $ZnCl_2$, [Jakab *et al*, 1997] et constate que le taux de charbon augmente de 6% en sa présence. Elle formule des hypothèses sur les voies de décomposition de la lignine favorisée par l'ajout de NaCl et $ZnCl_2$. NaCl favoriserait les réactions de déshydratation et de recombinaison des radicaux primaires issus de la pyrolyse alors que $ZnCl_2$ favoriserait la formation de formaldéhyde. Ces résultats sont en accord avec les hypothèses d'Evans *et al* [Evans *et al*, 1986]. Enfin, Yang *et al* [Yang *et al*, 2006b] ont montré que de KCl, K_2CO_3, Na_2CO_3, Fe_2O_3, Al_2O_3 et la dolomite (10 % massique) n'avaient quasiment pas d'effet en ATG (vitesse de chauffe de 10°C.min^{-1}).

I-III-4- Pyrolyse d'hémicelluloses en présence de catalyseurs

Les travaux effectués sur la pyrolyse d'hémicelluloses sont beaucoup moins nombreux que ceux réalisés sur le bois ou sur la cellulose. Toutefois, les catalyseurs testés sont du même type : alcalins, acides, bases, chlorure de zinc…

L'ajout de KCl a été étudié par Jensen *et al* [Jensen *et al*, 1998] sur du xylane de bouleau commercial comme représentant de l'hémicellulose. Avec un ajout de 2% massique de KCl, les liquides passent de 29 à 11 % massique, le char de 25 à 28,5%. En revanche, il ne semble pas y avoir d'influence de KCl sur la température de début de décomposition.

Une étude plus complète a été réalisée par Yang *et al* [Yang *et al*, 2006b] qui ont choisi d'étudier l'effet de KCl, K_2CO_3, Na_2CO_3, Fe_2O_3, Al_2O_3 et de la dolomite (10% massique) en ATG (10°C.min^{-1}). Les catalyseurs sont ajoutés par mélange mécanique à la biomasse. Les critères de comparaison sont la température de début de décomposition, la température du maximum de décomposition et le taux de charbon. La température du maximum de décomposition de l'hémicellulose est de 260°C. Ils observent que la dolomite, Fe_2O_3, Al_2O_3, et KCl n'ont quasiment pas d'influence pour ces critères, ce qui rejoint les conclusions de Jensen *et al* [Jensen *et al*, 1998]. En revanche, K_2CO_3 et Na_2CO_3 semblent avoir une influence puisque l'ajout de Na_2CO_3 augmente la température du maximum de décomposition de 20°C. Un résultat plus surprenant est obtenu pour l'ajout de K_2CO_3 avec une décomposition en 2 pics. Le pic principal, situé à 280°C, est précédé d'un épaulement à 240°C. Ce dernier ne pouvant être attribué à la décomposition de K_2CO_3, Yang *et al* avancent l'hypothèse de la formation d'un composé intermédiaire (comme discuté pour la cellulose).

L'influence de $ZnCl_2$ sur la pyrolyse du xylane a également été testée, [Shafizadeh *et al*, 1972]. Comme pour le bois ou la cellulose, l'ajout de ce catalyseur (ici 10%) a pour conséquence d'augmenter le taux de charbon de 31 à 42% massique. Ces auteurs étudient aussi l'influence de l'ajout de soude qui a pour effet d'augmenter le taux de charbon (35% massique) dans une moindre mesure que $ZnCl_2$.

Les traitements acido-basiques des hémicelluloses ne sont pas toujours clairement énoncés. Xu *et al* [Xu *et al*, 2006] ont étudié la pyrolyse d'hémicelluloses extraites par le procédé organosolv (Annexe A1). Ce procédé faisant appel à des traitements acides, les hémicelluloses sont dégradées. Ces auteurs font varier le taux d'acide global utilisé pour l'extraction. Malheureusement, leur étude en ATG se résume à donner les taux de charbon résiduels. Ainsi, la seule conclusion possible est que plus le taux d'acide utilisé lors de l'extraction est grand, plus la quantité de char résiduel est importante. Ceci est d'ailleurs en accord avec les résultats généraux obtenus pour la pyrolyse du bois, voir III/1-4.

I-III-5- Conclusion

Les études présentées montrent la diversité des travaux réalisés. La nature des sels et leur mise en contact avec la biomasse (mélange, imprégnation…), les conditions de chauffage et les biomasses utilisées sont souvent très différentes.

Les résultats dépendent beaucoup du type de biomasse étudié. Ceci peut être lié aux proportions des différents composants de la biomasse (cellulose, lignines, hémicelluloses). L'augmentation du char est toutefois presque toujours observée.

Les études menées sur l'importance de la nature du sel (chlorures, sulfates, carbonates…) sont contradictoires. De plus les auteurs ne prennent pas en compte la décomposition des sels ajoutés : en se décomposant, des sels tels que les carbonates engendrent une production de CO et CO_2. Ainsi, les oxydes de carbone produits et analysés ne sont pas dus qu'à la pyrolyse de la biomasse.

Enfin, les températures élevées de pyrolyse choisies et le choix de l'endroit d'introduction du catalyseur ne permettent pas toujours d'exclure les réactions de craquage mais peu d'auteurs en tiennent compte. Dans ce travail et plus précisément dans le projet BIOMASTERS, nous serons sensibles à tous ces aspects. Nous mettrons en place une procédure systématique et méthodique permettant d'établir des comparaisons légitimes.

I-IV- Schémas cinétiques utilisés

Les premiers schémas cinétiques de décomposition de la biomasse ont généralement été élaborés à partir de la cellulose. La cellulose sert alors de composé modèle pour la biomasse.

I-IV-1- Le schéma de Broido-Shafizadeh

Le premier schéma de décomposition de la cellulose est proposé en 1965 par Kilzer et Broido [Kilzer *et al*, 1965]. Leurs expériences de chauffage lent de la cellulose mettent en évidence deux voies de décomposition :

a) formation de cellulose déshydratée à basse température suivie de la formation de gaz et de charbon,

b) formation de goudrons dont le composant principal est le lévoglucosane (dépolymérisation) à plus haute température.

Ils proposent alors un modèle à deux réactions concurrentes (Figure I.16) :

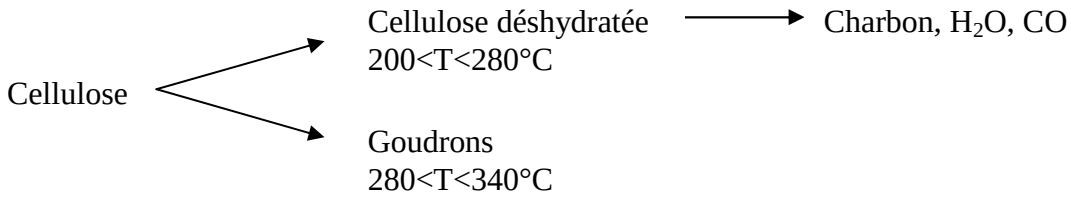


Figure I.16 Schéma de Kilzer et Broido [Kilzer *et al*, 1965]

En 1968, Shafizadeh propose un mécanisme de décomposition également basé sur l'effet de la température [Shafizadeh, 1968]. Il constate que pour une température de 227°C, du charbon, de l'eau, du CO et du CO_2 sont formés. En augmentant la température jusqu'à 427°C, des goudrons et des sucres anhydres sont produits. Au-delà de 427°C, des gaz et des composés volatils sont formés. Le schéma de Shafizadeh, reproduit en figure I.17, illustre ses observations.

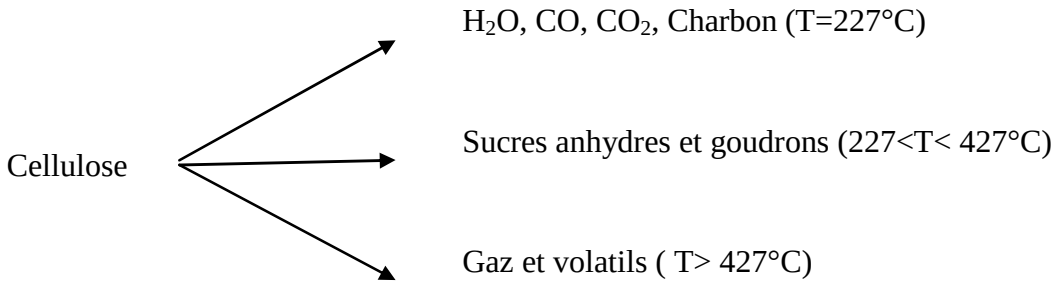


Figure I.17 Schéma de Shafizadeh [Shafizadeh, 1968]

En 1979, le modèle dit de « Broido-Shafizadeh » (Figure I.18) est proposé par Bradbury *et al* [Bradbury *et al*, 1979]. Il est déterminé à partir d'expériences à basse température et résulte des deux schémas précédemment proposés. Il est le premier à proposer un passage par un composé intermédiaire (désigné alors « active cellulose ») issu d'une réaction d'activation de la cellulose sans perte de masse. Ce composé intermédiaire a, par la suite, été identifié sous le nom d'ILC (intermediate liquid compound) et caractérisé à Nancy par l'équipe de Lédé [Boutin *et al*, 1998; Lédé *et al*, 2002a et b].



Figure I.18 Schéma de Broido-Shafizadeh [Bradbury *et al*, 1979]

Deux écoles se sont longtemps affrontées sur l'existence ou non de ce composé intermédiaire et sur la légitimité du modèle de Broido-Shafizadeh [Varhegyi *et al*, 1994]. En effet, ce composé intermédiaire n'a encore jamais été observé lors d'expériences de thermogravimétrie puisque sa formation n'entraine pas de perte de masse, alors qu'il a été

clairement identifié dans d'autres dispositifs expérimentaux [Lédé *et al* 1987 ; 2002a ; Luo *et al*, 2004 ; 2005 ; Wooten *et al*, 2004…].

Cependant, ce schéma sert toujours aujourd'hui de référence à de nombreux travaux [Wooten *et al*, 2004 ; Luo *et al*, 2004]. D'abord utilisé lors de précédents travaux de l'équipe du LSGC, ce schéma a été modifié et amélioré car les résultats obtenus n'étaient pas en accord avec un rapport charbon sur gaz constant imposé par ce modèle [Kohler, 2009].

I-IV-2- Les autres schémas réactionnels de dégradation de la cellulose et du bois

D'autres schémas de dégradation ont été proposés. Ils font intervenir ou non un composé intermédiaire. Ces schémas sont valables pour la cellulose et/ou pour le bois, la cellulose étant le principal composant du bois, elle a souvent été choisie comme composé modèle du bois. L'évolution de la compréhension des phénomènes liés à la pyrolyse de la cellulose sont indissociables de ceux liés au bois (et inversement).

Piskorz *et al* [Piskorz *et al*, 1986] proposent le schéma de Waterloo (Figure I.19) (université de Waterloo, Ontario, Canada). Ils considèrent que la cellulose initiale se décompose suivant 2 voies :

a) formation de charbon et gaz,
b) formation de cellulose de degré de polymérisation plus faible (composé intermédiaire).

Ce composé intermédiaire subit à son tour des réactions de dépolymérisation (donnant des sucres anhydres) et de défragmentation.

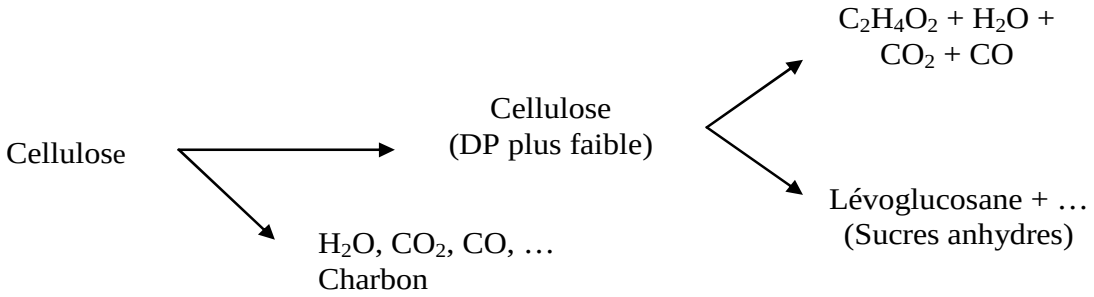


Figure I.19 Schéma de Waterloo [Piskorz *et al*, 1986]

Diebold [Diebold, 1994] donne une approche plus globale et considère que les vapeurs primaires qui se forment suite à la décomposition du composé intermédiaire, sont dégradées en gaz et vapeurs secondaires. A basse température, la voie charbon est favorisée (Figure I.20).

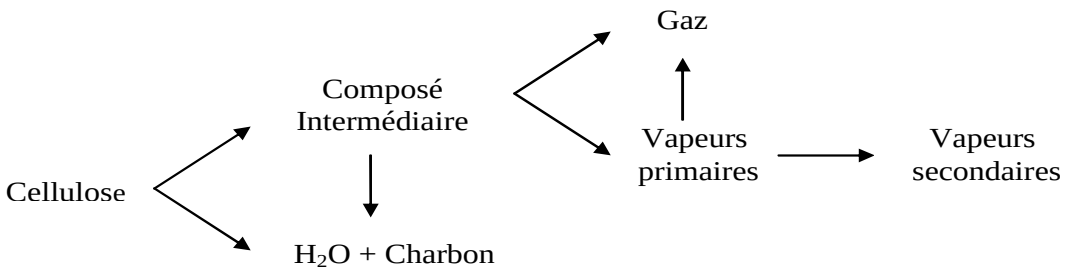


Figure I.20 Schéma de Diebold [Diebold, 1994]

Les travaux récents de Wooten *et al* [Wooten *et al*, 2004] et de Luo *et al* [Luo *et al*, 2004] confirment bien la présence de composé liquide intermédiaire. Luo *et al* proposent un schéma réactionnel (Figure I.21) incluant la décomposition du composé intermédiaire suivant trois réactions donnant respectivement:

- du charbon et du gaz,
- des oligosaccharides anhydres (DP>2) qui se redécomposent en vapeurs secondaires, gaz, hydroxypropanone et hydroxyacétaléhyde (Annexe A0),
- du lévoglucosane qui se décompose en vapeurs secondaires et gaz.
-

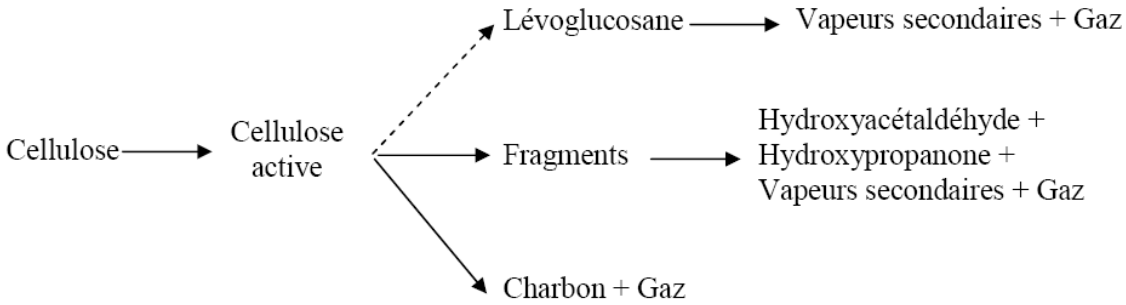


Figure I.21 Schéma de Luo [Luo *et al*, 2004]

Pour décrire la décomposition d'une biomasse réelle, Antal, Varhegyi *et al* [Varhegyi *et al*, 1994; Antal *et al*, 1995 ; Antal *et al*, 1998], Di Blasi *et al* [Di Blasi *et al*, 1994a ; 1994b, 1996a, 1996b,1998, 2002], Grönli *et a*l [Grönli *et al*, 2000] préfèrent utiliser un schéma plus simple. Il s'agit du modèle de Thurner et Mann [Thurner *et al*, 1981] dérivé de celui proposé pour le bois pour un chauffage très lent (20-40°C.min^{-1}), Figure I.22. Ce schéma présente trois réactions conduisant à du charbon, des vapeurs et du gaz. Les vapeurs se craquent ensuite pour former du gaz ou se repolymérisent pour former du charbon.

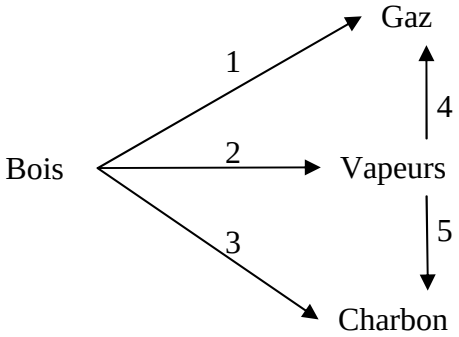


Figure I.22 Schéma de Thurner et Mann [Thurner *et al*, 1981]

Ce modèle est difficile à utiliser pour représenter une pyrolyse rapide dans un réacteur de type industriel. Un modèle inspiré des deux schémas de Broido-Shafizadeh et Thurner et Mann a alors été élaboré, il est considéré comme une extension du schéma de Thurner et Mann à haut flux de chaleur (Figure I.23) et a été utilisé par Broust et Kohler [Broust, 2003 ; Kohler, 2009].

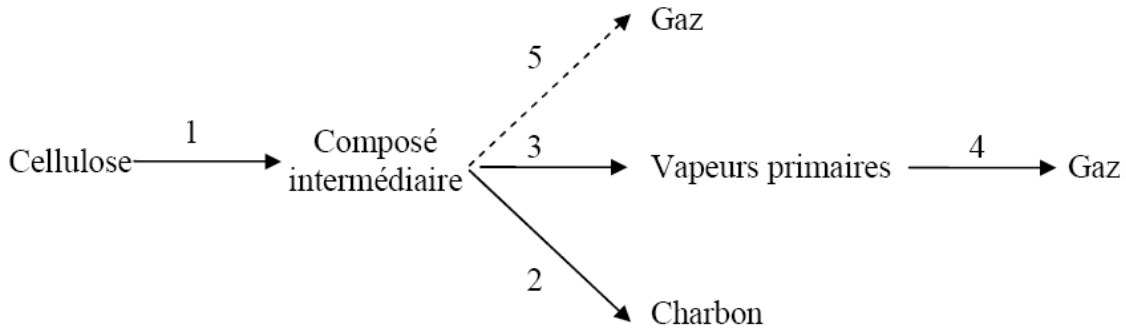


Figure I.23 Schéma de pyrolyse à haut flux de chaleur [Broust, 2003]

La différence principale avec le schéma de Broido-Shafizadeh est la formation simultanée de trois familles de produits de décomposition (gaz, vapeurs, charbon). Les étapes 1, 2, 3 et 5 sont intra-particulaires. L'étape 4 se déroule en phase homogène gazeuse, (les vapeurs peuvent aussi diffuser à travers les pores de charbon qui sont alors les sites du craquage thermique ou catalytique des vapeurs [Boroson *et al*, 1989]). L'étape 5 de formation de gaz directement à partir du composé intermédiaire est proposée par Diebold [Diebold *et al*, 1994]. Hopkins et Antal [Hopkins *et al*, 1984] ainsi que Lédé *et al* [Lédé *et al*, 2002b] ont proposé cette voie pour justifier la formation de gaz lorsque la biomasse est pyrolysée sous haut flux.

I-IV-3- Les schémas de décomposition de la lignine

Des recherches ont également été effectuées sur la dégradation de la lignine. Nunn *et al* [Nunn *et al*, 1985] envisagent des réactions parallèles d'ordre 1 (Figure I.24), ils considèrent que la lignine est un multi-composé (lignine1, lignine 2, lignine 3, …) et que la pyrolyse de ses différents composants conduit à la formation de différents gaz (gaz 1, gaz 2, gaz 3,…). La formation de charbon n'est pas prise en compte bien que la pyrolyse de la lignine en produise beaucoup.

Lignine (i) ⟶ Gaz (i)

Figure I.24 Schéma de Nunn pour la décomposition de la lignine [Nunn *et al*, 1985]

Plus récemment, Caballero *et al* [Caballero *et al*, 1996a] étudient la pyrolyse primaire flash de lignine (20°C.ms $^{-1}$). La lignine étudiée provient de bois d'Eucalyptus et a été extraite par le procédé Kraft. Ils analysent les principaux produits gazeux et volatils et récupèrent le solide. Ils établissent un modèle mathématique prenant en compte les phénomènes physiques tels que le transfert thermique mais aussi la cinétique de la décomposition thermique. Afin

d'expliquer les résultats expérimentaux, ils considèrent le caractère endothermique de la réaction. Le schéma cinétique appliqué à chaque composé volatil se déroule en une seule étape (Figure I.25).

Lignine ⟶ r Solide + (1-r) Composés volatils

Figure I.25 Premier schéma de Caballero pour la décomposition de la lignine [Caballero *et al*, 1996a]

Cette réaction conduit à des énergies d'activation de 34 à 65 $kJ.mol^{-1}$ et des facteurs pré-exponentiels de 2 à 1000 s^{-1}.

Dans un deuxième temps, Caballero *et al* [Caballero *et al*, 1996b] ont envisagé des réactions secondaires. Ils placent un second réacteur en sortie de leur réacteur de pyrolyse. Une réaction secondaire globale de craquage des goudrons d'ordre 1 est prise en considération.

Ces auteurs ont ensuite suivi l'évolution des quantités de produits issus de la pyrolyse de lignine Kraft [Caballero *et al*, 1997a, b]. Partant, eux aussi, de l'hypothèse que la lignine est un multicomposé, Caballero *et al* aboutissent à un schéma général simplifié (Figure I.26). Ce schéma prend en compte l'apport d'énergie fourni lors de la pyrolyse.

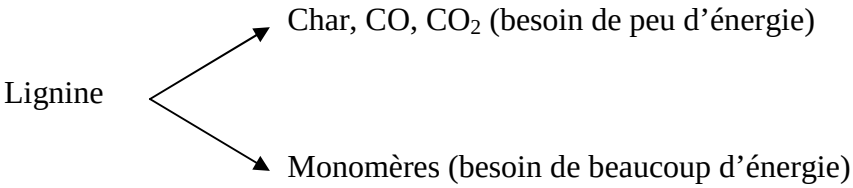


Figure I.26 Deuxième schéma de Caballero pour la décomposition de la lignine [Caballero *et al*, 1997a,b]

Les travaux de Herbinet [Herbinet, 2003] sur la lignine Kraft et un autre type de lignine (OCL), font suite à ceux de Bazer-Bachi [Bazer-Bachi, 2002] et Bourdeaux [Bourdeaux, 2001]. Ces travaux se basent sur le schéma de Broido-Shafizadeh adapté à la lignine (Figure I.27), la présence d'un composé intermédiaire lors de la pyrolyse de la lignine ayant été observée, Herbinet confirmant ses résultats expérimentaux par une simulation numérique.

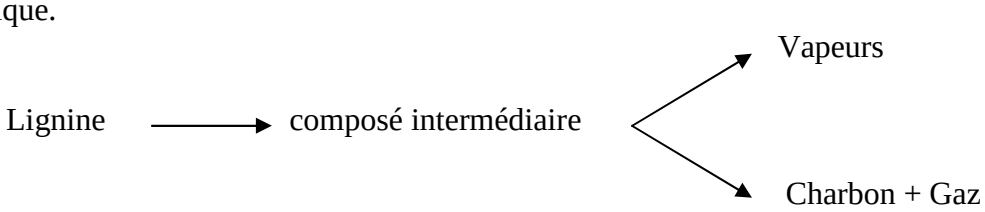


Figure I.27 Schéma de Broido-Shafizadeh pour la décomposition de la lignine [Herbinet, 2003]

I-IV-4- Les schémas de décomposition de l'hémicellulose

Les hémicelluloses sont des composés plus complexes que la cellulose, c'est sans doute pour cette raison qu'elles ont été moins étudiées. Il existe à peu près autant de

propositions de mécanismes que de publications traitant de ce sujet. La décomposition du xylane en tant que modèle d'hémicellulose a toutefois fait l'objet de quelques travaux [Grönli, 1996; Williams *et al*, 1994b; Simkovic *et al*; 1988; Bilbao *et al*, 1989; Shafizadeh *et al*, 1972; Di Blasi *et al*, 1997].

Les hémicelluloses ne réagissent pas toutes de la même façon. Certains auteurs ont proposé des mécanismes en trois étapes [Soltes et Elder, 1981; Ward et Braslaw, 1986; Sefain, El-Kalyoubi *et al*, 1985). D'autres comme Koufopanos *et al* [Koufopanos *et al*, 1989] (Figure I.28) ont proposé la description du comportement pyrolytique du xylane (composé modèle des hémicelluloses) suivant deux étapes. Ils ont modélisé cette pyrolyse par une première étape d'ordre zéro, représentant une dépolymérisation initiale, suivie par deux réactions compétitives d'ordre 1,5 produisant les volatils et les résidus carbonés.

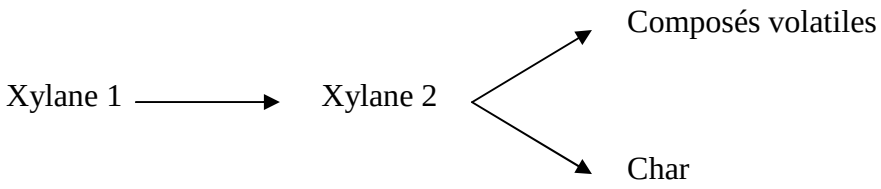


Figure I.28 Schéma de Koufopanos : décomposition du xylane [Koufopanos *et al*, 1989]

Di Blasi *et al* [Di Blasi et al, 1997], Figure I.29, proposent un mécanisme de réactions compétitives faisant intervenir un produit B intermédiaire. Le taux de charbon final dépend de la température et de la vitesse de chauffage.

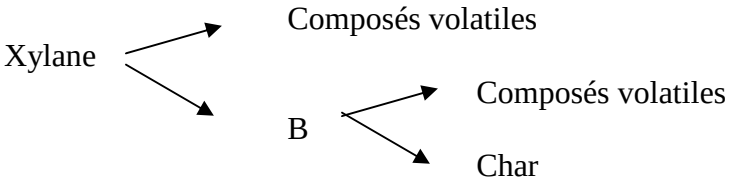


Figure I.29 Schéma de Di Blasi de décomposition du xylane [Di Blasi *et al*, 1997]

Enfin, Svenson *et al* [Svenson *et al*, 2004] décrivent le xylane comme une association de deux composés qui se dégradent séparément selon deux réactions du premier ordre (Figure I.30).

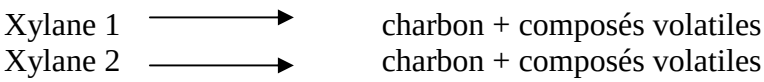


Figure I.30 Schéma de Svenson pour la décomposition du xylane [Svenson *et al*, 2004]

Cette hypothèse avait déjà été envisagée par Grönli [Grönli, 1996]. Il avait observé deux pics correspondant à la décomposition de l'hémicellulose lors de l'étude du bois de bouleau en ATG.

I-IV-5- Le schéma de Kohler

Dans ses travaux, Kohler [Kohler, 2009] définit un schéma global valable pour toute biomasse et pour tout composé modèle (Figure I.31). Ce schéma est basé sur le schéma proposé par Broust [Broust ; 2003] qui associe la présence du composé intermédiaire (ILC) au schéma de Thurner et Mann [Thurner *et al*, 1981]. Il fait suite aux réflexions menées par notre équipe au LSGC à partir de travaux effectués dans un four à image dans des conditions où il n'y a pas de craquage. Ce schéma est celui que nous choisissons pour notre étude, il est inspiré de la figure I.23.

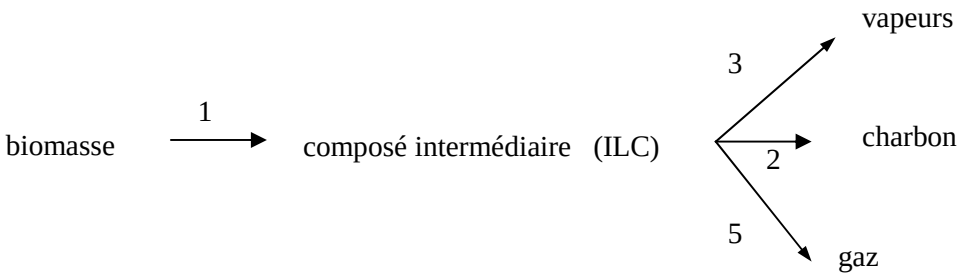


Figure I.31 Schéma cinétique de Kohler [Kohler, 2009 ; Broust , 2003]

I-IV-6- Constantes physicochimiques associées aux différentes biomasses et constantes cinétiques des principaux processus

I-IV-6-1 Constantes physico-chimiques

Dans ce paragraphe, les constantes physicochimiques associées aux différentes biomasses disponibles dans la littérature sont listées : masses volumiques (ρ), capacités calorifiques (Cp), conductivités thermiques (λ), coefficients de réflectivité (α) et d'émissivité (ε), voir Tableau I.7. La connaissance de ces constantes est nécessaire lorsqu'une modélisation est établie. Ce tableau montre la diversité des résultats et que les propriétés du bois et de la cellulose ont été les plus étudiées. Il y a quelques données disponibles pour les lignines. En revanche, il n'y a pas de valeurs disponibles pour l'hémicellulose ou le xylane.

Tableau I.7 Constantes physicochimiques associées à la cellulose, à la lignine et au bouleau

essence	source	T (K)		Cp (J/kg.K)		ε	α	λ(W/m.K)		ρ(kg/m^3)
bouleau	Suleiman, 1999	294	373					0,214	0,25	680
	Alves, 1989 a,b	-	-	1950				0,166 +0,369X		
	Costa, 1986	-	-			0,78				
	Wesson, 1971	-	-				0,95			
	Grönli, 1996	-	-	1500 + T				0,35		
cellulose	Suuberg, 2001	420	575					0,05	0,07	458
	Rostami, 2004	-	-	840						640
	Boutin, 1999	304	740	2237	5,13T-430,5	0,92	0,46 noir 5%	0,567		1400
	N'Diaye, 2008									1030
	Aldrich[18]			1380						
	Perry, 1984			1340				0,071		
	Elvers, 1992			2800				0,2		
	Lédé ,1994							0,13		700
	Pyle, 1994			1670						550
	Di Blasi, 1996b			2300						420
	Miller,1996			2300						420
	Bilbao, 1993			1340				0,071		
ILC cellulose	Boutin, 1999			2,96T+1580			0,54	0,33		170
				4007		0,92				
	Li, 1984			3994				0,056	0,518	496
	Di Blasi,1996b			2300						
	Miller, 1996			2300				0,243		420
lignine kraft	Luyabeshkina, 1983									1300
lignine dioxane (H_3PO_4)	Hatekeyama, 1982	350	450	1342	1312					
lignine issue des résidus agricoles	Luyabeshkina, 1983			4400 X=20	1500, X=65					
Charbon de bois	Raznjevic, 1976	273	1273	939	1970					
	Babu, 2004a,b			1003,2+2,09(T-273)				0,08+0,0001(T-273)		
	Lee, 1976			1100				0,105		
	Di Blasi, 1993			1100				0,052		
	Di Blasi, 1996b			2300				0,1046		
	Ahuja, 1996			1600				0,107		420
	Curtis, 1988			1100						
	Maganterra, 1992					0,85				
	Pyle, 1984							0,0837		350
	Koufopanos, 1991			1003,2+ 2,09 (T- 273)						
charbon de pin, bouleau/ épicéa	Grönli, 1996	-		0,42+2,09E-3T +6,85E-3T^2			0,1			
charbon bouleau	Alves, 1989a,b			1390				0,105		
charbon cellulose	Suuberg, 2001	420	520					0,05		425
	Boutin, 1999			2300		0,92	0	0,1		420
	Luo, 2004			840				0,1		
charbon lignine kraft	Caballero, 1995			1900						

[18] Donnée fournisseur (1974)
X= taux d'humidité

I-IV-6-2 Constantes cinétiques des principaux processus

Les constantes des lois cinétiques suivent le plus souvent une loi de type Arrhenius. L'ordre des réactions varie selon les auteurs.

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \qquad (I.1)$$

Les valeurs du couple (E_a, A) sont souvent déterminées dans des conditions différentes. C'est à dire que les schémas cinétiques envisagés, les conditions expérimentales, les appareillages, peuvent être différents, ce qui rend le choix d'utilisation de ces valeurs complexe. L'Annexe A1 illustre ce propos.

I-IV-6-3 Les enthalpies de réaction

Dans cette partie, les enthalpies de réactions des différents processus de la décomposition de la cellulose, de la lignine, de l'hémicellulose et du bois seront présentées. Leurs déterminations expérimentales sont difficiles. Les résultats sont très variables, par exemple, pour la même réaction, certains auteurs indiquent qu'elle est endothermique alors que d'autres la trouve exothermique. Les constantes cinétiques que nous allons utilisées sont applicables au schéma (Fig I. 28) proposé par Kohler [Kohler, 2009].

Cellulose

Les données de la littérature concernant les enthalpies de réaction utilisées pour la décomposition de la cellulose sont répertoriées dans le tableau I.8.

Tableau I.8 Enthalpies de réactions associées à la décomposition de la cellulose

référence	réaction	ΔHr (kJ. kg^{-1})
Mok et Antal (1983)	3	210
Chan (1985)	3	418
Chan (1985)	2 et 5	418
Koufopanos (1989)	3	255
Koufopanos (1989)	2 et 5	-20
Lédé (1994)	1	40
Di Blasi (1994a et b)	1	0
Bilbao (1993)	5 et 3 et 2	453
Boutin (1999), N'Diaye (2008), Kohler (2009)	1	40
Boutin (1999), N'Diaye (2008), Kohler (2009)	3	418
Boutin(1999), N'Diaye (2008), Kohler (2009)	2 et 5	418

(-) exothermique

Lignine et hémicellulose

Il est beaucoup plus compliqué de trouver des valeurs de ΔHr pour l'hémicellulose (xylane) et la lignine. La littérature fourni cependant quelques chaleurs de réaction, grâce à des expériences menées en ATD (Analyse Thermique Différentielle).

Beall [Beall, 1971] obtient une valeur de 43 kJ/kg pour le xylane commercial. Les valeurs pour la lignine sont exothermiques et s'échelonnent de -183 à -430 kJ.kg^{-1} selon la méthode extractive utilisée. Ces lignines sont très dégradées par les procédés d'extraction utilisés (forte concentration d'acide sulfurique). Alves *et al* [Alves *et al*, 1989a, 1989b] ont utilisé les valeurs de -233 kJ.kg^{-1} pour les hémicelluloses et les lignines et 322 kJ.kg^{-1} pour la cellulose. Tang [Tang, 1967] utilise une valeur de 79 kJ. kg^{-1} pour la lignine.

Caballero *et al* [Caballero *et al*, 1996a, 1996b] pyrolysent de la lignine Kraft en DSC (Differential Scanning Calorimetry, Calorimétrie différentielle à balayage). Ils formulent le schéma de la figure II.21. Ils trouvent une valeur de 116 kJ.kg^{-1}. Cette valeur a été utilisée par Ferdous *et al* [Ferdous *et al*, 2002].

Bois

Les données de la littérature concernant les enthalpies de réaction utilisées pour le bois sont répertoriées dans le tableau I.9. Ces valeurs correspondent à une valeur globale sur l'ensemble de la réaction de pyrolyse.

Tableau I.9 Chaleurs de réactions associées à la décomposition du bois

essence	conditions	Chaleur de réaction (kJ.kg^{-1})	référence
Bois	-	190	Klason 1914
Résineux	<530°C	-360	Bamford, 1946
Sphères de bois	336°C	-136	Akita, 1956
Panneaux fibres de bois	175°C	-340	Thomas, 1961
Sphères de bois	275-435°C	-120 à -290	Roberts, 1963, 1971
Bois	200-390°C	322	Tang, 1967
	390-500°C	-129	
Bois	<350°C	-84 à -125	Tinney, 1965
	>350°C	-836 à -2300	
Bois	<320°C	-1600	Roberts, 1963, 1971
	>320°C	-160 à -240	
Pin	500-1000°C	196	Havens, 1972
Hetre		-109	
Bois	-	202	Kung, 1973
Bois	-	418	Lee, 1976
Bois	-	209	Glaister, 1987
Bois	-	235	Koufopanos, 1991
Bois	100 à 500°C	241	Rath, 2003

(-) exothermique

Comme pour les constituants de la biomasse, les données concernant les chaleurs de réaction du bois sont très différentes. Certains auteurs trouvent un comportement endothermique alors que d'autres le trouve exothermique. Les conditions dans lesquelles les expériences ont été menées sont très diverses et il est difficile de tirer une conclusion définitive de ces valeurs.

I-IV-7- Les données modifiées par l'ajout de minéraux

Nous avons vu précédemment que l'ajout de minéraux modifiait le comportement pyrolytique des biomasses. Les constantes cinétiques associées aux différents processus de dégradation s'en trouvent elles aussi changées. Dans ce paragraphe nous donnerons une liste non exhaustive des constantes cinétiques associées à la dégradation de la biomasse. Les valeurs données pour les facteurs préexponentiels et les énergies d'activation sont celles trouvées dans la littérature. Le flou règne autour de a présentation des résultats liés au facteur préexponentiel. On le trouve sous différentes formes :

- A
- lnA (logarithme népérien)
- logA (logarithme base dix)

Les unités sont celles données dans la littérature, elles sont parfois discutables, par exemple une cinétique d'ordre 1,1 ne donne pas une valeur du facteur préexponentiel en s^{-1}. Aucune donnée n'a été trouvée pour le xylane.

Cellulose

Les expériences de Williams *et al* [Williams *et al*, 1994a] en thermogravimétrie ont été décrites dans le paragraphe III/2-1. Les facteurs préexponentiels et les énergies d'activation sont valables pour des intervalles de température donnés. Quelques résultats sont donnés dans le tableau I.10 :

Tableau I.10 Influence de l'imprégnation de 1% massique de sels métalliques sur les paramètres cinétiques de la décomposition thermique de la cellulose par pyrolyse [Williams *et al*, 1994a]

	Facteur préexponentiel (s^{-1})	Energie d'activation ($kJ.mol^{-1}$)	Plage de température (°C)
Cellulose brute	$9{,}9.10^{12}$	188,5	300-430
Cellulose + $CuSO_4$	$1{,}25.10^{1}$	43,9	339-398
Cellulose + $NiCl_2$	$4{,}64.10^{6}$	107,7	330-388
Cellulose + $ZnCl_2$	$4{,}05.10^{6}$	107,7	317-405
Cellulose + NaCl	$1{,}35.10^{9}$	137,9	318-392

En général, les résultats sont différents selon les substances ajoutées. Notons que les valeurs trouvées pour l'ajout des chlorures de nickel et de zinc sont quasiment identiques. Toutefois, il ne faut pas oublier l'influence de la loi de compensation. En effet, les valeurs de l'énergie d'activation et du facteur préexponentiel sont liées et constituent un couple, plusieurs couples peuvent être solution [Narayan *et al*, 1996]. C'est-à-dire que seul le calcul final des constantes de vitesses peut donner une estimation juste. En effet si on calcule les constantes de vitesses associées aux réactions précédentes selon la loi d'Arrhenius, on s'aperçoit que certaines de ses constantes sont relativement proches (voir Tableau I.11) et cela malgré des valeurs d'énergie d'activation différentes (ajouts de chlorures de zinc et de sodium).

Tableau I.11 Energies d'activation et calculs des constantes de vitesse associées aux travaux de Williams *et al* [Williams *et al*, 1994a] pour une température de 350°C

	Constante de vitesse (s^{-1})	Energie d'activation ($kJ.mol^{-1}$)
Cellulose brute	$2,4.10^{-3}$	188,5
Cellulose + $CuSO_4$	$2,8.10^{-3}$	43,9
Cellulose + $NiCl_2$	$5,5.10^{-3}$	107,7
Cellulose + $ZnCl_2$	$4,8.10^{-3}$	107,7
Cellulose + NaCl	5.10^{-3}	137,9

Varhegyi *et al* [Varhegyi *et al*, 1989] rapportent l'influence des chlorures de sodium et de zinc ainsi que celle du sulfate de fer sur la pyrolyse de cellulose Avicel (Tableau I.12). L'imprégnation a été réalisée de manière à avoir 1 cation pour 100 monomères de cellulose. Les expériences, réalisées en ATG, montrent un pic de dégradation pour la cellulose brute et 2 pics pour la cellulose imprégnée par NaCl et $ZnCl_2$. Différents modèles cinétiques ont été étudiés comprenant deux réactions compétitives, successives ou indépendantes.

Tableau I.12 Paramètres cinétiques de décomposition par pyrolyse d'une cellulose Avicel brute et imprégnée par des minéraux [Varhegyi *et al*, 1989]

		Premier pic		Second pic	
Biomasse	Modèle de réactions	Energie d'activation ($kJ.mol^{-1}$)	Facteur préexponentiel log A, (s^{-1})	Energie d'activation ($kJ.mol^{-1}$)	Facteur préexponentiel log A, (s^{-1})
Cellulose brute	-	-	-	234	17,6
Cellulose + NaCl	compétitives	75	3,5	240	17,7
	indépendantes	87	5,1	224	16,5
	successives	101	6,5	198	14,4
Cellulose + $FeSO_4$	succèssives	209	17,3	-	-
Cellulose + $ZnCl_2$	indépendantes	125	9,6	146	10,4
	successives	127	9,7	145	10,4

Pour NaCl, il n'y a pas de grands écarts pour les valeurs d'énergie d'activation et du facteur préexponentiel entre la cellulose brute et la cellulose imprégnée. En revanche, par ajout de $ZnCl_2$, l'énergie d'activation chute de 90 $kJ.mol^{-1}$. Nous constatons aussi que le type de modèle (réactions compétitives, successives ou indépendantes) envisagé pour la pyrolyse de la cellulose imprégnée par $ZnCl_2$ n'a pas d'influence sur les constantes cinétiques.

Lignine

Il existe peu de publications montrant l'influence d'ajout de catalyseurs sur la pyrolyse de la lignine. Montané *et al* [Montané *et al*, 2005] réalisent des expériences de pyrolyse dans une thermobalance (entre 200 et 700°C à $10°C.min^{-1}$). Ils déterminent l'énergie d'activation de la décomposition d'une lignine Kraft imprégnée par de l'acide phosphorique. Cette énergie varie en fonction de la concentration en acide entre 35 et 100 $kJ.mol^{-1}$. Ils donnent aussi la plage d'énergie d'activation pour cette lignine Kraft imprégnée par $ZnCl_2$ (61 à 154 $kJ.mol^{-1}$). Malheureusement, ni les facteurs préexponentiels, ni l'énergie d'activation de la

décomposition de la lignine brute ne sont pas précisés, ne permettant pas de conclure sur l'influence de ces catalyseurs.

Biomasse

Le modèle cinétique d'Encinar *et al* [Encinar *et al*, 1997] considère que la biomasse se décompose selon une multitude de réactions parallèles, chacune donnant lieu à la formation d'un produit unique. Certaines constantes cinétiques ont été calculées dans le cas de l'ajout de 5% massique de $ZnCl_2$ sur des bagasses de raisin et d'olive. Les résultats sont regroupés dans le tableau I.13. Dans cette étude l'énergie d'activation est la même pour les biomasses pures et les biomasses associées au catalyseur, seuls les facteurs préexponentiels changent.

Tableau I.13 Influence l'imprégnation de 5% massique de $ZnCl_2$ sur les paramètres cinétiques de la décomposition thermique de bagasses.

	gaz	Facteur préexponentiel ($10^3 min^{-1}$)	Energie d'activation ($kJ.mol^{-1}$)
Bagasse de raisin brute	H_2	3,2	69
	CH_4	44,3	61
	CO	54,8	20
Bagasse de raisin + $ZnCl_2$	H_2	35,9	69
	CH_4	22	61
	CO	34,8	20
Bagasse d'olive brute	H_2	2,6	44
	CH_4	47,6	64
	CO	78,6	28
Bagasse d'olive + $ZnCl_2$	H_2	43,8	44
	CH_4	24,2	64
	CO	49,2	28

Pour les deux biomasses étudiées, les valeurs du facteur préexponentiel diminuent pour CH_4 et CO alors qu'elle augmente pour H_2.

Nowakowski *et al* [Nowakowski *et al*, 2007] ont imprégné de l'acétate de potassium (noté (acet)K) sur le saule brut et sur un mélange de biopolymères (1% massique en K). La composition du mélange en cellulose, lignine et xylane est celle du bois de saule (50% cellulose, 15% lignine alkali, 15% lignine organosolv, 20% xylane, % massique). Ils utilisent une association de deux lignines industrielles pour représenter la lignine réelle. Ils observent 2 pics en DTG dans chaque cas du saule imprégné, du mélange imprégné et du mélange brut et un seul pic pour le saule brut:

- pour le saule brut : ln A= 13 s^{-1} E_a= 89 $kJ.mol^{-1}$
- pour le mélange brut : ln A= 21 et 32 s^{-1} E_a= 122 et 195 $kJ.mol^{-1}$
- pour le saule + (acet)K : ln A= 29 et 24 s^{-1} E_a= 132 et 133 $kJ.mol^{-1}$
- pour le mélange + (acet)K : ln A= 22 et 27 s^{-1} E_a= 113 et 150 $kJ.mol^{-1}$

L'ajout d'acétate de potassium favoriserait donc des voies de décomposition différentes, puisque la pyrolyse du saule brut ne révèle qu'un pic de décomposition en DTG. De plus, l'influence du catalyseur n'est pas la même sur la biomasse brute et sur la biomasse

reconstituée puisque l'énergie d'activation augmente lorsqu'on ajoute de l'acétate de potassium au saule réel, alors qu'elle diminue pour la biomasse reconstituée.

Précédemment, nous avons montré que le lavage d'une biomasse entraine une modification de son comportement pyrolytique. Certains auteurs ont traduit ces modifications en termes de paramètres cinétiques. Le tableau I.14 illustre quelques exemples de ces évolutions. Les expériences ont été réalisées dans une thermobalance.

Tableau I.14 Paramètres cinétiques de décomposition de différentes biomasses brutes et lavées.

Source et conditions	Type de biomasse	Facteur préexponentiel	Energie d'activation ($kJ.mol^{-1}$)
Chen *et al*, 2006 ($10°C.min^{-1}$)	Noix brutes	$A= 177\ s^{-1}$	37
	Noix lavées avec H_2SO_4	$A= 1450\ s^{-1}$	49
	Noix lavées avec HCl	$A= 75\ 800\ s^{-1}$	67
	Noix lavées à l'eau	$A= 64\ s^{-1}$	35
Nowakowski *et al*, 2007 ($25°C.min^{-1}$)	Saule brut	ln A= 13	89
	Saule lavé avec HCl	ln A = 30	178
	Mélange	2 pics ln A =21 et 32	122 et 195
	Mélange lavé avec HCl	ln A = 29	174

Les expériences de Chen *et al* [Chen *et al*, 2006] montrent que le type de lavage a une influence sur les paramètres cinétiques. Les valeurs des constantes cinétiques correspondantes à la pyrolyse de la biomasse lavée à l'eau (traitement le moins agressif) sont relativement proches de celles de la biomasse brute. Ces résultats rejoignent ceux énoncés précédemment, à savoir que les lavages agressifs détériorent la biomasse et que le comportement pyrolytique d'une biomasse lavée agressivement est très différent de celui de la biomasse brute. Nowakowski *et al* [Nowakowski *et al*, 2007] confirment ces résultats en rapportant des paramètres cinétiques influencés par le lavage de la biomasse. L'effet observé, avec une procédure de lavage à l'acide chlorhydrique similaire à celle utilisée par Chen *et al* [Chen *et al*, 2006], est cependant plus modéré. Ils procèdent également à la pyrolyse de mélanges de biopolymères. Ce travail montre alors qu'une biomasse reconstituée n'a pas le même comportement pyrolytique qu'une biomasse reconstituée lavée. En effet, la pyrolyse par thermogravimétrie de la biomasse reconstituée conduit à deux plages de décomposition alors que celle de la biomasse reconstituée lavée ne donne qu'un seul pic. Ce travail montre également que le comportement pyrolytique d'une biomasse reconstituée est différent de celui de la biomasse brute.

I-IV-8- Conclusion

Les schémas cinétiques exposés sont nombreux et variés. La cellulose et le bois ont fait l'objet de nombreuses études. La lignine et le xylane ont été très peu étudiés.

La décomposition de la cellulose passe par un intermédiaire réactionnel : l'ILC. Peu de schémas cinétiques de décomposition de la lignine et de l'hémicellulose ont été avancés. Ils sont souvent complexes et/ou incomplets.

Les constantes physicochimiques (masses volumiques (ρ), capacités calorifiques (Cp), conductivités thermiques (λ), coefficients de réflectivité (α) et d'émissivité (ε)) de la cellulose et de la biomasse ont souvent été mesurées, ce qui n'est pas le cas pour la lignine et l'hémicellulose. Les résultats donnés par les auteurs sont souvent très différents et très dispersés.

Les enthalpies des réactions associées à la décomposition de la cellulose et du bois ont fait l'objet de nombreuses études. Il est beaucoup plus rare de trouver ces valeurs pour la lignine et l'hémicellulose. Ces enthalpies sont des grandeurs difficiles à mesurer et il n'est pas rare de trouver de grandes disparités entre les valeurs avancées par les auteurs.

Enfin, l'ajout de minéraux modifie la cinétique de décomposition de la biomasse et de ces principaux constituants. La plupart des auteurs avancent des valeurs d'énergie d'activation et de facteur préexponentiel modifiées par l'ajout d'inorganiques mais il est difficile de comprendre à quelle étape du mécanisme les catalyseurs agissent.

I-V- Lois prévisionnelles de comportement pyrolytique de la biomasse

Attendu qu'une biomasse est constituée de plusieurs composés, il est légitime de s'interroger sur l'influence de la composition de cette biomasse sur son comportement pyrolytique et sur la possibilité de prédire ce comportement connaissant la composition de la biomasse et le comportement individuel de ses principaux composants. Ces lois prévisionnelles de comportement pyrolytique sont aussi appelées lois d'addition ou lois de superposition. Les paragraphes suivants n'aborderont que les travaux principaux réalisés sur ces lois. De plus amples détails sont donnés dans la thèse de S. Kohler [Kohler, 2009].

I-V-1- Les lois faisant intervenir uniquement les biopolymères

Certains auteurs traduisent le comportement pyrolytique en termes de rendement en charbon, liquide et gaz et proposent des lois plus ou moins simples. La plupart de ces travaux est réalisée dans des conditions de pyrolyse lente, en particulier par thermogravimétrie.

Ainsi, Koufopanos *et al* [Koufopanos *et al*, 1989] essaient de transcrire cette idée d'additivité sous la forme d'une loi linéaire (équation V.1) faisant intervenir les fractions massiques de cellulose (a), de lignine (b) et d'hémicellulose (c) représentant la biomasse étudiée :

$$|\text{biomasse}| = a\,|\text{cellulose}| + b\,|\text{lignine}| + c\,|\text{hémicelluloses}| \qquad \text{(I.2)}$$

Dans l'équation I.2, les symboles | | signifient « les propriétés de » ou « le comportement de ». Koufopanos et son équipe commencent par étudier le comportement en ATG (à 5, 20 ou 80°C.min^{-1}) des trois biopolymères puis celui de quatre biomasses réelles. Ils appliquent l'équation I.2 à la donnée « perte de masse de la biomasse ». Connaissant la composition en cellulose, en lignine et en hémicellulose des quatre biomasses sélectionnées, ils comparent les thermogrammes des quatre biomasses réelles à ceux obtenus par le calcul. La comparaison semble satisfaisante puisque le plus grand écart obtenu est de seulement 7%

(sur les masses). Ils précisent alors que cette loi prévisionnelle est plus précise si les extractibles et les minéraux ont été retirés des biomasses réelles. Ces extractibles ont été retirés expérimentalement par un traitement au phénol (sans plus de précisions). Cette étude sera reprise par Rao *et al* [Rao *et al*, 1998] sur des cosses de riz et confirmera les résultats de Koufopanos et de son équipe.

Dans un tout autre type de réacteur, Svenson *et al* [Svenson *et al*, 2004] étudient la pyrolyse de cellulose, de xylane de bouleau, de lignine de bouleau et de bois de bouleau. Il s'agit d'un "single particle reactor" ou sorte de four à chute dans lequel on laisse tomber un seul grain. La perte de masse et la masse de charbon formé sont les critères d'analyse. Les auteurs utilisent la loi proposée par Koufopanos *et al* (équation I.2) et concluent que le comportement pyrolytique du bois de bouleau peut être décrit par l'addition des propriétés de ses principaux constituants.

Caballero *et al* [Caballero *et al*, 1996c] réalisent des essais de lois prévisionnelles en pyrolyse flash (Pyroprobe 1000 CDS instruments, 300 à 3000°C.min^{-1}, 20s de pyrolyse) et en pyrolyse lente (ATG à 5, 10 et 25°C.min^{-1}). Ils utilisent de l'holocellulose (cellulose + hémicellulose) et de la lignine Klason[19], extraites de coques d'amandes. Ils réalisent une biomasse « coque d'amande » synthétique selon les fractions d'holocellulose et de lignine présentes réellement dans ce type de biomasse. Les expériences de pyrolyse rapide permettent l'identification des produits gazeux. Une loi prévisionnelle est obtenue (basée sur l'équation I.2) pour CO, CO_2 et l'eau mais elle ne fonctionne pas pour les hydrocarbures, le méthanol et le formaldéhyde. Le critère perte de masse est retenu pour l'ATG. Les pertes de masse de la biomasse synthétique et de la biomasse réelle sont différentes. Ils interprètent cette différence par le fait que dans leurs calculs, les interactions entre polymères au sein même d'une biomasse sont négligées. En 1997, la même équipe réalise des études similaires en ATG sur des noyaux d'olive [Caballero *et al*, 1997b] et arrive à la même conclusion.

Kifani-Sahban *et al* [Kifani-Sahban *et al*, 1996] étudient le comportement de l'eucalyptus et des trois biopolymères en ATG (5°C.min^{-1}). Jusqu'à 335°C, les courbes de perte de masse des biomasses réelles et synthétiques sont identiques, au-delà, elles diffèrent. Ils attribuent cette différence au fait que les biomasses synthétiques ne contiennent pas de minéraux alors que la pyrolyse des biomasses réelles est sans doute modifiée par l'interaction des inorganiques avec les polymères.

L'équipe de Raveendran *et al* [Raveendran *et al*, 1996] travaille avec un réacteur à lit fixe dans lequel des réactions de pyrolyse secondaires peuvent avoir lieu. Ils étudient six biomasses réelles et les comportements individuels de la cellulose, de la lignine et de l'hémicellulose. Ils quantifient les liquides, le gaz et le charbon issus de la pyrolyse. Des lois d'addition (équation I.2) sont alors réalisées sur les rendements (sans tenir compte des cendres) à partir des comportements individuels des biopolymères. De grands écarts sont observés entre le comportement de la biomasse réelle et celui calculé pour une biomasse reconstituée. Les auteurs expliquent ces écarts par de possibles interactions entre les polymères au sein de la biomasse réelle. Les inorganiques non pris en compte dans cette étude pourraient aussi avoir une influence.

[19]La lignine dite de « Klason » est la partie résiduelle de la lignine non hydrolysable dans l'acide utilisé pour les procédés d'extraction (voir Annexe A2)

En ATG (5°C.min^{-1}), les biomasses étudiées par Orfao *et al.* [Orfao *et al*, 1999] sont le pin, l'eucalyptus, l'écorce du pin, la cellulose Avicel, le xylane de Sigma Aldrich et la lignine de Westvaco Co. Ces auteurs n'utilisent pas directement des lois d'addition. Ils analysent le comportement des biomasses réelles puis ceux des biopolymères seuls. Ils déduisent des thermogrammes des biomasses réelles, leurs compositions en cellulose, hémicellulose et lignine. Les valeurs trouvées sont en accord avec celles données par la littérature sauf pour l'écorce de pin. Les auteurs soulignent que cette écorce contient beaucoup de matières inorganiques qui peuvent jouer un rôle.

Yang *et al* [Yang *et al*, 2006b] utilisent la cellulose, la lignine et l'hémicellulose commerciales de Sigma Aldrich pour faire neuf mélanges binaires et trois mélanges ternaires. Cette étude a été effectuée dans une thermobalance (10°C.min^{-1}). Les résultats de la pyrolyse des mélanges binaires montrent un décalage de température positif ou négatif avec la superposition des diagrammes des 2 composés. L'explication de ce phénomène serait basée sur une résistance aux transferts de chaleur et de masse dus à la production de résidus solides. Les auteurs calculent les pertes de masses théoriques à partir des résultats de pyrolyse des composés purs. Les résultats expérimentaux des pertes de masse des biomasses synthétiques sont en bon accord avec le calcul théorique (écart maximum de 6%). Ainsi, les lois prévisionnelles pourraient s'appliquer aux biomasses reconstituées. Cependant, la validation complète de cette loi n'a pas été obtenue avec la biomasse réelle. Les auteurs avancent l'hypothèse que les écarts constatés pourraient être dus aux minéraux présents dans les biomasses réelles.

Biagini *et al* [Biagini *et al*, 2006] testent les lois d'addition (équation I.2) en ATG (20°C.min^{-1}) sur différentes biomasses (pin, résidus de bois issus de l'industrie, noyaux d'olives, coquilles de noisettes et une boue de papier). Les composés modèles utilisés sont la cellulose Avicel, le xylane d'avoine et la lignine extraite du tourteau d'olives. La thermobalance est couplée à un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) afin de comparer les produits gazeux issus de la pyrolyse. A partir des pertes de masse des biomasses réelles et de celles des composés modèles, les compositions en cellulose, lignine et hémicellulose des 4 premières biomasses réelles étudiées sont recalculées et sont en accord avec la littérature. En revanche, les comparaisons faites à partir de la composition des gaz ne donnent pas un résultat satisfaisant puisque les valeurs calculées ne concordent que pour le mélange méthane/méthanol et pas pour HCOOH, CO, CO_2 et H_2O. Par ailleurs, les lois de prévisions ne s'appliquent pas pour une boue de papier étudiée mais celle-ci contient 47% massique d'inorganiques qui, d'après les auteurs, doivent jouer un rôle.

Gani *et al* [Gani *et al*, 2007] étudient les mélanges cellulose/lignine en ATG (20°C.min^{-1}). Les fractions de chaque constituant varient de 0 à 100% par pas de 20. Les auteurs déterminent les pourcentages en lignine et holocellulose de plusieurs biomasses réelles. Ils réalisent des mélanges synthétiques en utilisant la cellulose comme composé modèle de l'holocellulose. Leurs travaux aboutissent à une loi linéaire permettant de prédire la quantité de char issu de la pyrolyse en fonction de la fraction en lignine, en supposant que les deux composés modèles réagissent indépendamment l'un de l'autre.

Notre équipe [Kohler *et al*, 2005, Kohler, 2009] pyrolyse des celluloses, du xylane de bouleau et de la lignine Kraft (entre autres lignines) commerciaux dans un four à image (pyrolyse rapide). Une biomasse synthétique est réalisée à partir des précédents composants avec les fractions typiques du bois de bouleau. Les auteurs proposent une loi d'addition linéaire (équation I.2) basée sur les pertes de masse. Une perte de masse calculée à partir de l'addition des comportements pyrolytiques individuels des biopolymères est comparée à celle obtenue par la pyrolyse de biomasse reconstituée. Une bonne concordance est observée bien que les fractions en composés inorganiques de la lignine Kraft et du xylane soient élevées (24 et 4% massique, respectivement). L'équipe [Kohler *et al*, 2007] travaille ensuite avec une lignine de bouleau extraite par un procédé qui ne la détèriore pas (Avidel) et plusieurs types de lignines Kraft. La cellulose issue du procédé Avidel et du bois de bouleau ont également été pyrolysés. Des biomasses synthétiques sont réalisées dans les mêmes conditions que précédemment. Toutes les combinaisons de mélanges sont réalisées (cellulose commerciale, lignine Kraft et xylane ou bien cellulose Avidel, lignine Avidel et xylane ; ou encore cellulose Avidel, lignine Kraft et xylane…). La réactivité du bois de bouleau réel est plus importante que celle des différents mélanges. Les mêmes lois d'additions linéaires basées sur la perte de masse révèlent que les pertes de masse calculées sont différentes des pertes de masses obtenues pour du bouleau reconstitué ou réel. Ces différences plus ou moins importantes (jusqu'à 100%) peuvent être dues aux inorganiques présents dans la biomasse réelle et non pris en compte dans les calculs et dans les biomasses reconstituées.

En 2009, Le travail de Kohler [Kohler 2009] comporte une partie de modélisation. Cette modélisation lui permet d'approfondir ses réflexions et de réaliser des lois d'addition toujours basées sur l'équation I.2 en modélisation. Elle se base sur l'étude des pertes de masse, des masses de charbon, liquide et gaz produites à l'issue de la pyrolyse de bois de bouleau. Elle choisi d'effectuer des modélisations en réalisant une loi d'addition sur les constantes physicochimiques des biopolymères et sur les constantes cinétiques. Elle compare les résultats, issus de ces modélisations, aux résultats expérimentaux obtenus pour une biomasse synthétique et une biomasse réelle. Elle constate que l'influence d'un changement de valeurs des paramètres physicochimique semble faible et il lui est difficile de conclure sur la loi d'addition basée sur les constantes cinétiques car les résultats du modèle sont parfois assez éloignés de l'expérience. Nous pouvons retenir que cette loi d'addition décrit bien les phénomènes expérimentaux de perte de masse mais moins bien la formation des vapeurs par exemple. Puis, elle réalise une loi d'addition simple basée sur l'addition pondérée (selon l'équation I.2) des courbes obtenues pour les biopolymères seuls. Elle compare la courbe obtenue par addition aux expériences menées en pyrolyse d'une biomasse réelle et constate cette fois ci un meilleur accord pour la description de la formation des vapeurs mais moins bon pour la perte de masse. Elle en conclue donc qu'aucune des lois d'addition proposée ne donne un accord parfait pour tous les critères d'étude. Il faut sans doute envisager une autre loi qui serait un compromis de toutes les solutions proposées précédemment. Enfin une dernière étude sur la paille est réalisée. En effet, la paille qu'elle étudie a la même composition en cellulose, lignine, et hémicellulose (une fois les minéraux retirés) que le bois de bouleau (la paille est une biomasse qui contient beaucoup de minéraux, environ 15%). Les différentes lois d'addition qu'elle a proposées précédemment sont appliquées au cas de la paille et aucun résultat n'est satisfaisant. Elle en déduit donc qu'il faudrait sans doute tenir compte des minéraux dans les lois d'additions pour avoir un meilleur accord entre les résultats expérimentaux et les résultats issus d'une loi d'addition.

Dans d'autres travaux associés à l'ACI BIOMASTERS, Couhert *et al* [Couhert *et al*, 2007a, 2007b] ont tenté de développer un outil de prévision des rendements en gaz d'une biomasse lignocellulosique quelconque en fonction de sa composition, dans un premier temps en fonction de sa composition en C, H et O et dans un second temps en fonction de sa composition en cellulose, hémicellulose et lignine. Les expériences se déroulent dans un four à chute (temps de séjour de 2 s, 450°C<T<950°C). Les biomasses testées sont un mélange sapin-épicéa, du hêtre, de la balle de riz, de l'écorce et de l'herbe. Une corrélation simple étant recherchée, la matière minérale est supposée inerte, les faibles quantités d'azote et de soufre présentes dans les matériaux sont négligées et il est supposé que l'arrangement des atomes au sein de la biomasse n'a pas d'impact sur les produits de sa dégradation thermique. Les résultats de cette étude ont montré qu'il n'est pas possible de prévoir de manière simple les rendements en gaz d'une biomasse lignocellulosique quelconque en fonction de sa composition C, H, O ou en fonction de sa composition en biopolymères. Il s'avère donc que les éléments négligés au départ, comme l'influence des minéraux ne doivent pas l'être.

Enfin, certains chercheurs ont également essayé d'établir des lois prévisionnelles sur les propriétés des charbons des biomasses. Khezami *et al* [Khezami *et al*, 2005] souhaitent prédire les surfaces spécifiques d'adsorption de charbons actifs issus de pyrolyse du bois à partir de celles obtenues avec de la cellulose, du xylane et de la lignine. Ils appliquent la loi linéaire proposée par Koufopanos *et al* [Koufopanos *et al*, 1989] mais celle-ci ne donnant rien de concluant, ils attribuent cet échec aux procédés d'extraction des biopolymères. D'autres auteurs [Bardeta *et al*, 2007] comparent, par RMN, les propriétés de charbons issus de bois, d'herbe et de paille. Ils ne constatent aucune différence et rejettent donc toute influence de la composition d'une biomasse sur la nature des charbons obtenus.

I-V-2- Les lois faisant intervenir les biopolymères et les minéraux

Comme nous venons de le voir, les différents auteurs ne sont pas d'accord sur les lois prévisionnelles. Un consensus semble toutefois se dégager des dernières études. Il semble important de s'intéresser à la présence des extractibles et/ou des minéraux présents dans les biomasses naturelles. Bien que beaucoup de chercheurs soulignent l'effet des minéraux, peu de travaux ont été réalisés dans ce sens. Les résultats les plus significatifs sont regroupés dans cette partie.

Une étude a été menée par Alen *et al* [Alen *et al*, 1996] en Py-GC/MS sur du pin, de la cellulose et de l'hémicellulose commerciales, de la lignine "milled wood" et les extractibles du pin. Ils pyrolysent chaque composé séparément, comparent les pertes de masse et la composition des gaz et concluent qu'une biomasse se comporte comme la somme de ses constituants.

K. Raveendran *et al* [Raveendran et al, 1995] ont tenté un type de corrélation, tenant compte seulement des fractions de lignine et de minéraux (zinc et potassium). Les études sont menées dans le réacteur à lit fixe. Treize biomasses différentes sont pyrolysées. La loi prédit l'écart entre la pyrolyse d'une biomasse réelle et la pyrolyse d'une biomasse déminéralisée sur les quantités de produits volatiles formés (cet écart est noté ΔV).

Cette corrélation (I.3) est de la forme :

$$\Delta V = a\,(L^m * X_K{}^n * X_{Zn}{}^p) + b \qquad \text{(I.3)}$$

avec L, la fraction en lignine, X_{Zn}, la fraction de zinc et $X_{K,}$ la fraction en potassium. Les valeurs a, b, m, n et p sont obtenues par une optimisation non linéaire.

L'équipe de Raveendran *et al* [Raveendran *et al*, 1996] a aussi travaillé en ATG ($50°C.min^{-1}$). Ils ont étudié 14 biomasses différentes de teneur en minéraux et fractions de biopolymères connues. Ils ont réalisé la combustion d'une partie de leurs biomasses et récupèrent les cendres afin d'avoir la possibilité de les ajouter aux composés modèles pour réaliser les biomasses synthétiques. Ils ont utilisé 2 types de cellulose, une cellulose commerciale (Whatman) et une cellulose extraite de la biomasse initiale étudiée. Ils ont constaté que les résultats obtenus avec la cellulose commerciale ne permettent pas de retrouver le comportement de la biomasse réelle alors que les résultats sont meilleurs pour la cellulose extraite des 14 biomasses initiales. Raveendran *et al* expliquent que la cristallinité de la cellulose joue un rôle dans le comportement pyrolytique en s'appuyant sur les travaux de Antal *et al* [Antal *et al*, 1998] et ajoutent qu'il est préférable d'utiliser une cellulose ayant des propriétés cristallines proches de celles de la biomasse réelle. Ils ont donc choisi d'utiliser la cellulose extraite de la biomasse initiale pour leurs études. Ils ont proposé une loi d'addition appliquée aux pertes de masse. Cette loi est du même type que celle établie par l'équation I.1 c'est-à-dire qu'elle tient compte des fractions massiques en biopolymères. Cette loi intègre également les extractibles (non des cendres). Ils ont réalisé les biomasses synthétiques correspondantes avec et sans cendre. Le comportement pyrolytique des biomasses reconstituées est étudié. Un comportement par calcul est aussi réalisé en additionnant les comportements individuels. Ils constatent que les comportements des biomasses synthétique sont proches des résultats obtenus par calcul (qui ne tiennent pas compte des cendres). Ainsi, en ATG, l'addition des comportements pyrolytiques individuels des biopolymères refléterait le comportement pyrolytique d'une biomasse synthétique exempte de cendre et non celui d'une biomasse contenant des cendres. Ils ont introduit un facteur de correction dans leur loi pour tenir compte de cette influence.

I-VI- Conclusion

Cette étude bibliographique a permis de faire le point sur les structures chimiques de la biomasse et de ses principaux constituants. Il a été mis en évidence que la cellulose, l'hémicellulose, la lignine et les minéraux sont liés intimement entre eux. Les effets d'ajouts de minéraux sur la pyrolyse de la biomasse ont été analysés. Ces études montrent une grande disparité dans les résultats obtenus et les conclusions tirées. Cette diversité peut être expliquée par des paramètres non pris en compte par les auteurs tels que le craquage, la formation d'oxydes de carbone supplémentaires dus à l'ajout de carbonate, les procédés d'extraction de la lignine et/ou de l'hémicellulose entrainant de fortes dégradations, les procédures agressives de lavage de la biomasse, l'influence du pH, des prétraitements, etc…

Les expériences proposées sont de natures très variées, tant du point de vue des paramètres expérimentaux (appareillage, conditions de chauffage, températures finales…) que des biomasses étudiées. En fait, chaque publication aborde des aspects différents ce qui rend difficile les extrapolations et la généralisation des résultats. Ces démarches très dispersés permettent difficilement de tirées des conclusions.

Les principaux schémas cinétiques de dégradation par pyrolyse du bois, de la cellulose, de la lignine et de l'hémicellulose, proposés par la littérature, ont été rassemblés et analysés. Les constantes cinétiques des principaux processus de décomposition envisagés lors d'une pyrolyse ainsi que les constantes physico-chimiques des différentes biomasses ont été listées. Les données disponibles sur la cellulose et le bois sont nombreuses mais il existe beaucoup de lacunes pour la lignine et l'hémicellulose. Il est également difficile de dégager une tendance générale dans les conclusions des auteurs. Nous avons exposé que l'ajout de minéraux pouvaient avoir une influence sur les constantes cinétiques. Cette fois encore les études réalisées relèvent de cas particuliers et une généralisation systématique est difficile à envisager (nombreux appareillages, démarches dispersées, conditions variables, paramètres d'études très diverses, nombreuses méthodes d'associations ou d'élimination des minéraux…). C'est pourquoi nous nous appliquerons dans ce travail à adopter une démarche expérimentale précise et systématique (chapitre II).

Enfin, un point sur les lois prévisionnelles de comportement de la biomasse lors d'une pyrolyse a été effectué. Dans un premier temps, ce comportement a été estimé en fonction de celui de la cellulose, de la lignine et de l'hémicellulose. Cependant, de nombreux auteurs n'obtiennent pas de corrélation satisfaisante entre le comportement d'une biomasse réelle et celui d'une biomasse reconstituée. D'autres auteurs ont tenté d'introduire un facteur lié à l'influence des minéraux présents dans la biomasse réelle. Dans les chapitres III et IV, nous exposerons nos résultats et proposerons une réponse à cette question en travaillant sur des biomasses où des ajouts de minéraux ont été méthodiquement réalisés. Enfin, une modélisation terminera ce travail (chapitre V).

Bibliographie du Chapitre I

Abu El-Rub Z., Bramer E.A., Brem G., Review of catalysts for tar elimination in biomass gasification process, Industrial & Engineering Chemistry Research, 43, 6911-6919, 2004

Abdullah N., Gerhauser H., Bio-oil derived from empty fruit bunches, Fuel, in press

Akita K., Bull. Fire Prevention Society Japan, 5, 43, 1956

Alen R., Kuoppala E., Oesch P., Formation of the main degradation compound groups from wood and its components during pyrolysis, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 36, 137-148, 1996

Alves S.S., Figueiredo J.L., A model for pyrolysis of wet wood, Chemical Engineering Science, 44, 2861-2869, 1989a

Alves S.S., Figueirido J.L., Kinetics of cellulose pyrolysis modelled by three consecutive first-order reactions. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 17, 37-46, 1989b

Ahuja P., Singh P.C, A model for primary and heterogeneous secondary reactions of wood pyrolysis, Chemical Engineering & Technology, 19, 272-281, 1996

Antal M.J., Michael J., Mok W.S.L., Varhegyi G., Szekely T., Review of methods for improving the yield of charcoal from biomass, Energy & Fuels 4,221-225,1990

Antal M.J., Michael J., Varhegyi G., Cellulose Pyrolysis Kinetics : The Current State of Knowledge, Industrial & Engineering Chemistry Research, 34, 703-717, 1995

Antal M.J, Croiset E., Dai X.Y, DeAlmeida C., Mok W.S.L, Norberg N., High-Yield Biomass Charcoal, Energy & Fuels 10, 652-658,1996

Antal M.J., Varhegyi G., Cellulose Pyrolysis Kinetics: Revisited, Industrial & Engineering Chemistry Research, 37, 1267-1275, 1998

Ates F., Pütün A.E., Pütün E., Fixed bed pyrolysis of Euphorbia rigida with different catalysts, Energy Conversion and Management, 46, 421-432, 2005

Atutxa A., Aguado R., Gayubo A.G., Olazar M., Bilbao J., Kinetic Description of the Catalytic Pyrolysis of Biomass in a Conical Spouted Bed Reactor, Energy & Fuels, 19 (3), 765-774, 2005

Auber M., Courson C., Kiennemann A., Khelfa A., Finqueneisel G., Weber J.V., Kohler S., Ferrer M., Lédé J., Pyrolytic behaviour of cellulose impregnated by different catalysts under different heating conditions. In Proceedings of the 15th European Biomass Conference and Exhibition, Berlin, 1259-1261, 2007

Babu B.V., Chaurasia A.S., Dominant design variables in pyrolysis of biomass particles of different geometries in thermally thick regime, Chemical Engineering Science, 59, 6611-622, 2004a

Babu B.V., Chaurasia A.S., Pyrolysis of Biomass: Improved Models for Simultaneous Kinetics & Transport of Heat, Mass, and Momentum, Energy Conversion and Management, 45, 1297-1327, 2004b

Ball R., McIntosh A. C.**,** Brindley J., The role of char-forming processes in the thermal decomposition of Cellulose, Physical Chemistry Chemical Physics, 1, 5035-5043, 1999

Bamford C.H., Crank J., The combustion of wood. part 1. Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, Cambridge University Press, 166-182, 1946

Banoub J.H., Delmas M., Structural elucidation of the wheat straw lignin polymer by atmospheric pressure chemical ionization tandem mass spectrometry and matrix-assisted laser desorption/ionization time-of-flight mass spectrometry. Journal of Mass Spectrometry 38, 900-903, 2003

Bardeta M., Hedigerb S., Gerbauda G., Gambarellia S., Jacquota J.F., Foraya M.F., Gadelle A.. Investigation with ^{13}C NMR, EPR and magnetic susceptibility measurements of char residues obtained by pyrolysis of biomass, Fuel, 86, 1966-1976, 2007

Bar-Gadda R., The kinetics of xylan pyrolysis, Thermochimica Acta, 42, 153-163, 1980

Baumlin S., Craquage thermique des vapeurs de pyrolyse-gazéification de la biomasse en réacteur parfaitement auto-agité par jets gazeux, Thèse INPL, Nancy, LSGC-CNRS, 2006

Bazer-Bachi F., Pyrolyse flash de la lignine, Master Nancy, ENSIC, LSGC-CNRS, 2002

Beall F.C., Differential calorimetric analysis of wood and wood components, Wood Science & Technology, 5, 159-175, 1971

Besombes S., Mazeau K., The cellulose/lignin assembly assessed by molecular modeling. Part 2: seeking for evidence of organization of lignin molecules at the interface with cellulose, Plant Physiology and Biochemistry 43, 277–286, 2005

Bilbao R., Millera A., Arauzo J.. Kinetics of weight loss by thermal decomposition of xylan and lignin. Influence of experimental conditions. Thermochimica Acta, 143:137–148, 1989

Bilbao R., Salvador P., Garcia M.L., Arauzo J., Solid weight loss in the thermal decomposition of cellulose and pine sawdust, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 24, 257-271, 1993

Bobleter O., hydrothermal degradation of polymers derived from plants; Prog. Polym. Sci.19, 797-841, 1994

Bonne A., Pyrolyse flash de la cellulose, Master, ENSIC, LSGC-CNRS, Nancy, 2005

Boroson M.L., Howard J.B., Longwell J.P., Petres W.A., Heterogeneous cracking of wood pyrolysis tars over fresh wood char surfaces, Energy & Fuels,3:735-740, 1989

Bourdeaux T., La pyrolyse flash de la lignine dans un four à image. Master Nancy, ENSIC, LSGC-CNRS, 2001

Boutin O., Ferrer M., Lédé J., Radiant flash pyrolysis of cellulose-Evidence for the formation of short life time intermediate liquid species, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 47, 13-31, 1998

Boutin O., Analyse des processus primaires de dégradation thermochimique de la biomasse, Thèse INPL, LSGC- CNRS, Nancy, 1999

Bradbury A.G.W., Sakai Y., Shafizadeh F., A kinetic model for pyrolysis of cellulose, Journal of Applied Polymer Science,23:3271-3280, 1979

Bramer E.A., Holthuis M.R., Brem G., Development of a cyclonic reactor with internal particle filter for the flash pyrolysis of biomass, In: 2nd World Conference on Biomass. Rome, Italy: ETA-Florence and WIP-Munich, 963-966, 2004.

Bridgwater A.V., Peacocke G.V.C., Fast pyrolysis processes for biomass, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 4, 1-73, 2000

Britt P F., Buchanan A.C., Thomas K B., Lee S.K., Pyrolysis mechanisms of lignin: surface-immobilized model compound investigation of acid-catalyzed and free-radical reaction pathways, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 33, 1-19, 1995

Broust F., Ferrer M., Lédé J., Fast pyrolysis of biomass in a cyclone reactor for the production of either liquids or gases**.** In: 12th European Biomass Conference. Amsterdam, NL: ETA-Florence and WIP-Munich, 545-548, 2002a

Broust F., Ferrer M., Lédé J., Fast pyrolysis of biomass in a multifunctional cyclone reactor, In: AIChE Annual Meeting, Indianapolis, USA, 61-64, 2002b

Broust F., Le cyclone : un réacteur multifonctionnel. Application à la pyrogazéification et à la pyroliquéfaction de la biomasse**,** Thèse INPL, LSGC-CNRS, Nancy, 2003

Bru K., Blin J., Julbe A., Volle G., Pyrolysis of metal impregnated biomass: An innovative catalytic way to produce gas fuel, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 78, 291–300, 2007

Caballero J.A., Font R., Marcilla A., Study of the primary pyrolysis of Kraft lignin at high heating rates: yields and kinetics, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 36, 159-178, 1996a

Caballero J.A., Font R., Marcilla A., Kinetic study of the secondary thermal decomposition of Kraft lignin, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 38, 131-152, 1996b

Caballero J.A., Font R., Marcilla A., Comparative study of almond shells and their fractions, holocellulose and lignin. Product yields and kinetics, Thermochimica Acta, 276, 57-77, 1996c.

Caballero J.A., Font R., Marcilla A., Pyrolysis of Kraft lignin: yields and correlations", Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 39, 161-183, 1997a

Caballero J.A., Conesa J.A., Font R., Marcilla A., Pyrolysis kinetics of almond shells and olive stones considering their organic fractions, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 42 :159-175, 1997b

Caglar A., Demirbas A., Hydrogen rich gas mixture from olive husk via pyrolysis, Energy Conversion and management 43, 109-117, 2002

Carpita N.C., Gibeaut D.M., Structural models of primary cell walls in flowering plants: consistency of molecular structure with the physical properties of the walls during growth, Plant Journal, 3, 1-30, 1993

Chan W.R., Kelbon M., Krieger B.B., Modelling and experimental verification of physical and chemical processes during pyrolysis of a large biomass particle, Fuel, 64, 1505−1513, 1985

Chen G., Andries J., Spliethoff H., Catalytic pyrolysis of biomass for hydrogen rich fuel gas production, Energy Conversion and Management, 2003

Chen H., Xin F., Wang X., Yang H., Wang J., Novel Pretreatments for Peanut Shell Pyrolysis, The 6th Korea-China Workshop on Clean Energy Technology, 2006

Costa N.E., Ingenieria quimica, 4. Transmision de calor, Alhambra:Madrid, 1986.

Couhert C., Commandre J.M., Salvador S., Peut-on prédire le comportement d'une biomasse lignocellulosique lors de la pyrolyse flash à haute température ?, Récents progrès en Génie des Procédés, n° 96, SFGP, Paris, France, 2007a

Couhert C., Pyrolyse flash à haute température de la biomasse ligno-cellulosique et de ses composés – production de gaz de synthèse, Thèse Ecole des Mines de Paris, 2007b

Curtis L.J., Miller D.J., Transport model with radiative heat transfer for rapid cellulose pyrolysis, Industrial & Engineering Chemistry Research, 27, 1775-1783, 1988

DeGroot W.F., Pan W.P., Rahman M.D., Richards G N., First chemical events in pyrolysis of wood, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 13, 221-231, 1988

Delgado J., Aznar M.P., Corella J., Calcined dolomite, magnesite and calcite for cleaning hot gas from a fluidized bed biomass gasifier with steam, Industrial & Engineering Chemistry Research,37, 3637-3643,1996

Demirbas A., Yields of hydrogen-rich gaseous products via pyrolysis from selected biomass samples, Fuel, 80, 1885-1891 2001

Demirbas A., Gaseous products from biomass by pyrolysis and gasification: effects of catalyst on hydrogen yield, Energy Conversion and Management , 43, 897–909 2002

Demirbas A., Effects of temperature and particle size on bio-char yield from pyrolysis of agricultural residues, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 72, 243-248, 2004

Di Blasi C., Numerical simulation of cellulose pyrolysis, Biomass and Bioenergy, 7, 87-98, 1994a

Di Blasi C., Russo G., Modeling of Transport Phenomena and Kinetics of Biomass Pyrolysis. In: Advances in Thermochemical Biomass Conversion, Edited by Bridgwater AV. New York: Blackie Academic and Professional, 906-921, 1994b

Di Blasi C., Heat, momentum and mass transport through a shrinking biomass particle exposed to thermal radiation, Chemical Engineering Science, 51, 1121-1132, 1996a

Di Blasi C., Heat transfer mechanism and multi-step kinetics in the ablative pyrolysis of cellulose, Chemical Engineering Science 51, 2211-2220, 1996b

Di Blasi C., Lanzetta M.. Intrinsic kinetics of isothermal xylan degradation in inert atmosphere, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 40-41, 287-303, 1997

Di Blasi C., Comparison of semi-global mechanisms for primary pyrolysis of lignocellulosic fuels, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 47, 43-64, 1998

Di Blasi C., Galgano A., Branca C., Effects of potassium hydroxyde impregantion on Wood Pyrolysis, Energy and Fuels, in press

Diebold J.P., The Cracking Kinetics of Depolymerized Biomass Vapours in a Continuous Reactor [T-3007], PhD Thesis, Golden, Colorado: Colorado School of Mines, 1985

Diebold J.P., Ablative pyrolysis of macroparticles of biomass, In: Specialists workshop on fast pyrolysis of biomass. Copper Mountain, Colorado, Solar Energy Research Institute, USA; 237-251, 1980.

Diebold J.P., A unified, global model for the pyrolysis of cellulose, Biomass and Bioenergy, 7, 75-85, 1994

Dobele G., Rossinskaja G., Telysheva G., Levoglucosenone - a product of Catalytic fast Pyrolysis of Cellulose, Progress in Thermochemical Biomass Conversion, Edited by A. V. Bridgwater, Blackwell Science Ltd, Oxford, UK, 1, 1500-1508, 1999

Dobele G., Dizhbite T., Rossinskaja G., Telysheva G., Meier D., Radtke S., Faix O., Pre-treatment of biomass with phosphoric acid proir to fast pyromysis,A promising method for obtaining 1,6-anhydrosaccharides in high yields, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2003

Dobele G., Rossinskaja G., Dizhbite T., Telysheva G., Meier D., Faix O., Application of catalysts for obtaining 1,6-anhydrosaccharides from cellulose and wood by fast pyrolysis, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 74, 401-405, 2005

Donnot A., Magne P., Deglise X., Experimental approach to the catalysed cracking reaction of tar from wood pyrolysis, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 21, 265-280, 1991a

Donnot A., Magne P., Deglise X., Kinetic parameters of the cracking reaction of tar from wood pyrolysis; comparison of dolomite with industrial catalysts, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 22, 47-59, 1991b

Dromard E, Mémoire sur la carbonisation des bois en forêts système Dromart, Ed Lacroix,1876

Dumon R., Gelus M., Valorisation Chimique du Bois. Paris : Les objectifs Scientifiques de Demain, Edition Masson, 1982

Elvers B., Hawkins S., Schultz G., Eds. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Cheimstry, 5th ed, VCH Publishers, New York, A-5, 383, 1992

Encinar J.M., Beltran F.J., Ramiro A., Gonzales J.F., Catalyzed pyrolysis of grape and olive bagasse. Influence of catalysts type and chemical treatment, Industrial & Engineering Chemistry Research, 36, 4176-4183, 1997

Essig M., Richards G.N., Schenk E., Mechanisms of the major volatile products from the pyrolysis of cellulose, Cellulose and Wood: Chemistry and Technology, New York: Wiley, 841–862, 1989

Evans R.J., Milne T.A., Soltys M.N., Direct mass spectroscopic studies of the pyrolysis of carbonaceous fuels; III. Primary pyrolysis of lignin, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 9, 207-236, 1986

Fahmi R., Bridgwater ADarvell., L., Jones J., Yates N., Thain S., Donnison I.,The effect of alkali metals on combustion and pyrolysis of Lolium and Festuca grasses, switchgrass and willow, Fuel, 86, 1560-1569, 2007

Feldmann H. F., Chol P. S., Conkle H. N., Charhan S. P., Biomass as a non fossil fuel source, Ed. D. L. Klass, Symposium Series No.144, American Chemical Society, Washington, DC, 1981

Ferdous D., Dalai A.K., Bej S.K., Thring R.W., Pyrolysis of lignins : Experimental and kinetics studies, Energy & Fuels, 16, 1405-1412, 2002

Fisher T., Hajaligol M., Waymack B., Kellogg D., Pyrolysis behavior and kinetics of biomass derived materials, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 62, 331-349, 2002

Font R., Marcilla A., Devesa J., Verdu E., Gaseous Hydrocarbons from pyrolysis of almond shells, Industrial & Engineering Chemistry Research, 27, 1143-1149, 1988

Font R., Marcilla A., Verdu E., Devesa J., Kinetics of the pyrolysis of Almond shells and Almond shells impregnated with $CoCl_2$ in a Fluidized Bed Reactor and in a Pyroprobe 100, Industrial & Engineering Chemistry Research, 29, 1846-1855, 1990

Gani A., Naruse I., Effect of cellulose and lignin content on pyrolysis and combustion characteristics for several types of biomass, Renewable Energy, 32, 649-661, 2007

Garcia L., Salvador M.L.,.Arauzo J, Bilbao R., Catalytic pyrolysis of biomass: influence of the catalyst pretreatment on gas yields, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 58-59, 491-501, 2001

Glaister D.S., Thesis of the University of Washington, 1987

Goring D., Thermal softening of lignin, hemicellulose and cellulose, in 49th Annual Meeting of the Technical Section (C. Pulp and M. Paper Association, eds.), 517-527, 1963

Grönli M.G.. A theoretical and experimental study of the thermal degradationof biomass. PhD thesis, Dept. of Thermal Energy and Hydropower, Faculty of Mechanical Engineering, The Norvegian University of Science and Technology, Trondheim, 1996

Grönli M.G., Melaaen M.C., Mathematical model for wood pyrolysis-comparison of experimental measurements with model predictions, Energy & Fuels, 14, 791-800, 2000

Hagglund E., Chemistry of Wood, New York : Academic Press Inc., 1951

Hanus J., Mazeau K., The Xyloglucan-Cellulose Assembly at the Atomic Scale, Biopolymers, 82, 59-73, 2006

Hatekeyama, Studies on heat capacity of cellulose and lignin by DSC, Polymer, 23, 1801-1804, 1982

Havens J.A., Hashemi H.T., A mathematical model of the thermal decomposition of wood, Combustion Science and Technology, 5, 91-98, 1972

Hawley L.F., Effect of adding various chemicals to wood to distillation, The journal of Industrial and Engineering Chemistry, 43, 1922

Herbinet O., Pyrolyse flash de la lignine kraft au four à image. Master Nancy, ENSIC, LSGC-CNRS, 2003

Hesse B., Modèle de pyrolyse de biomasse, DEA, ENSIC-LSGC, Nancy 2006

Hopkins M.W., Antal M.J., Radiant Flash Pyrolysis of Biomass Using a Xenon Flashtube, Journal of Applied Polymer Science, 29, 2163-2175, 1984

Horne P.A., Williams P.T., The effect of zeolite ZSM-5 catalyst deactivation during the upgrading of biomass-derived pyrolysis vapours, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 34 (1), 65-85, 1995

Jakab E., Faix O., Till F., Szekely T., The effect of cations on the thermal decomposition of lignins , Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 25, 185-194, 1993

Jakab E., Faix O., Till F., Thermal decomposition of milled Wood lignins studied by thermogravimetry/mass spectrometry, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 40-41,171-186, 1997

Jensen A., Dam-Johansen K., Wojtowicz M.A., M. A. Serio, TG-FTIR study of the influence of potassium chloride on wheat straw pyrolysis, Energy & Fuels, 12, 929-938, 1998

Jenkins B.M., Bakker R.R., Wei J.B., On the properties of washed straw, Biomass Bioenergy, 10, 177-200, 1996

Joly N., thèse Université de Limoges-Synthèse et caractérisation de nouveaux films plastiques obtenus par acylation et réticulation de la cellulose, 2003

Khelfa A., Finqueneisel G., Weber J.V., Courson C., Kiennemann A. , Auber M., Kohler S., Ferrer M., Lédé J., Influence of different minerals on the primary mechanisms of cellulose thermal degradation, Proceedings of the 15th european biomass conference and exhibition: biomass for energy, industrie and climate protection, Berlin, 2007

Khezami L., Chetouani A., Taouk B., Capart R., Production and characterisation of activated carbon from wood components in powder: Cellulose, lignin, xylan, Powder Technology, 157, 48-57, 2005

Kifani-Sahban F., Belkbir L., Zoulalian A., Etude de la pyrolyse lente de l'eucalyptus marocain par analyse thermique, Thermochimica Acta, 284, 341-349, 1996

Kilzer F.J., Broido A., Speculation on the nature of cellulose pyrolysis. Pyrodynamics, 2, 151-163, 1965

Klampfl C.W., Breuer G., Schwarzinger C., Köll B., Investigations on the Effect of Metal Ions on the Products Obtained From the Pyrolysis of Cellulose, Acta Chimica Slovenica 53, 437-443, 2006

Klason P., J.Prakt.Chem., XC 413, 1914

Kohler S., Ferrer M., Mauviel G., Lédé J., Fast pyrolysis of biomass model components and of their mixtures, Proceedings of the 14th european biomass conference and exhibition: biomass for energy, industrie and climate protection, Paris, 2005

Kohler S., Auber M., Ferrer M., Rochange S., Lédé J., Pyrolytic behaviour of biomass and its model components, Proceedings of the 15th european biomass conference and exhibition: biomass for energy, industrie and climate protection, Berlin, 2007

Kohler S., Pyrolyse rapide de biomasses et de leurs constituants. Application à l'établissement de lois prévisionnelles, Thèse INPL, Nancy, LSGC-CNRS, 2009

Koufopanos C., Maschio G., Lucchesi A., Kinetic modelling of the pyrolysis of biomass and biomass components, Canadian journal of Chemical Engineering, 67, 75-84, 1989

Koufopanos C., Modelling of the pyrolysis of biomas particles; Studies on kinetics, thermal and heat transfer effects, the Canadian Journal of Chemical Engineering, 69, 907-915, 1991

Kung H.C., Kalelkar A.S., On the heat of reaction in wood pyrolysis, Combustion Flame, 20, 91-103, 1973

Lacoste C., Valorisation énergétique de la biomasse par pyrolyse flash, étude de l'action catalytique de phases minérales, thèse Université P Sabatier, 1983

Lam H.Q., Le Bigot Y., Delmas M., Avignon G., A new procedure for the destructuring of vegetable matter at atmospheric pressure by a catalyst/solvent system of formic acid/acetic acid. Applied to the pulping of triticale straw , Industrial Crops and Products 14, 139-144, 2001

Lavoisier A.L, Traité élémentaire de chimie: 1789, réédité, Ed: Jacques Gabay, 2000

Lédé J., Berthelot P., Villermaux J., Rolin A., François H., Deglise X.,Pyrolyse-flash de déchets ligno-cellulosiques en vue de leur valorisation par l'énergie solaire concentrée, Revue Phys. Appl., 15, 545-552 , 1980

Lédé J., Panagopoulos J., Li H.Z., Villermaux J., Fast pyrolysis of wood : direct mesurement and study of Ablation rate, Fuel, 64, 1514-1520, 1985

Lédé J., Li H.Z., Villermaux J., Martin H., Fusion-like behaviour of wood pyrolysis, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 10, 291-308, 1987

Lédé J., Reaction temperature of solid particles undergoing an endothermal volatilization. Application to the fast pyrolysis of biomass, Biomass and Bioenergy, 7, 49-60, 1994

Lédé J., The cyclone: a multifunctional reactor for fast pyrolysis of biomass, Industrial & Engineering Chemistry Research, 39, 893-903, 2000

Lédé J., Diebold J.P., Peacocke G.V.C, Piskorz J., The nature and properties of intermediate and unvaporized biomass pyrolysis materials, In: Fast pyrolysis of biomass: A handbook. Edited by Bridgwater AV. Newbury: CPL Press, 51-65, 2002a

Lédé J., Blanchard F., Boutin O., Radiant flash pyrolysis of cellulose pellets: products and mechanisms involved in transient and steady state conditions. Fuel 81, 10, 1269-1279, 2002b

Lédé J., Comparison of contact and radiant ablative pyrolysis of biomass, J. Anal. Appl. Pyrolysis, 70, 601-618, 2003

Lédé J., Broust F., Ndiaye F.T., Ferrer M., Properties of bio-oils produced by biomass fast pyrolysis in a cyclone reactor, Fuel, 86, 1800-1810, 2007

Lee C., Chaiken R.F., Charring pyrolysis of wood in fires by laser simulation, Sixteenth symposium International on Combustion, Pittsburgh, 1976

Lee K.H., Kang B.S., Park Y.K., Kim J.S., Influence of Reaction Temperature, Pretreatment, and a Char Removal System on the Production of Bio-oil from Rice Straw by Fast Pyrolysis, Using a Fluidized Bed, Energy Fuels, 19 (5), 2179 -2184, 2005

Le Dirach J., Contribution à l'industrialisation d'un procédé de gazéification, thèse INPL, LSGC-CNRS, Nancy, 2008

Li, B. W., Chang, M. L.W., Effect of gel-forming undigestible polysaccharides versus cellulose on intestinal sugar concentrations and serum glucose levels in rats. Nutrition Reports International 30, 789-796, 1984

Liden A.G., Berruti F., Scott D.S., A kinetic model for the production of liquids from the flash pyrolysis of biomass , Chemical Engineering Communications , 65, 207-221, 1988

Liodakis S.E., Statheropulos M.K., Tzamtzis N.E., Pappa A.A., Parissakis G.K., The effect of salt and oxyde-hydroxyde aditives on the pyrolysis of cellulose and Pinus halepensis pine needles , Thermochimica Acta, 1996

Liu Q., Wang S., Liao Y., Luo Z., Cen K., Kinetic and Mechanism Study of Catalysis Effect of Metallic Salts on Cellulose Pyrolysis, Korean Journal of chemical engineering, 24 (2), 336-340, 2007

Luyabeshkina, Lignins as components of polymeric composite materials, Russian Chemical Reviews, 52 (7), 675-692, 1983

Luo Z., Wang S., Liao Y., Cen K., Mechanism Study of Cellulose Rapid Pyrolysis, Industrial & Engineering Chemistry Research, 43, 5605-5610, 2004

Luo Z., A model of wood flash pyrolysis in fluidized bed reactors, renewable energy, 30, 377-392, 2005

Lv P., Chang J., Wang C., Wu T., Tsubaki N.. A kinetic study on biomass fast catalytic pyrolysis. Energy & Fuels, 18, 1865-1869, 2004

Magnaterra M., Fusco J.R, Ochoa J., Cukierman A., Kinetic study of the reaction of different hardwood sawdust chars with oxygen. Chemical and structural characterization of the samples. In A.V, Bridgwater editor, Advances in thermochemical Biomass Conversion, volume 1, pages 116 130, Blackic Academic and Professional, New York, 1992

Manyà J.J., Velo E., Puigjaner L., Kinetics of biomass pyrolysis: a reformulated three-parallel-reactions model, Industrial & Engineering Chemistry Research, 42, 434-441, 2003

Maschio G., Lucchesi A., Koufopanos C., Study of kinetic and transfer phenomena in the pyrolysis of biomass particles, In: Advances in Thermochemical Biomass Conversion, Ed A.V. Bridgwater, 2, 746-759, 1994

Meier D., Schnöll S., Klaubert H., Markgraft J.,Practical results from Pytec's biomass-to-oil (BTO) process with ablative pyrolyser and diesel chp plant, Success and Visions for Bioenergy, Proceedings, Salzburg, Austria, March 22-23, 2007.

Miller R.S., Bellan J., Analysis of reaction products and conversion time in the pyrolysis of Cellulose and wood particles, Combustion Science and Technology, 119, 331-373, 1996

Mok W.S.L., Antal M.J., Effects of Pressure on Biomass Pyrolysis. II. Heats of Reaction of Cellulose Pyrolysis, Thermochimica Acta, 68, 165-186, 1983

Montané D., Fernandez V., Fierro V., Activated carbons from lignin : kinetic modeling of the pyrolysis of kraft lignin activated with phosphoric acid, Chemical Engineering Journal, 106, 1-12, 2005

Müller-Hageborn M., Bockhorn H., Krebs L., Müller U., A comparative kinetic study on the pyrolysis of thre different wood species, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 68-69, 231-249, 2003

Myren C., Hörnell C., Björnborm E., Ströström K., Catalytic tar decomposition of biomass pyrolysis gas with a combination of dolomite and silica, Biomass and Bioenergy, 23 (3), 217-227, 2002

Narayan R., Antal M.J., Thermal Lag, Fusion, and the compensation effect during biomass pyrolysis, Industrial & Engineering Chemistry Research (ACS Publications), 35 (5), 1711-1721, 1996

N'Diaye F.T., Pyrolyse de la biomasse en réacteur cyclone - Recherche des conditions optimales de fonctionnement, Thèse INPL, Nancy, LSGC-CNRS, 2008

Nokkosmäki M.I., Kuoppala E.T., Leppämäki E.A., Krause A.O.I, Catalytic conversion of biomass pyrolysis vapours with zinc oxide, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 55 (1) ,119-131, 2000

Nowakowski D.J., Jones J.M., Brydson R.M.D., Ross A.B., Potassium catalysis in the pyrolysis behaviour of short rotation willow coppice, Fuel**,** 86 (15), 2389-2402, 2007

Nunn T.R., Howard J.B., Longwell J.P., Peters W.A., Product compositions and kinetics in the rapid pyrolysis of milled wood lignin, Industrial and Engineering Chemistry, Process Design and Development, 24, 844-852, 1985

Orfao J., Antunes F., Figueiredo J., Pyrolysis kinetics of lignocellulosic materials three independent reactions model, Fuel, 78, 349-358, 1999

Orio A., Corella J., Narvaez I., Performance of different dolomites on hot raw gas cleaning from biomass gasification with air, Industrial & Engineering Chemistry Research, 36, 3800-3808, 1997

Palmer R., The effect of catalysers on the yield of products in the destructive distillation of hardwood, The Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 10 (4), 264, 1917

Pan W.P., Richards G. N., Influence of metal ions on volatile products of pyrolysis of wood, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 16, 117-126, 1989

Pan W.P., Richards G N., Volatile products of oxidative pyrolysis of wood: influence of metal ions, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 17, 261-273, 1990

Perry R.H., Green D.W., Maloney J.O., Perry's Chemical Engineers' Handbook. 6th ed. McGraw Hill Book Co., New York, 1984

Piskorz J., Radlein D., Scott D.S., On the mechanism of the rapid pyrolysis of cellulose, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 9, 121-137, 1986

Piskorz J., Scott D.S., Czernik S., Pretreatment of wood and cellulose for production of sugars by fast pyrolysis, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 16, 127-142, 1989

Piskorz J., Majerski P., Radlein D., Vladars-Usas A., D.S Scott, Flash pyrolysis of cellulose for production of anhydro-oligomers, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 56, 145-166, 2000

Prins W., Wagenaar B.M., Review of the rotating cone technology for fast pyrolysis of Biomass, In: Biomass Gasification and Pyrolysis, State of the Art and Future Prospects, Edited by Bridgwater MKaAV, Newbury (UK): CPL Press; 316-326, 1997

Pyle D.L., Zaror C.A., Transfer and kinetics in the low temperature pyrolysis of solids, Chemical Ingineering Science, 39 (1), 147-158, 1984

Ramiah M.V., Thermogravimetric and differential analysis of cellulose, hemicellulose and lignin, Journal of applied polymer science 14, 1323-1337, 1970

Rao T.R., Sharma A., Pyrolysis rates of biomass materials, Energy, 23, 973-978, 1998

Rath J., Wolfinger M., Heat of wood pyrolysis, Fuel Guildford 82 (1), 81-91, 2003

Raveendran K., Ganesh A., Khilart K.C., Influence of mineral matter on biomass pyrolysis characteristics, Fuel, 74, 1812-1822, 1995

Raveendran K., Ganesh A., Khilar K.C., Pyrolysis characteristics of biomass and biomass components, Fuel, 75, 981-998, 1996

Raznjevic K., Handbook of thermodynamic tables and charts, Hemisphere Publishing Corporation, McGraw-Hill Book Company, 1976

Richards G.N., Glycolaldehyde from pyrolysis of cellulose, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 10, 251-255, 1987

Roberts A.F., Clough G., Thermal decomposition of wood in an inert atmosphere. Ninth International Symposium on Combustion, 1963

Roberts A.F., The heat of reaction during the pyrolysis of wood. Combustion and Flame 17 (1), 79-86, 1971

Rolin A., Pyrolyse rapide de composés lignocellulosiques, Mémoire de diplôme d'ingénieur C.N.A.M, 1981

Rostami, A., Murthy J., Hajaligol M.R., Modeling of smoldering process in a porous biomass fuel rod, Fuel, 83, 1527-1536, 2004

Sagehashia M., Miyasakaa N., Shishidob H., Sakoda A., Superheated steam pyrolysis of biomass elemental components and sugi (Japanese cedar) for fuels and chemicals. Bioresource Technology, 97, 1272-1283, 2005

Satge C., Etude de nouvelles stratégies de valorisation de mono et polysaccharides, thèse université Limoges, 2002

Scott D.S., Piskorz J., The flash pyrolysis of Aspen-poplar wood, Canadian Journal of Chemical Engineering. 60, 666-674, 1982

Sefain M.Z., El-Kalyoubi S.F., Thermal behavior of holo and hemicellulose obtained from rice straw and bagasse, Journal of Polymer Science, 23 (5), 1569-1577, 1985

Shafizadeh F., Pyrolysis and combustion of cellulosic materials, Advanced Carbohydrate Chemistry, 23, 3525-3539, 1968

Shafizadeh F., McGinnis G., Philpot C., Thermal degradation of xylan and related model compounds, Carbohydrate Research, 25, 23-33, 1972

Shafizadeh F., Lai Y.Z., Mc Intyre C.R., Thermal degradation of 6-Chlorocellulose and cellulose-Zinc Chloride mixture, Journal of Applied polymer Science, 22, 1183-1193, 1978

Shafizadeh F., Basic principles of direct combustion, Biomass conversion process for energy and fuels, S.S Sofer, O.R Zaborsky, Eds, Plenum Press, New York, 103-124, 1981

Simkovic I., Varhegyi G., Antal M.J., Ebringerova A., Szekely T., Szabo P., Thermogravimetric/mass spectrometric characterization of the thermal decomposition of (4-o-methyl-d-glucurono)-d-xylan, Journal of AppliedPolymer Science, 36 (3),721-728, 1988

Soltes E. J., Elder T. J., Pyrolysis. Organic Chemical from Biomass. I. S. Goldstein. Florida, CRC Press, 1981

Suleiman B.M., Largeldt J.B., Gustavsson M., Thermal conductivity and diffusivity of wood, Wood Science and Tehnology 33, 465-473, 1999

Sutton D., Kelleher B., Ross J.R.H., Review of literature on catalysts for biomass gasification, Fuel Process Technology, 73,155-173, 2001

Suuberg I., The char residues from the pyrolysis of biomass - some physical properties of importance, Progress in Thermochemical Biomass Conversion, IEA Bioenergy, UK, Blackwell Science, 2, 1246-1258, 2001

Svenson J., Pettersson J.B.C., Fast pyrolysis of the main components of birch wood, Combustion Science and Technology, 176, 977-990, 2004
Tang W.K., Neill W.K., Effect of flame retardants on pyrolysis and combustion of alpha-cellulose, Journal of Polymer Science, 6, 65-81, 1964

Tang W.K., Effect of inorganic salts on pyrolysis of wood, alpha-cellulose and lignin, FPL Research Paper no 71, USDA Forest Products Laboratory, 1967

Tinney E.R., The combustion of wooden dowels in heated air, Tenth International Symposium On Combustion, 1965

Turn S.Q., Kinoshita C.M., Ishimura D.M., Removal of inorganic constituents of biomass feedstocks by mechanical dewatering and leaching, Biomass & Bioenergy, 12, 241-252, 1997

Thurner F., Mann U., Kinetic investigation of wood pyrolysis, Industrial and Engineering Chemistry, Process Design and Development, 20, 482-488, 1981

Varhegyi G., Antal M.J., Szekely T., Ferenc T., Jakab E., Szabo P., Simultaneous thermogravimetric-mass spectrometric studies of the thermal decomposition of biopolymers. 2. Sugarcane bagasse in the presence and absence of catalysts, Energy & Fuels, 2 (3), 273-277, 1988

Varhegyi G., Antal M. J., Kinetics in the thermal decomposition of cellulose, hemicellulose, and sugar cane bagasse, Energy & Fuels, 3, 329-335, 1989

Varhegyi G., Jakab E., Antal M.J., Michael J., Is the Broido-Shafizadeh Model for Cellulose Pyrolysis True?, Energy & Fuels, 8, 1345-1352, 1994

Varhegyi G., Antal M.J., Jakab E., Szabo P., Kinetic modeling of biomass pyrolysis, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 42, 73-87, 1997

Vassilatos V., Taralas G., Sjostrom K., Bjornbom E., Catalytic cracking of tar in biomass pyrolysis gas in the presence of calcined dolomite, Canadian Journal of Chemical Engineering, 70, 1008-1013, 1992

Ward S.M., Braslaw J., Experimental weight loss kinetics of wood pyrolysis under vacuum, Combustion and Flame 61 (3), 261-269, 1986

Wesson H.R., Welker J.R., Sliepcevich C.M., The piloted ignition of wood by thermal radiation, Combustion and Flame, 16, 303-10, 1971

Whistler R.L., Chang P.K., Richards G.N., Alkaline degradation of periodate-oxidized Xylan and Dextran, 81, 4058-4060, 1959

Whitney S.E.C., Gothard M.G.E., Mitchell J.T., Gidley M.J.,Roles of Cellulose and Xyloglucan in Determining the Mechanical Properties of Primary Plant Cell Walls, Plant Physiol., 121, 657-664,1999

Williams P.T., Horne P.A., The role of metal salts in the pyrolysis of biomass, Renewable Energy, 4, (1), 1-13, 1994a

Williams P.T., Besler S.. Thermogravimetric analysis of the components of biomass. In A.V. Bridgwater, editor, Advances in Thermochemical Biomass Conversion, volume 2, Blackie A & P, London, 1994b

Wooten J., Seeman J., Hajaligol M., Observation and characterisation of cellulose pyrolysis intermediates by 13C CPMAS NMR. A new mechanistic model, Energy & Fuels, 18, 2-15, 2004

Xu F., Liu C.F., Geng Z.C., Sun J.X., Sun R.C., Hei B.H., Lin L., Wu S.B., Le J., Characterisation of degraded organosolv hemicelluloses from wheat straw, Polymer Degradation and Stability, 91, 1880-1886, 2006

Yang H., Yan R., Chen H., Zheng C.H, Lee D.H, Liang D., Influence of mineral matter on pyrolysis of palm oil wastes, Combustion and Flame, 146 (4), 605-611, 2006a

Yang H., Yan R., Chen H., Zheng C., Lee D.H., Liang D.T, In-depth investigation of biomass pyrolysis based on three major components : hemicellulose, cellulose and lignin, Energy & Fuels, 20, 388-393, 2006b

Zevenhoven-Onderwater M., Backman R., Skrifvars B.J., Hupa M., The ash chemistry in fluidised bed gasification of biomass fuels. PartI: predicting the chemistry of melting ashes and ash-bed material interaction, Fuel, 80, 1489-1502, 2001

Chapitre II Matériaux utilisés et dispositif expérimental

Dans ce chapitre, nous allons expliciter le choix des matériaux que nous étudions puis nous allons décrire notre dispositif expérimental, le déroulement d'une expérience de pyrolyse et les méthodes analytiques mises en place pour exploiter et traiter nos résultats.

II-I- Matériaux choisis

L'objectif de ce travail étant de comprendre le comportement pyrolytique global de la biomasse, les principaux constituants du bois (cellulose, lignine et hémicellulose) ont d'abord été étudiés. Ces études ont été complétées par des travaux sur des biomasses reconstituées à partir des principaux constituants du bois et enfin sur des biomasses réelles. Il a été décidé de travailler sur une même source de biomasse pour les trois principaux constituants (biopolymères) étudiés afin de faciliter l'interprétation des résultats et l'élaboration de modèles. Ces études ont été réalisées dans le cadre de l'ACI BIOMASTERS.

II-I-1- Matériaux purs

II-I-1-1 La cellulose

L'extraction de la cellulose à partir de bois est un procédé bien connu. Elle donne un polymère pur largement disponible dans le commerce. La cellulose se présente sous la forme d'une fine poudre blanche de granulométrie inférieure à 10 µm. Il a été montré précédemment que la cellulose possède la même structure quelle que soit l'essence du bois dont elle est extraite. Afin d'être en harmonie avec les travaux antérieurs effectués au LSGC [Boutin, 1999 ; Bonne, 2005 ; Hesse, 2006 ; Kohler, 2009] et dans les autres laboratoires partenaires de l'ACI, le choix du produit à étudier s'est porté sur de la cellulose provenant de chez Sigma Aldrich (C 6413, type microgranulaire).

Les caractéristiques commerciales et la composition élémentaire [1] massique de cette cellulose sont données dans le tableau II.1.

Tableau II.1 Composition élémentaire de la cellulose Sigma Aldrich (% massique)

	C	H	N	O	Résidu
Cellulose	43,1	6,1	0	50,5	0,3

La composition molaire de cette cellulose est alors : $C_6H_{10,2}O_{5,25}$, légèrement différente de la composition molaire de la cellulose pure : $C_6H_{10}O_5$. La différence vient du fait que la cellulose Sigma Aldrich contient des inorganiques (résidu).

[1] Toutes les analyses élémentaires ont été effectuées au Laboratoire Central d'Analyses du CNRS (Solaize)

II- I-1-2 Les hémicelluloses

Contrairement à la cellulose, les hémicelluloses sont difficiles à obtenir à l'état pur et en grande quantité et les procédés d'extraction peuvent altérer leurs structures. Parmi les hémicelluloses disponibles, celle de bouleau nous a semblé la plus appropriée en termes d'homogénéité et de pureté. Il s'agit en effet de xylane portant peu de substitutions par d'autres résidus glycosidiques. Ce xylane a, par ailleurs, déjà été étudié dans la littérature en tant que composé modèle des hémicelluloses [Whistler *et al*, 1959; Goring, 1963; Ramiah, 1970; Shafizadeh *et al*, 1972; Bar-Gadda, 1980; De Groot *et al*, 1988; Bilbao *et al*, 1993; Varhegyi *et al*, 1997; Di Blasi *et al*, 1997; Jensen *et al*, 1998; Orfao *et al*, 1999; Fisher *et al*, 2002]. Nous avons utilisé le xylane d'extrait de bois de Bouleau de Fluka dont la composition élémentaire massique est donnée dans le tableau II.2.

Tableau II.2 Composition élémentaire du xylane de Bouleau Fluka (% massique)

	C	H	N	O	Résidu
Xylane	38,2	5,8	< 0,3	52	5,0

Ce xylane contient un pourcentage non négligeable d'inorganiques (résidu) provenant du procédé d'extraction utilisé, sa composition molaire ne peut être déterminée avec précision mais elle peut être estimée : $C_6H_{10,94}O_{6,13}$. (pourcentage d'azote nul)

Le choix de ce xylane de bouleau a déterminé l'essence choisie pour l'étude des biomasses réelles et reconstituées (voir paragraphe II-I-1-3).

II- I-1-3 La lignine AVIDEL

Parmi les trois polymères considérés dans cette étude, le choix du type de lignines à analyser est le plus complexe. En effet, ces polymères sont fortement liés aux autres constituants et donc difficiles à extraire sous leurs formes natives.

Il y a différents moyens d'extraire la lignine de la biomasse. La plupart des procédés existants, et tout particulièrement les procédés industriels (Kraft, Organosolves, etc...voir Annexe A2), n'aboutissent qu'à l'extraction d'une fraction des lignines, et/ou à des modifications importantes des liaisons chimiques au sein du polymère. Ces modifications peuvent influencer le comportement pyrolytique de ces lignines. Il semble donc important de rechercher un procédé d'extraction permettant d'obtenir des lignines proches de leur état naturel.

Nos partenaires du laboratoire « Surfaces Cellulaires et Signalisation chez les Végétaux » de l'université Paul Sabatier de Toulouse ont proposé l'extraction de la lignine par le procédé AVIDEL [Lam *et al*, 2001] puisqu'il permet de libérer les lignines sans provoquer de modifications profondes de leurs structures. L'extraction de lignines par le procédé AVIDEL nécessite une adaptation à chaque type de biomasse. En particulier, il faut rechercher les concentrations d'acides et le temps de cuisson permettant d'obtenir les meilleurs rendements. Cette partie a été développée pour le bois de Bouleau par nos partenaires de Toulouse (voir Annexe A2).

La structure de ces lignines a été étudiée [Banoub *et al*, 2003]. Elles se présenteraient sous la forme d'oligomères essentiellement linéaires alors que, jusqu'à présent, la structure des lignines était considérée comme tridimensionnelle.

La composition élémentaire massique de cette lignine est donnée dans le tableau II.3.

Tableau II.3 Composition élémentaire de la lignine AVIDEL (% massique)

	C	H	N	O	Résidu
Lignine	60,94	6,13	< 0,3	31,73	0,9

Cette lignine contient un faible pourcentage d'inorganiques (résidu) par rapport à d'autres lignines comme les lignines Kraft (jusqu'à 25 % massique) [Kohler, 2009]. Sa composition molaire est estimée : $C_{5,08}H_{6,13}O_{1,98}$.

II-I-1-4 Les biomasses « reconstituées » et réelles

II-I-1-4-1 La biomasse « reconstituée»

Nous avons travaillé avec de la biomasse dite « reconstituée ». Il s'agit d'une biomasse obtenue à partir des cellulose, lignine et hémicellulose décrites précédemment. Les proportions choisies sont celles du bois de bouleau à savoir 40% de cellulose Sigma Aldrich, 39% de xylane de bouleau Fluka et 21% lignine de bouleau AVIDEL (% massiques). Les poudres sont mélangées et légèrement broyées dans un mortier à l'aide d'un pilon. Les trois poudres semblent avoir une granulométrie identique. En effet, les mélanges étant stockés dans des piluliers, si les granulométries étaient différentes nous observerions que les particules fines sont tombées au fond, or ce n'est pas le cas. La composition massique élémentaire du bouleau « reconstitué » (Tableau II.4) a été estimée par calcul [2] à partir des données précédentes. Sa composition molaire est estimée : $C_6H_{9,63}O_{4,72}$.

Tableau II.4 Composition élémentaire du bouleau reconstitué (% massique)

	C	H	N	O	Résidu
Bouleau « reconstitué »	44,9	6,0	< 0,3	47,1	2,0

II-I-1-4-2 Les bouleaux brut et lavé

L'échantillon de bois de Bouleau utilisé *(Betula verucosa)* est issu d'un arbre dont l'age est compris entre 10 à 12 ans. Il s'agit du même échantillon de bois que celui utilisé pour la préparation des lignines. Il sera donc assez proche, dans sa composition, des mélanges ternaires de biomasse « reconstituée ».

Ce bois brut a été utilisé broyé. Il a aussi fait l'objet d'un lavage afin d'éliminer les matières minérales qu'il contient. La procédure que nous avons mise au point pour le lavage est inspirée de la littérature (voir chapitre II). Notre but étant d'étudier la pyrolyse de la biomasse dans sa forme la plus native, les traitements « agressifs », c'est-à-dire à chaud et/ou en présence d'acide et de base, ont été éliminés.

[2] La composition en chaque élément a été retrouvée à partir des fractions massiques, exemple :
%C (bouleau reconstitué) = 0,4 *%C (cellulose) + 0,39 *%C (xylane) + 0,21* %C (lignine)
Soit 44,9 = 0,4* 43,1 + 0,39 *38,2 +0,21*60,94

La méthode choisie est la suivante. La poudre de bois (3g) est dispersée dans 300mL d'eau distillée à température ambiante. Après 24h d'agitation, le mélange est filtré sur Büchner puis la poudre est séchée dans une étuve à 110°C (12h). L'opération est renouvelée une fois à la différence près que l'étape d'agitation est de 48h.

Les compositions élémentaires massiques et la composition en minéraux du bouleau brut et du bouleau lavé sont données dans les tableaux II.5a et II.5b ci-dessous :

Tableau II.5a : Compositions élémentaires des bouleaux brut et lavé (% massique)

	C	H	N	O	Résidu
Bouleau	45,87	6,15	< 0,3	45,81	1,87
Bouleau lavé	44 ,71	6,19	< 0,1	44,86	

Tableau II.5b : Compositions en minéraux [3] des bouleaux brut et lavé (ppm)

	Cl	K	Mg	Ni	Zn	Ca	Na	Fe	Si
Bouleau	24	650	250	< 20	20	500	15	30	< 500
Bouleau lavé	60	< 20	240	< 20	18	800	50	< 20	< 500

La méthode de lavage que nous avons employée ne modifie pas la composition CHON, elle permet de bien éliminer le potassium présent. On peut estimer la composition molaire de ce bouleau : $C_6H_{9,65}O_{4,5}$. Les proportions de magnésium, de zinc et de nickel ne varie quasiment pas alors que celles de calcium, de sodium et de chlore augmentent après lavage. Ce résultat peut paraître surprenant. Nous supposerons que l'eau distillée que nous avons utilisée pour laver notre mélange n'était sans doute pas parfaitement pure et qu'elle devait encore contenir des ions calcium, sodium et chlorures.

II-I-2- Choix des catalyseurs ajoutés

Nos travaux se distinguent de la plupart de ceux qui ont déjà été effectués puisque nous cherchons à étudier les phénomènes primaires de la pyrolyse, et donc à nous affranchir des réactions qui ont lieu en phase gaz. L'influence des métaux réduits (M^0) est déjà connue dans le domaine du reformage et du craquage (phase gazeuse), ces métaux pourraient aussi avoir une efficacité en phase solide. Mais les conditions de réduction impliquent des traitements à des températures élevées au cours desquelles la biomasse peut se dégrader rapidement hors de tout contrôle. De plus, ces opérations peuvent nécessiter un changement de pH conduisant à une possible dégradation de la biomasse avant même toute opération de pyrolyse, ce qui rend les techniques de coprécipitation, dépôt-précipitation [Negrier *et al*, 2003 ; Carrier *et al*, 2003] et échange ionique [Schneider *et al*, 2001 ; Kratochvil *et al*, 1998] difficilement utilisables. Ainsi, il est difficile de trouver des méthodes qui permettent d'étudier les catalyseurs métalliques et de les lier intimement à la biomasse selon les techniques utilisées habituellement en catalyse. D'autres techniques non destructives pour la biomasse sont donc à imaginer.

[3] Analyses effectuées au Laboratoire Central d'Analyses du CNRS (Solaize)

Les éléments associés à la biomasse ont été choisis de manière à pouvoir comparer nos résultats avec ceux de la littérature et à représenter les familles d'éléments chimiques susceptibles d'avoir une influence. Il est intéressant de faire une distinction entre les minéraux présents naturellement dans la biomasse et les minéraux ajoutés non présents naturellement. Nous avons opté pour le potassium et le magnésium pour représenter les familles des alcalins et alcalino-terreux (ces minéraux sont naturellement présents dans la biomasse). Le potassium est d'autant plus intéressant à étudier qu'il est bien éliminé lors de notre procédure de lavage. Le nickel a été choisi pour représenter les métaux de transition, le platine pour les métaux nobles et enfin le zinc car il a aussi été largement étudié (ces 3 derniers éléments ne sont pas présents dans la biomasse à l'état naturel). Afin de nous affranchir du problème de comparaison associé à l'utilisation de différents contre-ions, nous avons associé ces éléments à la biomasse sous la forme d'un sel commun. Les chlorures ont été choisis car ils sont facilement solubilisables (ce n'est pas le cas de tous les sels métalliques) et ne dégagent pas, lors de leur décomposition, de gaz qui pourraient fausser nos résultats (exemple : les carbonates donnent du CO_2 en se décomposant).

II-I-3- Méthodes d'associations des catalyseurs

La difficulté de synthétiser ces matériaux dans le but d'étudier leur pyrolyse primaire a été soulignée et deux méthodes d'association ont été proposées.

La première méthode consiste en un simple mélange mécanique et la deuxième est une imprégnation aqueuse. Dans les deux cas, les associations de catalyseurs sont réalisées de manière à ce que le pourcentage de cations métalliques rapporté à la masse totale d'échantillon soit de 1% ou 15%. Ces échantillons seront alors nommés « échantillon x% méthode d'ajout», par exemple :

- un échantillon de cellulose imprégnée par du chlorure de potassium pour 1% en cation, sera appelé « cellulose + KCl 1% imp»
- un échantillon de cellulose mélangée à du chlorure de potassium pour 1% en cation, sera appelé « cellulose + KCl 1% mel»

Les mélanges simples sont réalisés dans un mortier, les poudres, biomasse sèche (conservée dans une étuve à 100°C depuis au moins 12h) et le catalyseur, sont introduites puis mélangées (et broyées) à l'aide d'un pilon jusqu'à homogénéisation (durant environ une à deux minutes).

Les imprégnations sont réalisées selon la procédure suivante. Une solution de sel métallique dissout dans 30mL d'eau distillée est ajoutée à 5g de biomasse sèche en poudre (étuve) dans un bécher recouvert d'un verre de montre (partie bombée vers le haut). Ce mélange est chauffé très doucement (sans contact avec la plaque chauffante) et agité jusqu'à l'obtention d'une boue qui est ensuite séchée dans une étuve à 100°C pendant une nuit.

Ces imprégnations ont été optimisées pour chaque type de biomasse. En effet, plusieurs essais ont été nécessaires pour trouver les températures idéales d'évaporation non dégradantes pour la biomasse. Si le chauffage appliqué est trop fort pour la cellulose, nous obtenons une pâte qui a l'aspect et l'odeur du caramel (la cellulose est un sucre !), il en est de même pour l'hémicellulose. Lorsqu'une forte température (80°C) est appliquée pour l'étape d'évaporation lors de l'imprégnation de la lignine, celle-ci ne se disperse plus correctement et

s'agglomère pour former un morceau compact et visqueux malgré l'agitation magnétique. Pour résoudre ce problème, il faut alors appliquer une température moins élevée. Le sel associé a aussi une influence sur la température optimale puisque l'imprégnation de la lignine par KCl nécessite de travailler à température ambiante (dès qu'un chauffage est appliqué la lignine associée à KCl s'agglutine).

Ainsi, les températures optimales sont :

- 75°C pour toutes les imprégnations de la cellulose, de l'hémicellulose et du bois reconstitué ou non (durée de l'évaporation : environ 7h).
- 50°C pour les imprégnations de lignine par les sels de nickel, magnésium et zinc (durée de l'évaporation: plusieurs jours).
- 25°C pour l'imprégnation de lignine par KCl (l'agitation permanente assure un léger chauffage, durée de l'opération : plusieurs jours).

II-I-4- Forme d'utilisation des matériaux

Les matériaux bruts dont nous disposons sont sous forme de poudre ou bien on été broyés et réduits sous forme de poudre si ce n'était pas leur aspect initial (bois de Bouleau). Pendant les expériences, il est nécessaire d'avoir des échantillons reproductibles, nous avons donc choisi de fabriquer des pastilles de ces matériaux. Pour cela, nous avons utilisé une presse automatique (INSTRON). Les pastilles obtenues ont un diamètre de 5mm et une épaisseur dépendant de la masse de matériau introduit (épaisseur moyenne entre 3 et 4mm). Les pastilles sont ensuite séchées pendant une durée de 3h à 3jours (durant ce laps de temps, le séchage n'a pas d'influence sur les résultats de pyrolyse [Herbinet 2003, Nava 2006]) dans une étuve à 110°C. Des études préalables ont montré qu'au-delà de 3 jours, la dégradation de la biomasse par pyrolyse ne donnait plus les mêmes résultats [Herbinet 2003, Nava 2006].

Dans de précédents travaux [Boutin, 1999], il a été clairement démontré que la réflectivité (c'est-à-dire le rayonnement réfléchi par la surface de la pastille) des pastilles joue un rôle important. Les biomasses utilisées sont de couleur foncée à l'exception de la cellulose pure et de la cellulose associée à des catalyseurs (couleur blanche). Nous avons donc choisi, comme Boutin [Boutin, 1999] de noircir les pastilles de cellulose en y ajoutant 1% de poudre de charbon actif afin de diminuer la réflectivité de ce type de biomasse.

II-II- Dispositif expérimental : le four à image

Le four à image est un dispositif de pyrolyse rapide permettant d'avoir des densités de flux d'énergie comparables à celles nécessaires dans les réactions de pyrolyse ablative ainsi que dans les réacteurs Gaz/Solide à courts temps de séjour en utilisant un rayonnement concentré (jusqu'à $2{,}5.10^{6}$ $W.m^{-2}$). Son utilisation permet d'obtenir des irradiations de courte durée et de faire varier le flux incident sur la pastille (parmi d'autres avantages, cf II-II-4).

II-II-1-Description générale

Le rayonnement est fourni par une lampe d'une puissance de 5 kW sous une pression de 9 atm de xénon. Le domaine spectral de cette lampe est très proche de celui du soleil (plus d'infrarouge) [Boutin, 1999].

La lampe est placée dans un boîtier métallique (Zénith X6500H Cinemeccanica utilisé généralement dans les salles de cinéma). Cette lampe est alimentée en courant continu par l'intermédiaire d'un redresseur de courant IREM (rectifier power supply N3-X95/150, triphasique 380V, 50 Hz). Deux ventilateurs sont utilisés pour refroidir la lampe (220V, débit d'air de $0,3 m^3.s^{-1}$).

Le dispositif (Figures II.1, 2 et 3) est constitué de deux miroirs elliptiques de rayons de courbure différents possédant un foyer commun (F). La source lumineuse est située au premier foyer F_1 du miroir elliptique M_1 (0,38 m de hauteur et 0,22 m de profondeur) se trouvant également à l'intérieur du boîtier métallique. La position de la lampe par rapport au miroir peut être réglée. Sur le coté du boîtier métallique, un levier contrôle l'ouverture et la fermeture d'un volet métallique (isolé thermiquement) laissant ou non passer la lumière émise par la lampe vers l'extérieur.

Les rayons lumineux émis par la lampe sont réfléchis par le miroir M_1 et concentrés une première fois au foyer commun F (Figure II.3). Un système de balancier (Annexe A3) placé sur le trajet des rayons permet d'effectuer des flashs de lumière, le temps d'irradiation est appelé temps de flash. Ce système permet aussi de contrôler la valeur du flux incident en occultant une partie des rayons (voir Annexe A3). Ces rayons sont enfin concentrés au foyer F_2 du second miroir elliptique M_2 (47 cm de hauteur et 3 cm de profondeur). La position de ce miroir dans l'espace est réglable. Pour nos expériences : la distance du foyer F_1 jusqu'au foyer commun est de 0,98 m, celle du foyer F_2 au foyer commun de 0,75 m. Les réactions de pyrolyse sont effectuées au foyer F_2 (densité de flux de rayonnement maximale) dans un réacteur cylindrique en quartz (diamètre 0,03 m, hauteur 0,05 m). Le quartz laisse passer le rayonnement concentré. La valeur maximale du flux incident est de 2,5 $MW.m^{-2}$ (la valeur du flux est mesurée à l'aide d'un dispositif appelé Komef [Kohler, 2009]).

Deux rails parallèles, sur lesquels le boîtier est fixé, assurent l'alignement du système, l'ensemble étant fixé sur un châssis. Une première protection de l'expérimentateur contre le rayonnement de la lampe est assurée par des plaques coulissantes en lexan disposées autour du système. Des lunettes de protection (Athermal 7A1 DIN GS 0196) du rayonnement constituent une seconde protection. Elles sont systématiquement utilisées lors de toute manipulation.

Enfin, un boîtier de commande électrique permet l'alimentation des ventilateurs et du redresseur.



Figure II.1 Photo du four à image

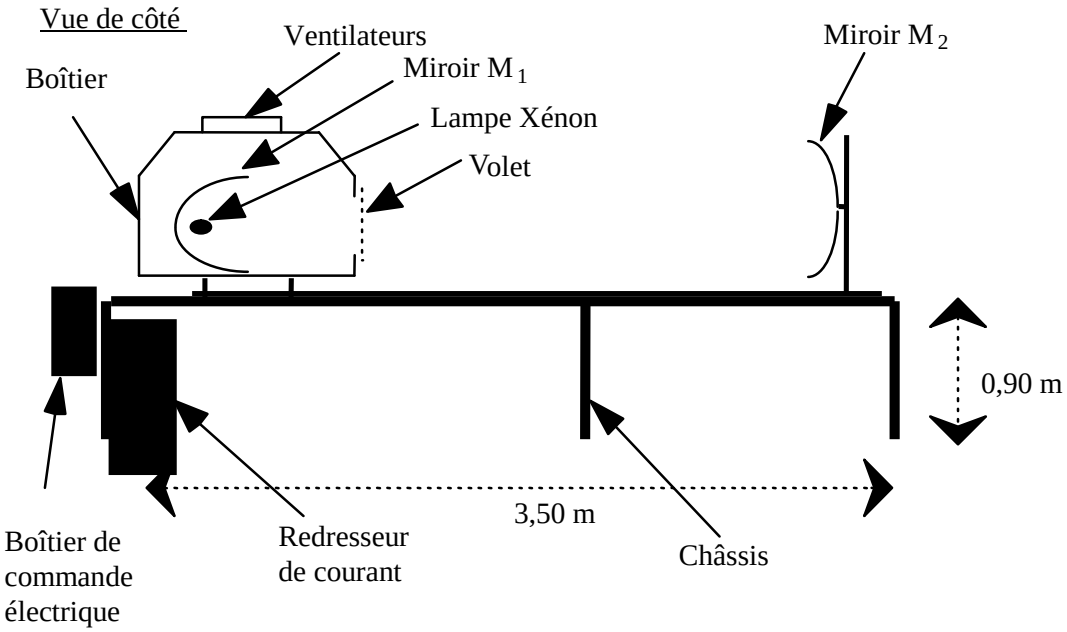


Figure II.2 Schéma du four à image (non à l'échelle)

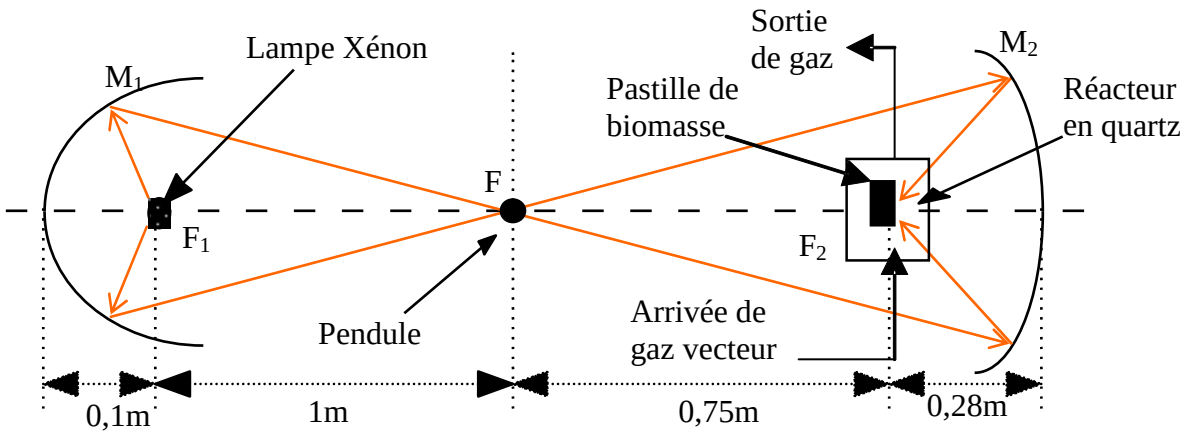


Figure II.3 Trajet des rayons lumineux au four à image (non à l'échelle)

II-II-2-Zoom sur le dispositif placé au deuxième foyer

Le dispositif permettant d'irradier les échantillons sous atmosphère inerte est représenté figure II.4. L'arrivée d'azote est divisée en deux à l'entrée du réacteur. La première entrée pénètre à la base du réacteur afin de créer un courant ascendant sous la pastille pour entraîner les produits de la réaction et la deuxième se situe au niveau de la pastille (les buses ont un diamètre interne de 0,002 m). La deuxième assure plus spécifiquement la trempe des produits. Le débit total de gaz vecteur entrant dans le réacteur est contrôlé par un débitmètre massique (Brooks Instruments, série 5850), dont l'étalonnage est précisé dans l'Annexe A3. Il est d'environ 8.10^{-5} m^3/s.

La pastille à irradier est placée dans un porte échantillon adapté qui s'encastre dans une tige fine. L'étanchéité du système est assurée par des joints circulaires en caoutchouc disposés au dessus et en dessous du réacteur et par des vis de serrage. Un filtre en papier (Glass microfibre filters, Whatman, GF/A 47 mm de diamètre) est situé en haut du réacteur afin de retenir les aérosols (gouttes) et fines de charbon et de minimiser les condensations parasites sur les tubes de connexion. Une cartouche filtrante (cylindre, longueur 0,195 m, diamètre de 0,017 m, tube en verre alternativement rempli d'une première couche de laine de verre, d'une deuxième couche de bâtonnets de zéolithes et d'une dernière couche de laine de verre, assure le piégeage des produits non retenus par le filtre (molécules plus petites) [Kohler, 2009]. Les zéolithes sont de type Siliporite (G5 P 1,6 mm). Cette cartouche est changée à chaque manipulation. Des vannes 3 voies permettent d'isoler complètement la cartouche du reste du système. Une électrovanne (DN 2F PN0-1, nº783, Burkert), connectée à la sortie de la cartouche, permet la récupération des gaz non-condensables dans un sac d'échantillonnage (Alltech, valve d'entrée manuelle, septum pour prélèvements, contenance 0,6L).

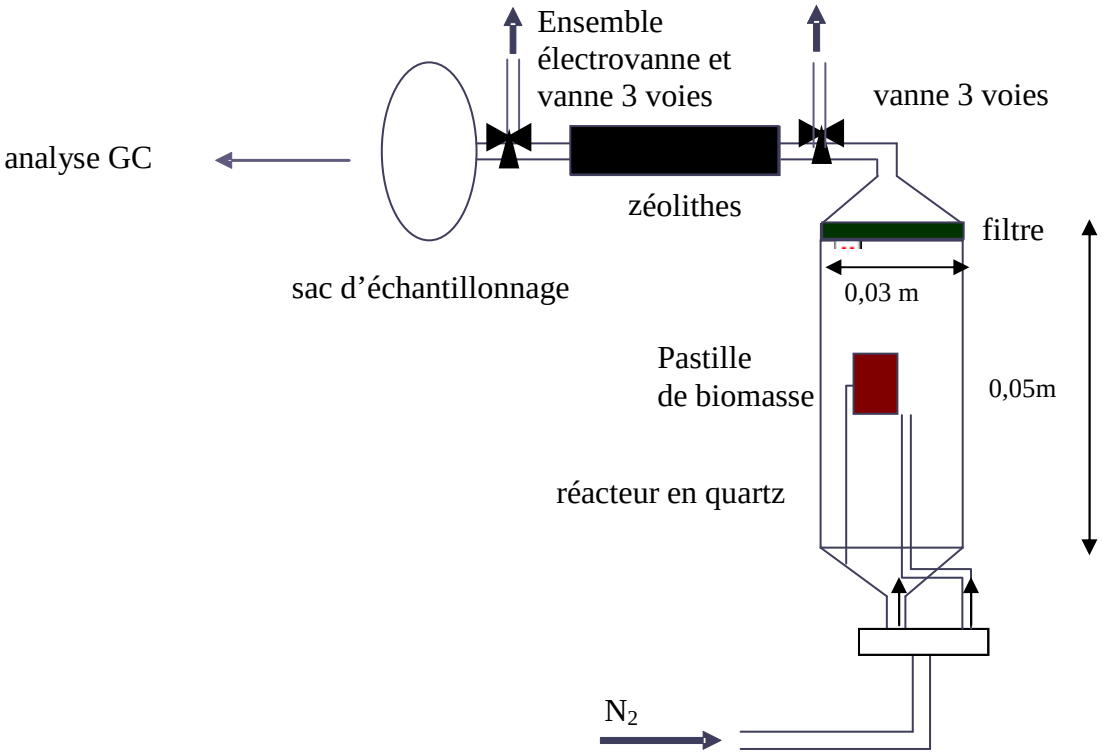


Figure II.4 Agrandissement du dispositif d'irradiation et de récupération des produits

II-II-3- Expériences et récupération des produits

II-II-3-1 Déroulement d'une expérience de pyrolyse au four à image

Les pastilles de biomasse compactées de 5 mm de diamètre (épaisseur 3 à 4 mm) sont préalablement séchées. Avant le flash, la cartouche de zéolithe est inertée pendant 20 minutes par de l'azote afin d'éliminer l'oxygène et l'eau qui pourraient avoir une incidence sur la stabilisation de sa masse puis elle est isolée de l'ensemble du dispositif à l'aide des vannes 3 voies.

Avant d'effectuer l'irradiation (le flash), plusieurs pesées sont réalisées à l'aide d'une balance de précision (Sartorius CP324S, à 0,1mg près) afin de connaître les masses de la pastille (sèche) avec le porte échantillon (les pastilles risquent de s'effriter), du réacteur avec le filtre et de la cartouche filtrante inertée. Les pesées seront toujours effectuées le plus rapidement possible pour éviter une reprise d'eau significative des systèmes.

La pastille sur le porte échantillon est ensuite placée dans le réacteur. Les vannes sont ouvertes afin de laisser passer l'azote dans le dispositif et aussitôt le flash est effectué à l'aide du pendule (voir Annexe A3). L'électrovanne se déclenche (signal transmis par les capteurs). Pendant le flash et pour une période préalablement réglée par l'utilisateur (ce qui permet la récupération de tous les gaz), les gaz sortant de la cartouche sont récoltés dans le sac d'échantillonnage. Le logiciel Testpoint permet d'avoir une valeur précise du temps de flash à la milliseconde près. Dès que le flash est terminé, la cartouche de zéolithe est isolée et les éléments, pesés avant la manipulation, le sont à nouveau.

Au moment où la pastille de biomasse réagit au flux de chaleur reçu, une « fumée » visible à l'œil nu s'en échappe. Le contenu des fumés est récupéré par :

- le filtre pour les aérosols et les fines de charbon
- la cartouche filtrante pour les composés condensables
- le sac d'échantillonnage pour les gaz

Nous appellerons « vapeurs » l'ensemble constitué par les vapeurs condensables (liquides et aérosols). Les gaz, pour leur part, sont constitués des vapeurs non condensables à température ambiante. Après réaction, l'examen des pastilles montre qu'une partie de la biomasse n'a pas réagi. En surface de celles-ci, nous pouvons observer, soit une couche brune correspondant au composé intermédiaire (ILC) [Boutin, 1999] soit une couche d'aspect extérieur noir de charbon surmontant une couche d'ILC située entre charbon et biomasse vierge.

II-II-3-2 Récupération des produits issus de la pyrolyse

Après irradiation au four à image, la récupération du charbon se fait par grattage.

Pour la cellulose, l'ILC est récupéré par la méthode décrite par Boutin [Boutin, 1999]. Il s'agit de placer l'ensemble de la pastille (biomasse n'ayant pas réagi, ILC et charbon) dans de l'eau distillée dans laquelle seul l'ILC est soluble (la cellulose ne l'est pas). Il est alors possible de le récupérer sélectivement.

La majorité des vapeurs se trouvent sur le filtre, l'autre partie dans la cartouche de zéolithe. Les vapeurs ont été quantifiées par pesée mais non identifiées.

Les gaz, dilués dans le gaz inerte sont récupérés dans le sac d'échantillonnage et analysés par chromatographie en phase gazeuse.

II-II-4- Avantages et inconvénients de l'utilisation du four à images

Le dispositif de pyrolyse rapide au four à image présente de nombreux avantages. C'est une source propre d'énergie qui permet :

- la trempe immédiate des produits grâce au flux d'azote envoyé au niveau de la pastille, nous permettant de nous affranchir des réactions de craquage qui pourraient avoir lieu à haute température.
- la possibilité de faire un bilan de matière complet, c'est à dire que toutes les masses sont déterminées et qu'aucune n'est déduite des autres par différence.
- le contrôle du flux et le contrôle du temps d'irradiation de la surface de la pastille.
- l'application du flux a un endroit bien précis de l'échantillon.

Cependant ce dispositif présente également des inconvénients :

- le flux absorbé par la pastille est généralement différent du flux incident. En effet, il faut prendre en compte la réflectivité de la pastille qui dépend du matériau, de sa couleur, de l'évolution de la réaction…
- la mesure de la température de réaction de pyrolyse est difficile (à l'étude actuellement dans l'équipe).

II-III- Méthodes d'analyse des produits de la réaction

Différentes techniques sont utilisées pour analyser les produits de la réaction. Les gaz sont analysés par chromatographie en phase gazeuse (GC). Le composé intermédiaire est étudié par chromatographie liquide haute performance (HPLC) et spectrométrie de masse (MS). Enfin, les charbons sont observés par microscopie électronique à balayage (MEB) et caractérisés par oxydation en température programmée (TPO). Ces analyses nous serviront à établir des bilans de matière et à décrire les comportements pyrolytiques des biopolymères ainsi que des bouleaux reconstitué, brut et lavé.

II-III-1- Chromatographie en phase gazeuse (GC)

Cette technique d'analyse va nous permettre d'identifier les principaux gaz présents dans le sac d'échantillonnage et de les quantifier. L'objectif est de déterminer la masse totale des gaz afin d'établir des bilans de matière et de déterminer la masse de chaque gaz afin de connaître leur proportion dans le mélange.

Pour chaque analyse, un prélèvement est effectué à travers le septum du sac à l'aide d'une seringue de 500 µl (Hamilton Gastight, type 1700 RN).

Les chromatographes utilisés sont un Varian CP3800 et un Varian CP3900. Ils sont équipés de deux types de détecteurs différents à savoir un catharomètre (TCD) et un détecteur à ionisation de flamme (FID). La colonne associée au TCD est une colonne remplie de type carbosphère (2m $\times$ 1/ 8''x2mSS) et celle associée au FID est une colonne capillaire du type CP - Poraplot U (phase stationnaire : silice, 25 $\times$ 0,53 10^{-3} m). Le signal du détecteur est ensuite envoyé vers un logiciel d'intégration (STAR) qui permet d'obtenir les chromatogrammes donnant le temps de rétention et l'aire intégrée pour chaque gaz séparé. Les conditions d'analyse et des chromatogrammes types sont fournis en Annexe A4.

II-III-1-1 TCD

Les gaz détectés par cet analyseur sont l'hydrogène, le monoxyde de carbone et le dioxyde de carbone. Il est difficile de détecter ces trois gaz avec le même ensemble « colonne / gaz vecteur ». En effet, le gaz vecteur le plus adapté est l'hélium car sa conductibilité thermique est supérieure à celle de la plupart des autres gaz. Mais les conductibilités thermiques de l'hélium et de l'hydrogène étant très proches (0,142 W/(m·K) et 0,182 W/(m·K), respectivement source Handbook), l'hélium ne peut pas être utilisé pour détecter l'hydrogène et est remplacé par l'argon (0,01772 W/(m·K)). Ainsi, deux couples « colonne / gaz vecteur » sont utilisés pour détecter et quantifier l'hydrogène, le monoxyde de carbone et le dioxyde de carbone.

II-III-1-2 FID

Ce détecteur est utilisé pour détecter les hydrocarbures légers tels que CH_4, C_2H_6, C_2H_4, C_2H_2 et les C_3. La colonne utilisée ne permet pas de séparer les alcanes des alcènes à partir des composés en C_3, ils ne sont donc pas complètement identifiés et une masse molaire

moyenne est utilisée lors de l'étalonnage. Ce type de détecteur est environ dix fois plus sensible qu'un catharomètre.

II-III-1-3 Etalonnages

Des quantités connues de mélanges étalons de gaz (Alltech) sont injectées pour identifier la nature des gaz détectés (en fonction de leur temps de rétention) et étalonner la masse du composé détecté en fonction de l'aire intégrée du pic. Les étalonnages sont refaits régulièrement avant chaque série d'analyses pour éviter une éventuelle dérive des résultats. Ils sont réalisés dans des gammes de concentrations comparables à celles des expériences. Un exemple est donné en Annexe A4.

II-III-2- Chromatographie en phase liquide haute performance (HPLC)

La chromatographie liquide haute performance est choisie pour séparer et analyser, si possible, les différentes espèces chimiques entrant dans la composition du composé intermédiaire (ILC). Le principe de cette technique est détaillé en annexe A4.

Cette analyse se déroulant en phase liquide, permet d'analyser des composés lourds. La colonne utilisée permet d'analyser des sucres. Chaque échantillon à analyser est dissout dans de l'eau distillée, filtré puis injecté.

L'appareil utilisé est un Perkin Elmer Série 200 utilisant un détecteur à indice de réfraction Série 200. La colonne utilisée est une « Waters, Sugar-Pack I Ca^{2+} » d'une longueur de 0,3m et d'un diamètre de 6,5mm. Elle est remplie de particules (10µm) de gel d'échange de cations sous la forme Ca^{2+} et maintenue à 363K dans un four (plus de détails dans l'Annexe A4).

II-III-3- Spectrométrie de masse

La spectrométrie de masse a été utilisée en complément de la chromatographie liquide haute performance. Cette technique a été réalisée en injection directe d'une solution de composé intermédiaire. Elle permet d'identifier certains produits composant l'ILC de la cellulose. L'appareil utilisé est un Applied Biosystems SCIEX API 150EX équipé d'une source du type ESI (Electro-Spray-Ionisation). Le principe de cette technique est détaillé en annexe A4.

II-III-4- MEB

La microscopie électronique à balayage nous permet de visualiser la texture microscopique des matériaux, la forme et les dimensions des phases solides, les vides laissés par ces phases, etc. Cette technique permet d'observer les différentes formes de charbons produits lors de la pyrolyse.

Les analyses par MEB de nos échantillons ont été réalisées avec un microscope JEOL 6700 F. Quelques grains de charbon sont placés sur un scotch de carbone[4]. Les échantillons sont traités par carbonage[5] (assure une meilleure qualité d'image) puis visualisés. La technique est détaillée en annexe A4.

II-III-5- TPO

Lors d'une oxydation en température programmée (TPO), l'échantillon est exposé à un flux oxydant (oxygène dilué dans un gaz inerte) sous une rampe de température contrôlée (voir schéma du bâti en annexe A3). Cet appareillage, couplé à un spectromètre de masse (quadripôle – Fisons Instruments), permet de détecter et de quantifier, différentes espèces ayant des températures et des vitesses d'oxydation différentes. Appliqué à nos besoins, il permet de déterminer la présence de carbones de natures chimiques différentes dans les charbons issus de la pyrolyse des différentes biomasses étudiées.

L'oxydation en température programmée a été réalisée sur 1,7 mg de charbon. L'échantillon est placé dans un réacteur en U en quartz (6,6 mm de diamètre interne). Le mélange gazeux oxydant (O_2 = 5 mL.min^{-1} et He = 45 mL.min^{-1}) traverse le réacteur chauffé de la température ambiante à 800°C (15°C.min^{-1}).

II-III-6- Conclusion

Toutes ces analyses permettent d'établir des bilans de matière. Dans la suite de notre travail nous exposerons et interpréterons les résultats associés aux pyrolyses de biomasses brutes et associées (Chapitres III et IV). La connaissance des bilans de chaleur, des bilans de matière et du régime associé à la pyrolyse au four à image (grands gradients de températures dans l'épaisseur des pastilles) nous permettra de déterminer un modèle cinétique adapté (Chapitre V).

[4] Morceau d'adhésif double face en carbone, une face est collée sur le porte échantillon, l'autre face collante sert à « accrocher » les quelques grains à observer.
[5] Méthode consistant à évaporer du carbone dans un vide poussé. Il se forme alors un « brouillard de carbone ». Les atomes de carbone vont se déposer sur l'échantillon.

Bibliographie du Chapitre II

Banoub J.H., Delmas M., Structural elucidation of the wheat straw lignin polymer by atmospheric pressure chemical ionization tandem mass spectrometry and matrix-assisted laser desorption/ionization time-of-flight mass spectrometry, Journal of Mass Spectrometry 38, 900-903, 2003

Bar-Gadda R., The kinetics of xylan pyrolysis, Thermochimica Acta, 42, 153-163, 1980

Bilbao R., Salvador P., Garcia M.L., Arauzo J., Solid weight loss in the thermal decomposition of cellulose and pine sawdust, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 24, 257-271, 1993

Bonne A., Pyrolyse flash de la cellulose, Master, ENSIC, LSGC-CNRS, Nancy, 2005

Boutin O., Analyse des processus primaires de dégradation thermochimique de la biomasse, thèse INPL, LSGC, Nancy, 1999

Carrier X., Lambert J.F., Kuba S., Knözinger H., Che M., Influence of ageing on MoO formation in the preparation of alumina-supported Mo catalysis, Journal of Molecular Structure, 656, 231-238, 2003

DeGroot W.F., Pan W.P., Rahman M.D., Richards G.N., First chemical events in pyrolysis of wood, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 13, 221-231, 1988

Di Blasi C., Lanzetta M., Intrinsic kinetics of isothermal xylan degradation in inert atmosphere, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 40-41, 287-303, 1997

Fisher T., Hajaligol M., Waymack B., Kellogg D., Pyrolysis behaviour and kinetics of biomass derived materials, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 62, 331-349, 2002

Goring D., Thermal softening of lignin, hemicellulose and cellulose, in 49th Annual Meeting of the Technical Section, C. Pulp and M. Paper Association, eds., 517-527, 1963

Herbinet O., Pyrolyse flash de la lignine kraft au four à image, Master, ENSIC, LSGC-CNRS, Nancy, 2003

Hesse B., Modèle de pyrolyse de biomasse, Master, ENSIC, LSGC-CNRS, Nancy, 2006

Jensen A., Dam-Johansen K., Wojtowicz M. A.,. Serio M. A, TG-FTIR study of the influence of potassium chloride on wheat straw pyrolysis, Energy & Fuels, 12, 929-938, 1998

Kohler S., Pyrolyse rapide de biomasses et de leurs constituants. Application a l'établissement de lois prévisionnelles, thèse INPL, LSGC, Nancy, 2009

Kratochvil D., Volesky B., Advances in the biosorption of heavy metals, Tibtech, 16, 291-300, 1998

Lam H.Q., Le Bigot Y., Delmas M., Avignon G., A new procedure for the destructuring of vegetable matter at atmospheric pressure by a catalyst/solvent system of formic acid/acetic acid. Applied to the pulping of triticale straw. Industrial Crops and Products 14, 139-144, 2001

Nava B., Pyrolyse flash au four à image de différents types de lignines et influence de catalyseurs ajoutés, Stage Erasmus ENSIC, LSGC-CNRS, Nancy, 2006

Negrier F., Marceau E., Che M., de Caro D., Role of ethylenediamine in the preparation of alumina-supported Ni catalysts from $[Ni(en)_2(H_2O)_2](NO_3)_2$: from solution properties to nickel particles, Comptes Rendus de Chimie, 6, 231-240, 2003

Orfao J., Antunes F., Figueiredo J., Pyrolysis kinetics of lignocellulosic materials three independent reactions model, Fuel, 78, 349-358, 1999

Ramiah M.V., Thermogravimetric and differential analysis of cellulose, hemicellulose and lignin, Journal of applied polymer science 14, 1323-1337, 1970

Schneider I.A.H., Rubio J., Smith R.W., Biosorption of metals onto plant biomass: exchange adsorption or surface precipitation? International Journal of Mineral Processing, 62, 111-120, 2001

Shafizadeh F., McGinnis G., Philpot C., Thermal degradation of xylan and related model compounds, Carbohydrate Research, 25, 23-33, 1972

Varhegyi G., Antal M., Jakab E., Szabo P., Kinetic modelling of biomass pyrolysis, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 42, 73-87, 1997

Whistler R.L., Chang P.K., Richards G.N., Alkaline degradation of periodate-oxidized xylan and dextran, Journal of American Chemical Society, 81, 4058-4060, 1959

Chapitre III Résultats pour les biopolymères isolés bruts et imprégnés

Dans ce chapitre et dans les chapitres suivants, nous nous attacherons à étudier l'influence de l'ajout de catalyseurs sur l'évolution des masses mesurées lors de la pyrolyse de pastilles de différentes biomasses et sur la composition des produits. Nous donnerons dans ce chapitre:

- Les évolutions des masses mesurées lors de la pyrolyse de pastilles de cellulose, lignine et hémicellulose brutes et imprégnées par différents catalyseurs (perte de masse, masse des gaz, masse de charbon ou masse de liquide)
- Les résultats des analyses des charbons issus des réactions (TPO, MEB)
- Les compositions des gaz
- Les bilans de matière

Les bilans de matière peuvent être définis de plusieurs manières différentes. Ceux présentés dans ce chapitre et dans le chapitre suivant sont définis comme étant le rapport de la somme des masses expérimentales de liquide et de gaz produites par la perte de masse expérimentale (bilan 1 de l'annexe A6). Ils sont exprimés en pourcentage. Les bilans de matière associés à chaque manipulation complète (mesure de la perte de masse, des masses de liquide, de charbon et de gaz produits) sont fournis dans l'annexe A6.

Par définition un catalyseur est une substance qui augmente ou ralentit la vitesse d'une réaction chimique, en participant à la réaction sans faire partie ni des réactifs ni des produits dans l'équation, il est régénéré à la fin de la réaction. En plus de modifier la vitesse de réaction, un catalyseur peut agir sur la sélectivité c'est à dire favoriser la production d'un ou de plusieurs produits. Nous aurons alors deux critères d'étude et de comparaison de l'influence des catalyseurs : les vitesses et les quantités de produits.

La présentation des expériences de pyrolyse combine les résultats expérimentaux et l'ajout d'une première approche de généralisation sous forme d'une loi linéaire. Cette approche simple a déjà été utilisée par Kohler [Kohler, 2009] et Boutin [Boutin et al, 1999, 2002, Lédé et al, 2002]. Il n'est pas possible de quantifier les gaz et les liquides pour les petits temps de flash (manque de précision des appareils de mesure).

Les résultats de pyrolyse énoncés pour la lignine pure sont ceux de Kohler [Kohler, 2009]. Des expériences aux petits temps de flash (0 à 2s) ont été réalisées dans ce travail. Les résultats utilisés pour le xylane pur sont ceux de Kohler pour les grands temps de flash. Les valeurs utilisées pour les graphiques ainsi que les bilans massiques de toutes les expériences qui suivent sont donnés dans l'Annexe A6. Certaines figures présentées dans ce chapitre nécessitent un changement d'échelle (difficulté de lecture). Les légendes de ces figures seront marquées du signe #. Les figures agrandies seront donnés dans l'Annexe A7.

Rappel : Les deux modes d'association de catalyseurs, le mélange et l'imprégnation, sont réalisés de manière à ce que le pourcentage de cations métalliques rapporté à la masse totale d'échantillon (masse de catalyseur + masse biomasse vierge) soit de 1% ou 15% (voir Chapitre II). Les échantillons sont nommés « échantillon x% méthode d'ajout», par exemple :

- un échantillon de cellulose imprégnée par du chlorure de potassium pour 1% en cation, sera appelé « cellulose + KCl 1% imp»
- un échantillon de cellulose mélangée à du chlorure de potassium pour 1% en cation, sera appelé « cellulose + KCl 1% mel»

III-I- Résultats pour la cellulose brute et imprégnée

III-I-1- Essais préliminaires

Des essais préliminaires ont été menés pour déterminer l'influence du mode d'association. Trois catalyseurs ont été choisis: KCl, $NiCl_2$, $MgCl_2$. Ces catalyseurs ont été ajoutés à la cellulose par mélange mécanique puis l'ensemble cellulose/catalyseur a été pyrolysé.

Ces expériences mettent en avant l'effet extrêmement faible de l'ajout de ces catalyseurs avec ce type d'association. Il n'y a pas d'influence des catalyseurs sur la perte de masse totale. Les autres critères de comparaison (masse de liquides formés, masse de charbon, masse de gaz formés et composition des gaz) montrent une légère influence des catalyseurs. La présence de catalyseur diminue légèrement la production de liquides et augmente la formation de charbon. Les résultats concernant le gaz sont très dispersés et il est difficile d'en tirer une conclusion. Ces résultats se trouvent en Annexe 5.

Bien que ces premières expériences soient encourageantes, les différences entre la cellulose brute et la cellulose associée aux sels ne sont pas très marquées. Ceci vient sans doute du manque d'intimité dans l'association cellulose/catalyseur. Celle-ci devrait être améliorée par une imprégnation de la cellulose par une solution de catalyseur. C'est pourquoi l'imprégnation a été choisie.

III-I-2- Evolution des différentes masses

Les bilans de matière bouclent entre 80 et 107% pour la cellulose brute. Ils sont un peu moins bons pour les celluloses imprégnées (globalement à partir de 67% et jusqu'à 106%). On note surtout une difficulté à boucler les bilans pour la cellulose imprégnée par KCl (6 points entre 35 et 51%). Il faut toutefois se méfier des bilans de matière car un mauvais bilan de matière n'indique pas forcément de mauvais points. Par exemple, pour le cas de la cellulose imprégnée par KCl, nous avons quand même pris en compte les points correspondant à de mauvais bilans de matière car ces points s'inscrivaient bien dans la description amorcée par les autres points. Il ne faut pas oublier que les masses mesurées ici sont très faibles et que donc une erreur de quelques milligrammes sur une masse a une répercussion colossale sur le bilan de matière associé.

III-I-2-1 Perte de masse

La figure III.1 représente l'évolution de la perte de masse des échantillons de cellulose brute et imprégnée par KCl 1%, KCl 15%, $MgCl_2$, $NiCl_2$ 1%, $NiCl_2$ 15%, $ZnCl_2$ 1% et H_2PtCl_6 1%, en fonction du temps de flash.

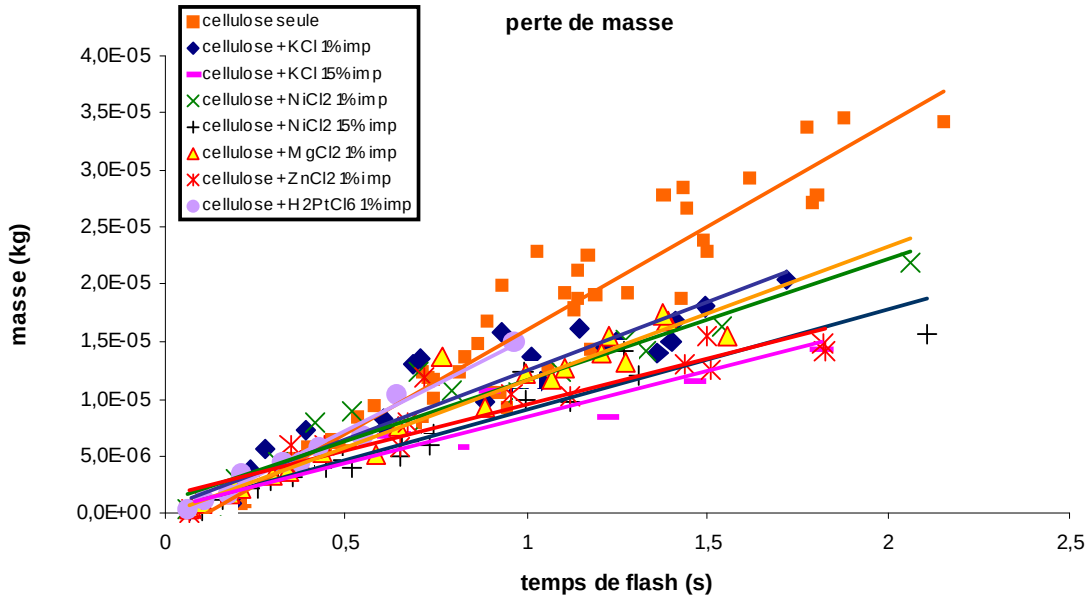


Figure III.1 Evolution de la perte de masse des échantillons de cellulose brute et imprégnée par différents catalyseurs (kg) en fonction du temps de flash (s) #

L'ajout de catalyseur, quelque soit sa nature, influence le critère d'étude « perte de masse » à deux niveaux:

- La perte de masse (quantité de matière) est moins importante lorsque la cellulose a été préalablement imprégnée par un catalyseur
- L'ajout d'un catalyseur a pour effet de diminuer de façon systématique la vitesse de perte de masse.

III-I-2-2 Masse organique ayant réagi

Pour ces échantillons, dont la fraction d'inorganiques ajoutés varie de 1 à 15%, il peut paraître inadapté de comparer des pertes de masses. En effet la perte de masse ne prend pas en compte la fraction de minéraux ajoutés. La masse organique de cellulose ayant réagit à l'irradiation (Fig IV.2) a été déterminée selon la formule établie par Baumlin *et al* [Baumlin *et al*, 2006] :

Masse organique ayant réagi = (perte de masse apparente[1] + masse de résidu[2])*(1-fraction de minéraux introduits[3]).

Cette masse organique est représentée figure III.2. Le tableau III.1 complète ces résultats en donnant les vitesses de la masse organique ayant réagi et les temps de début de

[1] Perte de masse apparente donnée Figure III.1
[2] Charbon et inorganiques
[3] La fraction de minéraux est calculée sur la masse du sel (cation+ anion)

réaction associés ainsi que le coefficient de régression linéaire associé à la loi. Le temps de début de réaction est obtenu par extrapolation, il correspond à l'intersection de l'axe des abscisses et de la droite représentant la loi.

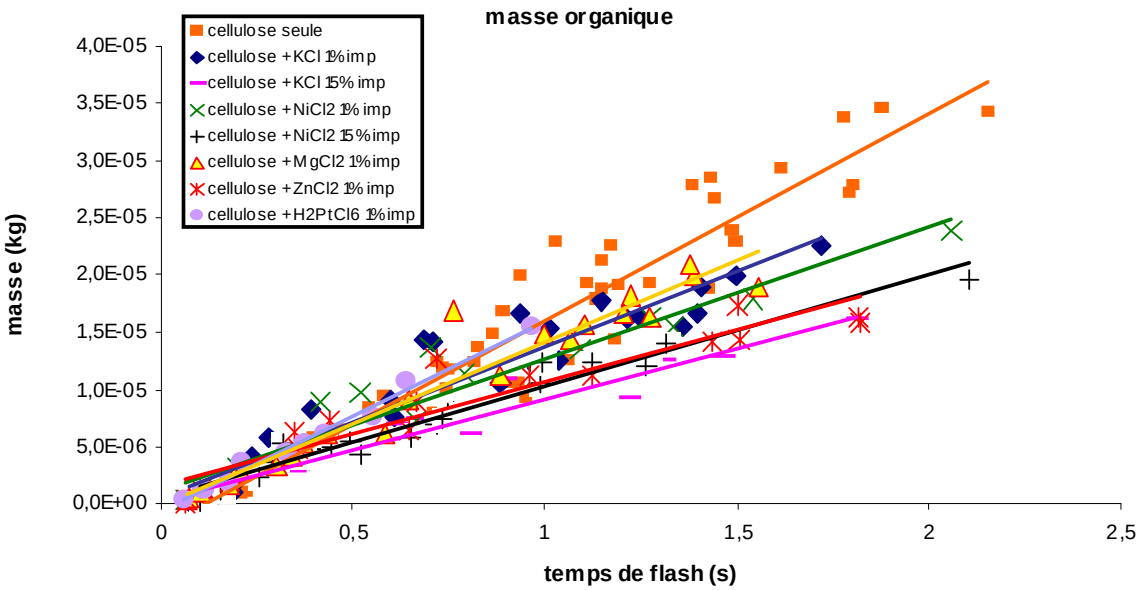


Figure III.2 Evolution de la masse organique des échantillons de cellulose brute et imprégnée par différents catalyseurs ayant réagi au flash (kg) en fonction du temps de flash (s) #

Tableau III.1 Vitesses ($kg.s^{-1}$), temps de début de réaction t_0 (s) et coefficient de régression linéaire R^2 associés à la perte de masse organique des celluloses brutes et imprégnées

Biomasse	***Vitesse***	t_0	R^2
Cellulose brute	1,81E-05	0,122	0,95
C* + KCl 1% imp	1,32E-05	-0,037	0,91
C + KCl 15% imp	8,93E-06	-0,027	0,95
C + $MgCl_2$ 1% imp	1,42E-05	0,017	0,95
C + $NiCl_2$ 1% imp	1,14E-05	-0,101	0,93
C + $NiCl_2$ 15% imp	9,74E-06	-0,042	0,96
C + $ZnCl_2$ 1% imp	9,00E-06	-0,176	0,90
C + H_2PtCl_6 1% imp	1,68E-05	0,045	0,99

*C = cellulose

Globalement, les observations tirées de la figure III.1 sont toujours valables, l'ajout de catalyseurs par imprégnation de la cellulose a pour effet de diminuer les vitesses apparentes de disparation de la masse organique. Les résultats obtenus pour la cellulose brute sont en accord avec ceux obtenus par Boutin [Boutin, 1999, 2002] sur le même appareillage et dans des conditions similaires.

Lorsque le pourcentage de catalyseur augmente (2 ajouts de 15% pour $NiCl_2$ et KCl), l'effet augmente sensiblement mais pas de manière spectaculaire. C'est-à-dire que les résultats des expériences menées pour 1% et 15% sont très proche et donc l'hypothèse qu'il existerait

un optimum au-delà duquel la quantité de catalyseur ajoutée n'aurait plus d'influence se confirme [Demirbas *et al*, 2001, 2002 ; Encinar *et al*, 1997 ; Klampfl *et al*, 2006].

Les temps de début de réaction sont parfois négatifs, ceci peut être dû à un séchage incomplet des pastilles [Le Dirach, 2008 ; Nava, 2006] ou bien qu'une représentation par une droite est incorrecte. Dans la suite de notre étude, les temps de début de réaction seront donnés de manière indicative, ils ne seront pas commentés compte tenu de leurs imprécisions. Toutefois, les zooms aux petits temps de flash fournis dans l'Annexe 7 permettent de confirmer l'hypothèse de Boutin [Boutin, 1999] selon laquelle un régime transitoire existe. Il correspond selon Boutin à la formation de la couche de composé intermédiaire.

III-I-2-3 Masse de liquide

La figure III.3 donne la variation de la production de liquide en fonction du temps de flash. Le tableau III.2 traduit les données significatives de ces évolutions.

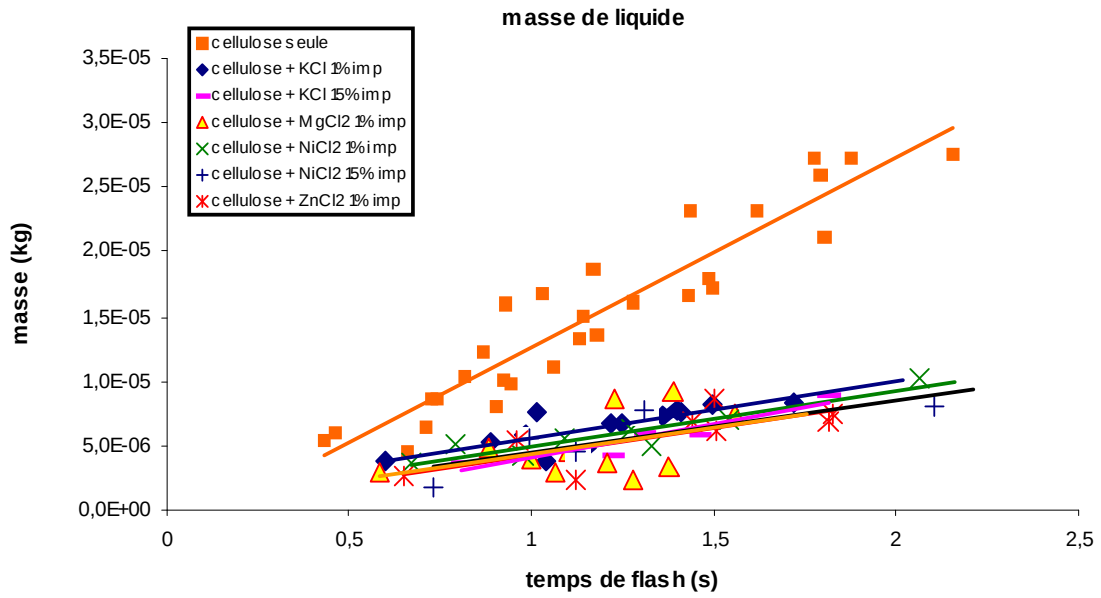


Figure III.3 Evolution de la masse de liquide produite à partir des échantillons de cellulose brute et imprégnée par différents catalyseurs (kg), en fonction du temps de flash (s) #

Tableau III.2 Vitesses ($kg.s^{-1}$), temps de début de réaction t_0 (s) et coefficient de régression linéaire R^2 associés à la production de liquide des celluloses brutes et imprégnées.

Biomasse	***Vitesse***	***t_0***	***R^2***
Cellulose brute	1,47E-05	0,147	0,89
C* + KCl 1% imp	4,38E-06	-0,138	0,66
C + KCl 15% imp	5,23E-06	-0,222	0,86
C + $NiCl_2$ 1% imp	4,33E-06	-0,141	0,87
C + $NiCl_2$ 15% imp	4,05E-06	-0,108	0,68
C + $ZnCl_2$ 1% imp	4,27E-06	-0,006	0,60
C + $MgCl_2$ 1% imp	4,12E-06	-0,042	0,21

* C = cellulose

La figure III.3 montre que l'ajout de catalyseur a pour effet de diminuer la quantité de liquide produite. Les vitesses de formation du liquide sont toutes du même ordre de grandeur (tableau III.2). Elles sont au moins trois fois plus faibles que celle correspondant à la pyrolyse de la cellulose brute. L'ajout de grande quantité de catalyseur n'a pas d'influence de la quantité de liquide formé.

III-I-2-4 Masse de résidu solide

L'évolution de la masse de résidu solide produite par des échantillons irradiés de cellulose brute et imprégnée par différents catalyseurs en fonction du temps de flash est donnée figure III.4.

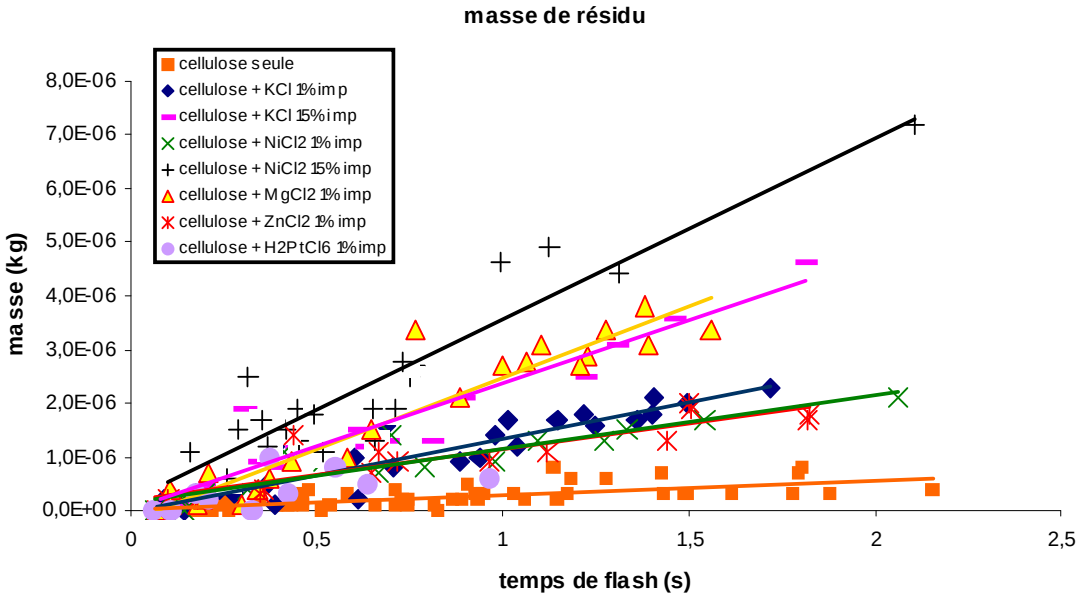


Figure III.4 Evolution de la masse de résidu solide produite à partir de cellulose brute et imprégnée par différents catalyseurs (kg), en fonction du temps de flash (s) #

La pyrolyse de la cellulose ne donne pas de résidu solide (charbon) pour les plus petits temps de flash (inférieurs à 200 ms) en revanche il s'en forme, mais très peu, pour des temps de flash plus importants. Mais le charbon « apparent » sur la pastille est à peine détectable (au plus 0,6 mg) et comme les pastilles sont noircies, il se peut qu'il corresponde tout simplement non pas à du charbon formé par la pyrolyse mais à l'accumulation des grains de charbon introduits initialement à la cellulose pour la noircir. Le fait que la quantité de charbon n'évolue que très peu en fonction du temps de flash renforce cette hypothèse. Ce point sera vérifié à l'aide d'oxydation des résidus solides en température programmée (TPO).

L'étude de la figure III.4 montre que l'ajout de catalyseur entraine une augmentation très significative de la masse de résidu solide issu de la pyrolyse. Un ajout de 1% de $MgCl_2$ entraine une multiplication par 4 de la production de résidu solide.

III-I-2-5 Masse de charbon réel

La masse de résidu solide formé ne correspond pas la masse de charbon réel produit par la pyrolyse. En effet, les échantillons contiennent des minéraux qui vont s'accumuler dans le résidu solide, leur importance n'est pas significative lorsque l'ajout n'est que de 1%, elle pourrait l'être en revanche pour un ajout de 15%. Nous avons choisi de présenter les résultats en retirant cette fraction d'inorganiques. Le calcul du charbon réel produit se fait de la manière suivante [Baumlin *et al*, 2006]:

Masse de charbon réel = masse de résidu solide formé – (fraction de minéraux introduits*(perte de masse + masse de résidu formé)).

La figure III.5 représente la production de charbon en fonction du temps de flash. Les vitesses de production de charbon et les temps de début de réaction ont été déterminés (Tableau III.3).

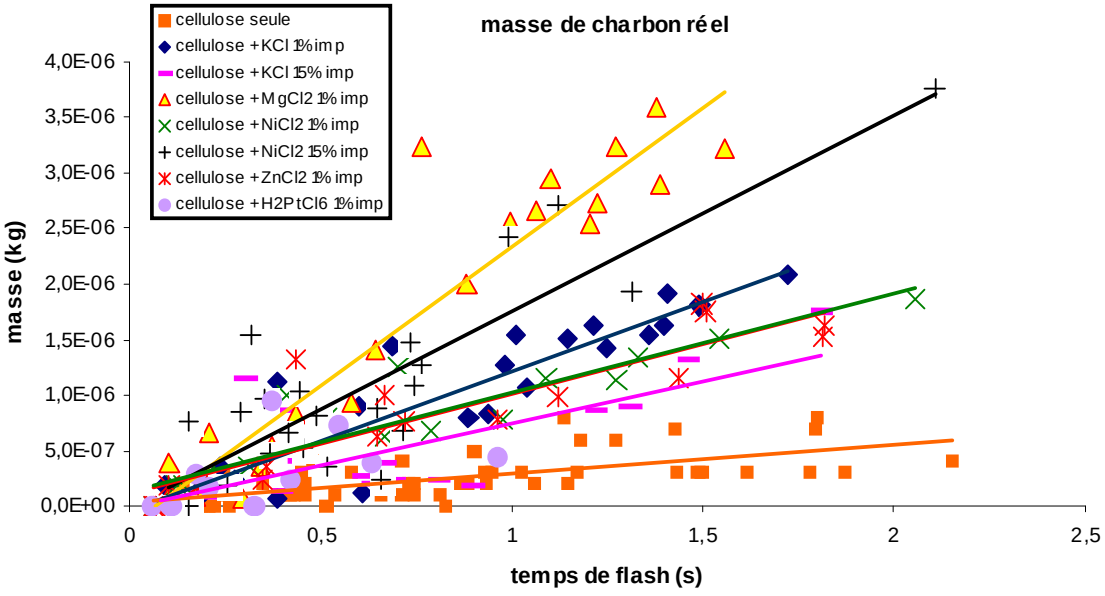


Figure III.5 Evolution de la masse de charbon réel produit à partir des échantillons de cellulose brute et imprégnée par différents catalyseurs (kg), en fonction du temps de flash (s)

Tableau III.3 Vitesses ($kg.s^{-1}$), temps de début de réaction t_0 (s) et coefficient de régression linéaire R^2 associés à la production de charbon réel des celluloses brutes et imprégnées.

Biomasse	***Vitesse***	t_0	R^2
Cellulose brute	2,62E-07	0,105	0,46
C + KCl 1% imp	1,25E-06	0,037	0,85
C + KCl 15% imp	7,57E-07	0,005	0,57
C + $NiCl_2$ 1% imp	8,82E-07	-0,153	0,84
C + $NiCl_2$ 15% imp	1,77E-06	0,008	0,75
C + $ZnCl_2$ 1% imp	9,02E-07	-0,129	0,80
C + $MgCl_2$ 1% imp	2,50E-06	0,068	0,90
C + H_2PtCl_6 1% imp	5,67E-07	-0,180	0,24

La production de charbon est plus importante lorsqu'un catalyseur est préalablement imprégné sur la cellulose. L'influence la plus importante est observée pour l'imprégnation de $MgCl_2$: lorsque 1% est ajouté, la vitesse de production du charbon est multipliée par dix!

La teneur en catalyseur semble avoir une incidence sur la masse de charbon formé. Le fait d'ajouter plus de KCl a pour effet de diminuer la quantité de charbon produite alors que pour $NiCl_2$, les expériences montrent le contraire. Ce dernier résultat semble cohérent car $NiCl_2$ est un catalyseur qui a tendance à favoriser la formation de coke lorsque le nickel n'est pas en forte interaction avec le support [Courson *et al*, 2000, 2002].

III-I-2-6 Masse de gaz

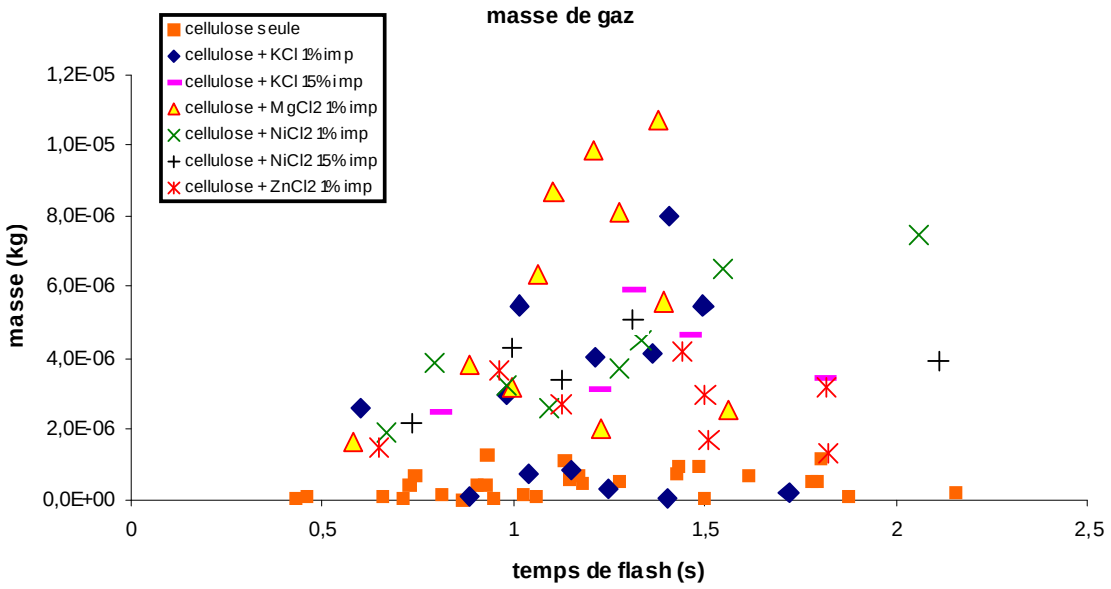


Figure III.6 Evolution de la masse de gaz produite à partir des échantillons de cellulose brute et imprégnée par différents catalyseurs (kg), en fonction du temps de flash (s)

La figure III.6 donne l'évolution des masses de gaz produites en fonction du temps de flash. Ces masses de gaz sont assez dispersées. Dans ce cas, il semble difficile d'assimiler cette évolution à une loi linéaire. Toutefois, en comparant l'ensemble des points, la tendance générale semble être à l'augmentation de la production de gaz lors de l'ajout de catalyseur et pour des temps de flash croissants.

III-I-3- Evolution des « compositions et natures » des produits

III-I-3-1 Compositions des gaz

Les fractions volumiques des gaz sont calculées par rapport à la masse totale des gaz. L'évolution des fractions volumiques des gaz semble indépendante du temps de flash (voir Annexe A9) à une exceptions près : les hydrocarbures hors méthane et méthane seul dans le cas de l'imprégnation de $MgCl_2$. De plus, une composition des gaz indépendante du temps de flash, montre qu'il n'y a pas de réactions de craquage des vapeurs lors de nos expériences. Les résultats sont présentés sous forme de moyennes (Tableau III.4). L'annexe A9 donne des exemples de l'évolution de la composition des gaz. Ces moyennes sont définies à plus au mois 0,04 près pour H_2, CO et CO_2 (c'est-à-dire pour les analyses faites avec le TCD) et à plus ou moins 0,02 pour les hydrocarbures légers (analyses effectuées au FID, plus sensible e plus précis). Cette estimation des erreurs est donnée par rapport à la répartition des points extrêmes autour de la moyenne. Nous garderons cette estimation pour les chapitres III et IV.

Tableau III.4 Fractions volumiques moyennes des gaz issus de la pyrolyse de cellulose brute et imprégnée par des catalyseurs

fraction volumique	Cellulose brute	C + KCl 1% imp	C + KCl 15% imp	C + $ZnCl_2$ 1% imp	C+ $MgCl_2$ 1% imp	C + $NiCl_2$ 1% imp	C + $NiCl_2$ 15% imp
CH_4	0,04	0,04	0,01 à 0,07	0,03	0,01 à 0,07	0,04	0,01[4]
HC hors CH_4	0,02	0,00[4]	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
H_2	0,15	0,39	0,40	0,58	0,36	0,62	0,42
CO	0,79	0,47	0,46	0,32	0,48	0,29	0,56
CO_2	0,00	0,10	0,10	0,07	0,10	0,05	0,01

La pyrolyse de la cellulose pure forme majoritairement du monoxyde de carbone et de l'hydrogène avec très peu d'hydrocarbures légers. Ces résultats sont en accord avec ceux avancés par Boutin [Boutin, 1999]. La présence de catalyseur induit la formation de CO_2 alors qu'elle était inexistante pour la pyrolyse de la cellulose pure. La fraction d'hydrogène

[4] Dans tous les cas ou la valeur de la moyenne est inférieure à l'erreur, nous considérerons que la borne supérieure est indiquée par la valeur de l'erreur annoncée et que la borne inférieure est 0.
Exemples :

- Dans le cas de C + $NiCl_2$ 15% imp, on considérera que la fraction volumique de CH_4 est comprise entre 0 et 0,03 (0,01+ l'erreur).
- Dans le cas de C + KCl 1% imp, on considérera que la fraction volumique de HC hors CH_4 est comprise entre 0 et l'erreur c'est à dire 0,02.

augmente alors que celle de CO diminue fortement. Ceci montre que la présence de catalyseur engendre des processus de décomposition différents de ceux qui régissent la pyrolyse de la cellulose pure. L'ajout de KCl à hauteur de 15% donne les mêmes résultats pour les fractions volumiques gazeuses que l'ajout à 1%, ce qui n'est plus le cas pour le chlorure de nickel, une augmentation de la fraction de monoxyde de carbone et une diminution de celles de méthane et d'hydrogène sont constatées.

III-I-3-2 Natures des charbons

Aucune analyse des charbons (CHON ou minéraux) n'a pu être réalisée, car la pyrolyse en produit trop peu.

III-3-2-1 Expériences d'oxydation en température programmée (TPO)

Rappel

Lors d'une oxydation en température programmée, l'échantillon est exposé à un flux gazeux contenant de l'oxygène (O_2), dilué dans un gaz inerte, tout en augmentant progressivement la température (du gaz). Cette technique permet de détecter la présence des différentes espèces oxydables (comme par exemple différentes formes de carbone) ayant des températures et des vitesses d'oxydation différentes.

La quantité de dépôt carboné[5] qui s'oxyde peut être déduite de la quantification du CO_2 formé, par spectrométrie de masse. A l'aide du spectromètre de masse, les quantifications de dégagements d'autres molécules formées telles que CO, H_2O ainsi que la consommation d'O_2 peuvent être suivies.

La quantification des produits gazeux formés permet de déterminer non seulement la quantité de dépôt carboné mais aussi sa nature chimique.

Objectif

Le but de ces mesures n'est pas la quantification du carbone. La TPO a été utilisée pour caractériser le charbon issu de la pyrolyse de la cellulose imprégnée. Les pastilles de cellulose étant préalablement noircies avec du noir de carbone avant d'être pyrolysées, il est possible que ce charbon ne soit pas du charbon produit par pyrolyse mais un charbon issu d'une accumulation du noir de carbone utilisé pour noircir les pastilles. D'autant que Boutin [Boutin, 1999], lors d'expériences similaires avec de la cellulose brute noircie (pyrolyse à haut flux), n'obtenait pas de charbon. En étudiant les profils des formations du CO_2, il est possible de répondre à la question de la nature du charbon gratté à la surface de la pastille.

Résultats

La Figure III.7 donne les profils de TPO du noir de carbone (utilisé pour noircir les pastilles avant pyrolyse) et des charbons de cellulose imprégnée. Les chiffres ajoutés en couleur sur le graphique correspondent aux températures des maxima de chaque pic.

[5] Dans notre cas il s'agit du résidu solide

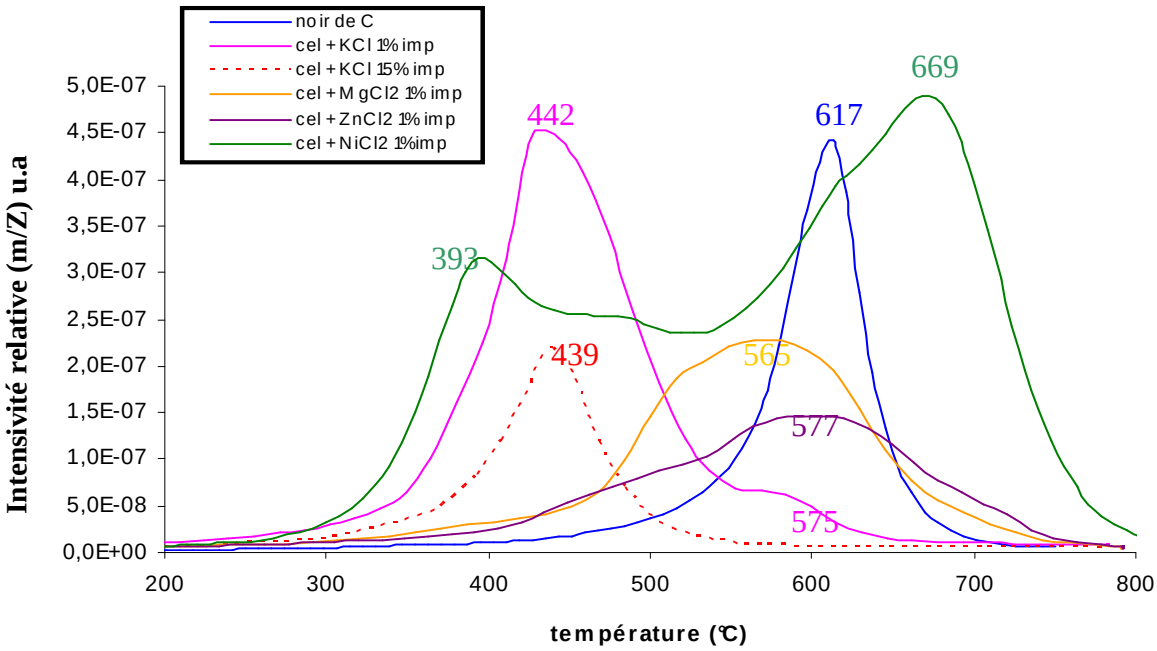


Figure III.7 Suivi de la formation de CO_2 en fonction de la température lors de la TPO du noir de carbone et de charbons de celluloses imprégnées

La quantité de charbon produite par la pyrolyse de cellulose brute est très faible et n'augmente quasiment pas. Il n'a pas été possible d'accumuler assez de charbon pour l'étudier en TPO. Ce charbon est pulvérulent. Il est difficile à récupérer car les particules sont très fines et se repoussent entre elles, ce qui empêche une récupération en masse.

Le profil de TPO du noir de carbone utilisé pour noircir la cellulose présente un seul pic dont le maximum se situe vers 617°C. Un pic principal est observé vers 442°C et un épaulement vers 575°C pour l'échantillon de cellulose + KCl imprégné à 1%. Cet échantillon contient donc au moins deux types de charbon, le premier pic d'oxydation correspondant à une structure moins stable. Les proportions de chacun de ces types de charbon sont de respectivement 89% et 11% [6]. La nature du charbon à la surface des pastilles de cellulose associée à KCl est différente de celle du noir introduit préalablement puisque les températures d'oxydation sont différentes. Lorsque la teneur en KCl augmente (15%), un seul pic est obtenu (439°C), correspondant au même type de carbone que celui du pic principal dans le cas de l'imprégnation à 1%. Le profil de TPO obtenu pour le charbon de cellulose imprégnée par $ZnCl_2$ présente un palier à partir de 577°C. Le maximum du pic correspondant à l'échantillon de charbon de cellulose imprégnée par $MgCl_2$ est obtenu vers 565°C, ces températures sont très proches de celle de l'épaulement observé dans le cas de la cellulose imprégné par KCl à 1%. L'intensité relative de ce profil étant moins importante que celle du profil associé à 1% de KCl, il se peut qu'une autre structure correspondant à l'épaulement soit présente mais non visible. Enfin les résultats de TPO sont très différents pour la cellulose imprégnée par $NiCl_2$. Deux pics sont observés, un premier à 393°C et un deuxième à 669°C.

Ces résultats permettent premièrement d'affirmer que du charbon est bien formé lors de la pyrolyse de cellulose imprégnée par KCl, $ZnCl_2$, $MgCl_2$ et $NiCl_2$. Deuxièmement, les résultats de TPO présentant des différences significatives, il semble que les structures des

[6] Ces chiffres sont obtenus en calculant l'aire des deux pics. On considère alors la somme de ces aires comme étant 100% et on peut déduire la contribution relative de chaque type de charbon.

charbons issus de la pyrolyse de celluloses imprégnés dépendent de la nature du catalyseur ajouté. Ainsi, le charbon issu de la pyrolyse de la cellulose imprégné par $NiCl_2$ semble être différent des autres. Les natures des charbons issus de la pyrolyse de cellulose imprégnée par $MgCl_2$, $ZnCl_2$ et KCl ($2^{ème}$ type) sont à rapprocher.

Remarque : Toutes ces observations sont basées sur le fait que si le char avait emprisonné du CO_2, cette quantité serait complètement négligeable par rapport à la quantité obtenue par oxydation du carbone. Pour s'affranchir de ce problème nous aurions dû faire passer un gaz inerte sur notre charbon pour estimer un éventuel relargage de produits fixés au charbon lors de la pyrolyse.

Afin d'essayer d'associer les différentes températures aux formes de carbone et à leur morphologie, les échantillons ont été visualisés par microscopie électronique à balayage.

III-I-3-2-2 Observations en microscopie électronique à balayage (MEB)

Les échantillons contenant des sels ont été recouverts d'une fine pellicule de carbone conductrice pour minimiser l'effet de charge responsable d'une mauvaise qualité d'image.

Tout d'abord la structure de noir de carbone utilisé pour noircir les pastilles de cellulose, a été étudiée. Ce noir de carbone se présente sous forme de plaques (Figure III.8).

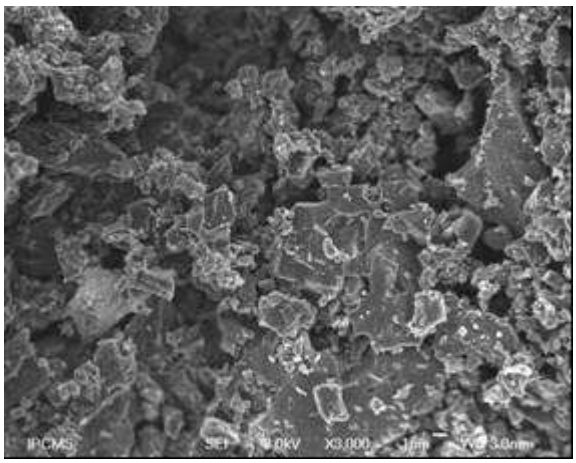


Figure III.8 Micrographe MEB du Noir de carbone

Le charbon issu de la pyrolyse de cellulose imprégnée par 1% de KCl possède une morphologie différente du noir de carbone. Deux structures semblant croître sur de grandes plaques sont observées. Il s'agit de tubes et de structures creuses plus grosses repliées sur elles même aux extrémités (voir Fig III.9a, b, c ; c est un agrandissement de b). Ces mêmes structures sont observées pour le charbon issu de la pyrolyse de cellulose imprégnée avec 15% de KCl (Figure III.9 d). Ainsi, elles pourraient correspondre à la morphologie détectée vers 440°C en TPO.

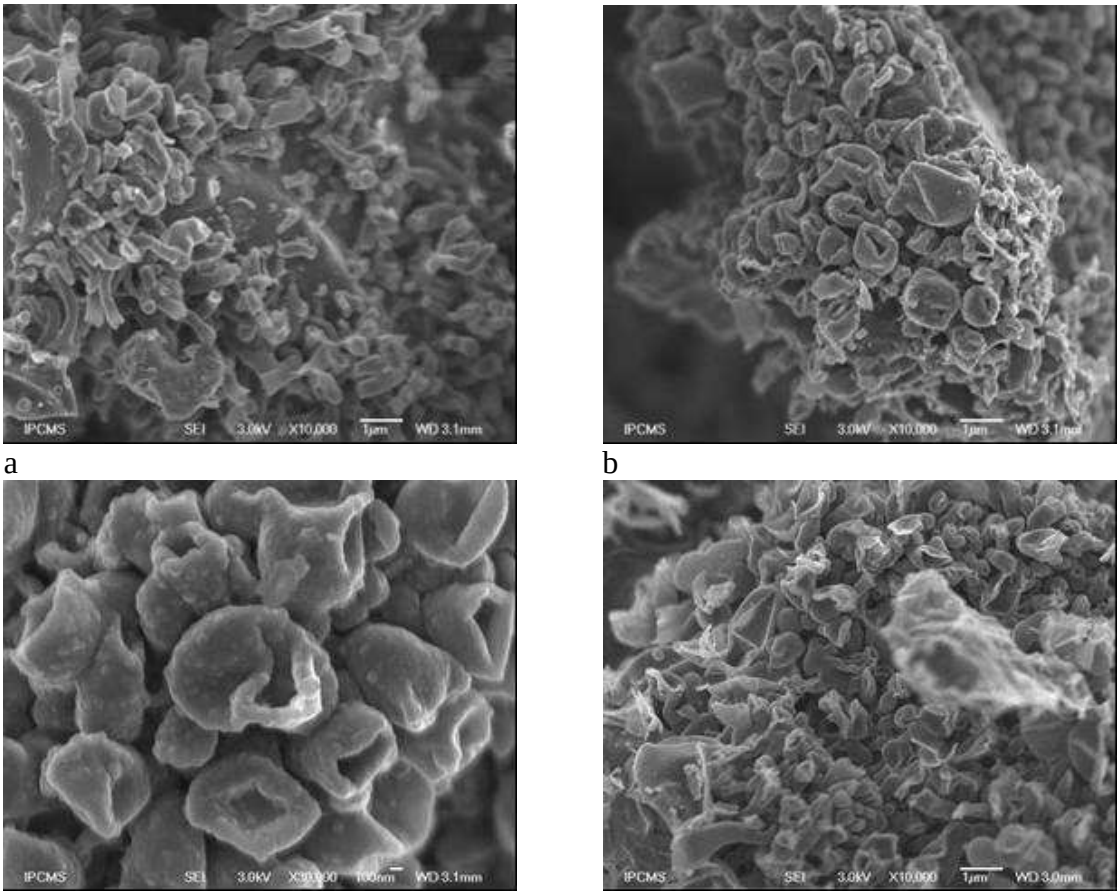
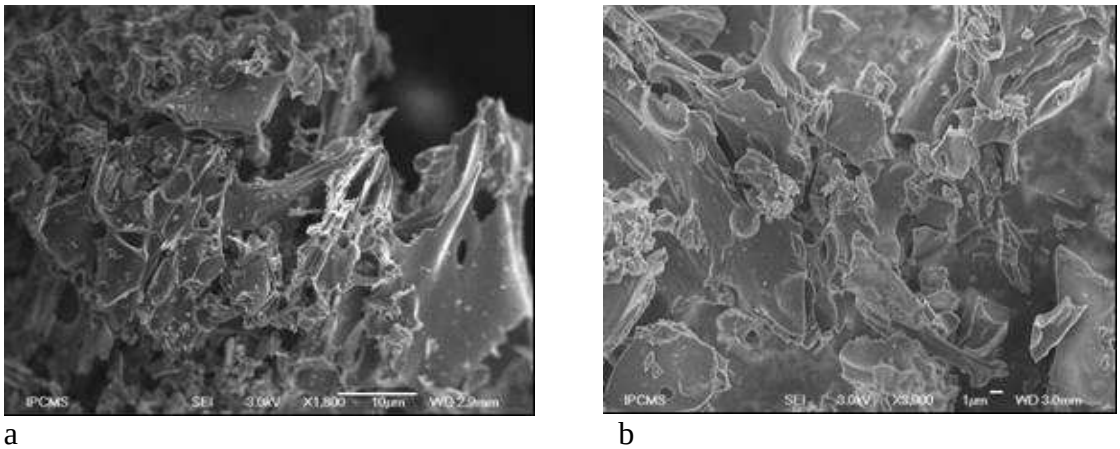
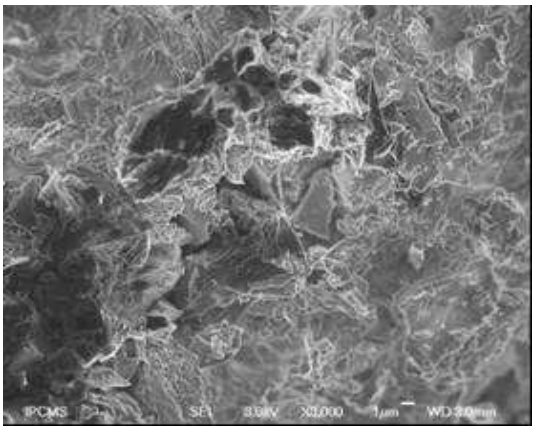
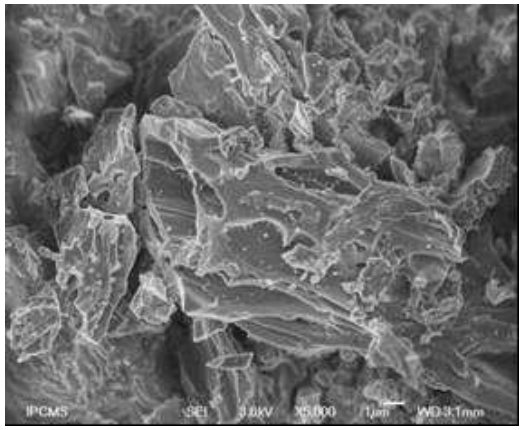


Figure III.9 Micrographes MEB du charbon issu de la pyrolyse de la cellulose imprégnée par 1% de KCl (a, b et c) et par 15% de KCl (d)

Les charbons issus de la pyrolyse de $MgCl_2$ et $ZnCl_2$ montrent des morphologies similaires au MEB. Ils présentent des structures très poreuses et très éclatées (Figure III.10a, b, c et d). La structure observée pourrait résulter du fait que $MgCl_2$ et $ZnCl_2$ sont deux acides de Lewis utilisés dans les processus d'activation pour former des charbons actifs (très poreux) dans des conditions douces (400-800°C) [Ahmadpour *et al*, 1996 ; Yang *et al*, 2006 ; Lua *et al*, 2005]. Cette morphologie pourrait alors être associée à un type de carbone dont l'oxydation serait visible vers 570°C en TPO.

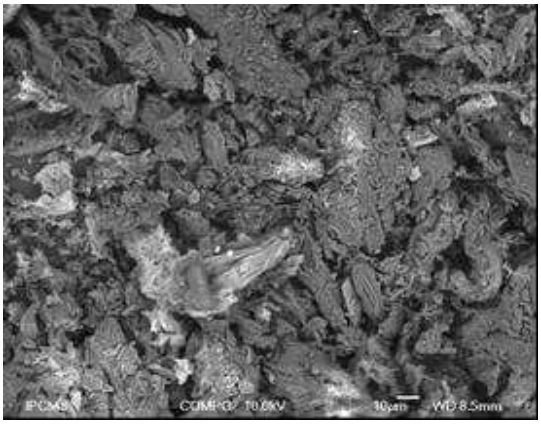
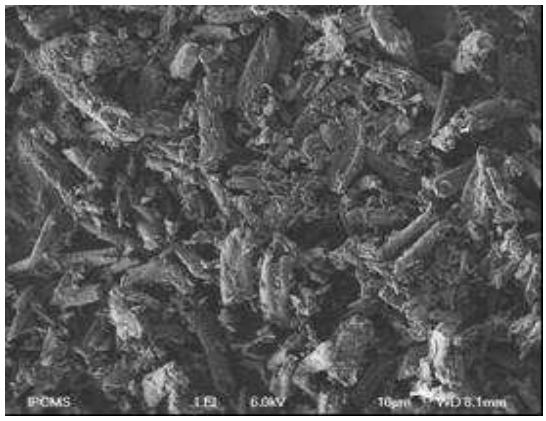


c d

Figure III.10 Micrographes MEB du charbon issu de la pyrolyse de la cellulose imprégnée par 1% de $ZnCl_2$ (a, b) et par 1% de $MgCl_2$ (c, d)

Les clichés de charbon issu de la pyrolyse de la cellulose imprégnée par 1% de $NiCl_2$ sont différents (Figure III.11a). La structure de ce charbon semble moins poreuse. Elle ressemble à celle des fibres de la cellulose seule (Figure III.11b). Les fibres de cellulose imprégnées par 1% de $NiCl_2$ semblent garder leurs formes initiales à l'issu de la pyrolyse. Le grossissement des micrographes qui suivent sont plus faibles que ceux utilisés pour les autres clichés. Ce réglage est moins fin car nous n'avons pas observé de nanostructures. Les clichés précédents montraient clairement des surfaces issues d'une phase fondue, cette affirmation semble moins évidente ici.

a b

Figure III.11 Micrographes MEB du charbon issu de la pyrolyse de la cellulose imprégnée par 1% de $NiCl_2$ (a) et des fibres de cellulose vierge (b)

Les charbons sont issus de la solidification de l'ILC. Les morphologies des charbons observés étant différentes selon le catalyseur imprégné sur la cellulose, nous avançons l'hypothèse que les catalyseurs agissent sur la réaction de décomposition de l'ILC en charbon.

III-I-3-3 L'ILC de cellulose

L'ILC de cellulose est étudié pour essayer de mieux comprendre l'action des catalyseurs au sein du mécanisme de dégradation. En effet, étant établi que l'ILC existe nous nous sommes posé la question suivante: le catalyseur agit-il directement en phase solide (c'est dire au niveau de la réaction biomasse donne ILC)? et/ou bien le catalyseur agit–il au niveau de la décomposition de l'ILC (ILC donne charbon, liquide, gaz)?

L'observation des charbons nous a permis d'émettre l'hypothèse que les catalyseurs agissent sur la réaction de décomposition de l'ILC en charbon (voir paragraphe précédent). Nous allons maintenant essayer de répondre à la première partie de la question.

III-I-3-3-1 Quantification de l'ILC de cellulose

L'ILC de la cellulose est collecté selon la méthode décrite précédemment (chap II). La quantification de l'ILC a été réalisée pour un petit temps de flash : 150ms. Ce temps de flash a été choisi car les expériences sont reproductibles dans la zone 0-300 ms. La quantité d'ILC produite lors d'une manipulation étant faible, une accumulation de 5 à 7 pastilles est nécessaire pour effectuer les pesées (ceci limite également l'erreur). Trois essais à grand temps de flash (850, 1080, 1200 ms) ont également été réalisés pour la cellulose pure et des celluloses imprégnées par 1% de $MgCl_2$ et 1% de KCl respectivement. Les résultats sont regroupés dans le tableau III.5, ils sont rapportés à une pastille et la quantité de minéraux contenue dans l'échantillon a été retirée[7].

Tableau III.5 Masses (mg) d'ILC collectées pour une pastille à l'issu de la pyrolyse de cellulose brute et de cellulose imprégnée par des catalyseurs en fonction du temps de flash (ms)

Temps de flash	Cellulose brute	Cellulose + $MgCl_2$ 1%	Cellulose + $NiCl_2$ 1%	Cellulose + KCl 1%	Cellulose + KCl 15%	Cellulose + $ZnCl_2$ 1%
150	0,76	7,59	4,67	1,17	8,14	16,68
850	0,88					
1080		7,85				
1200				1,08		

La quantité d'ILC obtenue pour la cellulose pure est légèrement supérieure à celle obtenue par Boutin [Boutin, 1999] sous haut flux (0,5mg avec un flux absorbé de $4.10^6 W.m^{-2}$). Notre quantité est identique à celle que Boutin obtient avec un flux dix fois plus faible. La différence principale entre les deux expériences de Boutin est qu'à flux plus faible la pyrolyse de la cellulose donne du charbon alors qu'à flux plus élevé elle n'en produit pas. Nous avons montré précédemment que lors de nos expériences nous formions du charbon. La modélisation de Boutin semblant montrer que le flux n'a pas d'influence sur la masse d'ILC, il semble que le facteur déterminant soit la production de charbon. Lorsque le temps de flash augmente, la quantité d'ILC issu de la pyrolyse de la cellulose pure augmente. Cette constatation confirme les résultats obtenus par Boutin. Nous rappelons également que selon Boutin, la quantité d'ILC augmente progressivement (jusqu'à environ 170 ms) puis se stabilise (palier à 0,5 mg pour une densité de flux de 10^6 $W.m^{-2}$).

Ajouter un catalyseur à la cellulose augmente de façon très significative la masse d'ILC produit. La nature du catalyseur joue également un rôle. Dans ses travaux Boutin [Boutin, 1999] a mené des études en simple mélange mécanique avec NaCl, H_3PO_4 et de l'acétate de cuivre, il avait obtenu des différences significatives allant dans le même sens.

[7] Hypothèse : l'ILC contient le même pourcentage massique de minéraux (sous forme de sel) que celui contenu dans la cellulose qui a réagi.

III-I-3-3-2 Analyse des ILC

Analyses par Chromatographie Liquide Haute Performance (HPLC)

Dans un premier temps, des échantillons d'ILC ont été analysés par HPLC. La procédure expérimentale est celle utilisée par Boutin et Lédé *et al* [Boutin, 1999, Lédé *et al*, 2002]. Les ILC étudiés sont issus de la pyrolyse réalisée pour un temps de flash de 150 ms. Les composés pyrolysés sont la cellulose brute, la cellulose imprégnée par $MgCl_2$ 1%, $NiCl_2$ 1%, $ZnCl_2$ 1%, KCl 1% et KCl 15%. Des composés commerciaux sont utilisés afin d'identifier les produits, il s'agit d'oligosaccharides anhydres dont le degré de polymérisation (DP) est compris entre 1 pour le lévoglucosane (M=162 $g.mol^{-1}$) et 5 pour le cellopentaosane (DP2 : cellobiosane (M=324 $g.mol^{-1}$), DP3 : cellotriosane (M= 486 $g.mol^{-1}$), DP4 : cellotétraosane (M= 648 $g.mol^{-1}$), DP5 : cellopentaosane (M=810 $g.mol^{-1}$)). Les temps de rétention obtenus pour ces composés sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau III.6 Temps de rétention (min) des composés commerciaux de DP1 à DP5 en analyse HPLC

Composé	DP1	DP2	DP3	DP4	DP5
Temps de rétention	13,62	6,53	5,67	5,03	4,81

Les composés commerciaux, identifiés aux temps de rétention obtenus par Boutin, ont validé la méthode. Plus le degré de polymérisation du composé est élevé plus son temps de rétention est faible. A l'aide de ces analyses, Boutin avait pu identifier plusieurs oligosaccharides anhydres présents dans ses échantillons (notamment le lévoglucosane). Nos résultats sont différents. En effet les spectres se présentent sous la forme d'un seul pic large (un exemple est donné dans l'annexe A4), obtenu pour des temps de rétention inférieurs à 5 min (Tab III.7).

Tableau III.7 Temps de rétention (min) des ILC de celluloses brute et imprégnées en analyse HPLC

Composé	ILC de cellulose brute	ILC de cellulose + $NiCl_2$ 1%	ILC de cellulose +$MgCl_2$ 1%	ILC de cellulose + $ZnCl_2$ 1%	ILC de cellulose + KCl 1%	ILC de cellulose + KCl 15%
Temps de rétention	4,48	4,43	4,40	4,93	4,41	4,49

Les temps de rétention sont équivalents pour tous les composés sauf pour l'ILC issu de la pyrolyse de cellulose imprégnée par $ZnCl_2$ 1%. Il s'agit d'un composé ayant un DP encore plus élevé.

Les résultats montrent que nos échantillons ne contiendraient pas de lévoglucosane ni de polymère de degré inférieur à 5. D'ailleurs Boutin et Lédé *et al* [Boutin, 1999 ; Lédé *et al*, 2002] avaient déjà montré qu'aux petits temps de flash il ne se forme que très peu de lévoglucosane et de cellobiosane, mes résultats confirment donc que la pyrolyse primaire de la cellulose ne donne pas principalement du lévoglucosane mais des composés à DP plus élevés.

Ces analyses ne nous permettant pas de conclure, d'autres analyses ont été réalisées en spectrométrie de masse.

Première séries d'analyses par Spectrométrie de Masse (MS)

Les échantillons d'ILC obtenus pour un petit temps de flash (150 ms) ont été analysés. Les résultats de ces analyses sont regroupés dans le tableau III.8. Ces analyses ont été menées pour des rapports masse molaire sur charge (m/z) variant de 0 à 250 car nous souhaitions voir si nous avons du lévoglucosane. Les produits détectés ont un rapport m/z compris entre 40 et 250. Les échantillons analysés présentent des pics communs et des pics dépendant du minéral imprégné, d'intensités relatives différentes.

Tableau III.8: Valeurs des rapports m/z détectés par spectrométrie de masse pour des ILC de celluloses pure et imprégnées par différents catalyseurs pour un temps de flash de 150ms.

ILC de cellulose brute	ILC de cellulose + $NiCl_2$ 1%	ILC de cellulose +$MgCl_2$ 1%	ILC de cellulose + $ZnCl_2$ 1%	ILC de cellulose + KCl 1%	ILC de cellulose + KCl 15%
	50,0 f				
53,0 F				52,8 F	52,8 F
	57,8 FFF				
		58,9 FFF	58,7 F		
	59,7 FF				
		60,7 FF			
			63,9 F		
				64,9 f	64,9 f
			65,7 F		
	74,7 F	74,6 f	74,7 F		
	76,7 F	76,7 f	76,7 F	76,7 FFF	76,7 FFF
77,9 F					
80,1 FF	79,9 f	79,9 F		79,9 F	79,9 FF
			80,5 F		
		82,9 f			
90,9 f		90,7 f	91,0 f	91,0 f	
	92,9 f				
				95,1 f	95,1 f
98,9 f	98,7 FF	98,8 f	98,7 FFF		
		100,7 f	100,5 FF		
104,9 f	105,0 f	105,0 f		104,9 FF	104,9 F
		110,9 FFF			
	112,7 F		112,7 f	112,7 f	
				121,1 f	121,1 f
122,1 f		122,1 f			
	126,7 F				
			132,7 f	132,9 f	132,7 f
137,9 f					
				140,9 f	140,9 f
		142,7 f	142,9 f		
	144,7 f				

Les indices f et F correspondent à l'intensité faible (f) voir très faible (ff) ou forte (de F à FFF pour la plus forte) des pics. Ces indices donnent l'importance relative des différents pics sur les spectrogrammes.

La technique utilisée en MS peut conduire à la formation d'adduits. Ceux-ci peuvent être formés à partir des ions sodium provenant de la cuve en verre utilisée pour faire les

mesures (les sucres anhydres ont de fortes affinités pour ces ions). Nous ne pouvons exclure que cette formation d'adduit soit aussi possible avec les cations des catalyseurs (affinité plus importante pour les cations ne possédant qu'une seule charge +). Les différents adduits obtenus par association des composés modèles classiques issus de la pyrolyse de cellulose et des cations sont donnés dans le tableau III.9. Ce tableau regroupe les valeurs possibles pour les premiers oligosaccharides anhydres et les composés classiques contenus dans la phase liquide issue de la pyrolyse de la cellulose (hydroxyacétaldéhyde (HAA), furfural, glycéraldéhyde, voir Annexe A0).

Tableau III.9 a Valeurs des masses molaires des adduits possibles en MS
b Valeurs des rapports m/z des adduits détectables en MS

a

	Masses molaires ($g.mol^{-1}$)					
	seul	+ Na^+	+ K^+	+ Zn^{2+}	+ Mg^{2+}	+ Ni^{2+}
DP1	162	185	201	227,4	186,3	220,7
DP2	324	347	363	389,4	348,3	382,7
DP3	486	509	525	551,4	510,3	544,7
DP4	648	671	687	713,4	672,3	706,7
DP5	810	833	849	875,4	834,3	868,7
HAA	60	83	99	125,4	84,3	118,7
HAA dimère	118	141	157	183,4	142,3	176,7
furfural	96	119	135	161,4	120,3	154,7
glycéraldéhyde	100	123	139	165,4	124,3	158,7

b

	Rapport m/z					
	seul	+ Na^+	+ K^+	+ Zn^{2+}	+ Mg^{2+}	+ Ni^{2+}
DP1	162	185	201	113,7	93,15	110,35
DP2	324	347	363	194,7	174,15	191,35
DP3	486	509	525	275,7	255,15	272,35
DP4	648	671	687	356,7	336,15	353,35
DP5	810	833	849	437,7	417,15	434,35
HAA	60	83	99	62,7	42,15	59,35
HAA dimère	118	141	157	91,7	71,15	88,35
furfural	96	119	135	80,7	60,15	77,35
glycéraldéhyde	100	123	139	82,7	62,15	79,35

Ces expériences ont été menées pour un petit temps de flash et pour un flux élevé. La comparaison des résultats des tableaux III.8 et III.9 ne permet pas l'identification de lévoglucosane (avec ou sans adduits) ni celle d'autres produits classiques identifiés dans les phases liquides issues de la pyrolyse comme le HAA ou bien le furfural. Ainsi les résultats préliminaires obtenus par HPLC et les constations de Boutin et Lédé *et al* [Boutin, 1999, Lédé *et al*, 2002] sont confirmés : pour de petits temps de flash, c'est-à-dire pour la pyrolyse primaire de la cellulose, la production de lévoglucosane n'est pas favorisée.

Di Blasi dans une publication récente, [Di Blasi, *in press*] pyrolyse des particules de bois de sapin dans un four à 800K. Les particules sont préalablement lavées dans de l'eau distillée à 333K pendant deux heures avant d'être imprégnées par 1% massique de KOH (1% sel entier). Elle obtient des résultats en accord avec ce que nous venons de montrer, c'est-à-dire qu'elle n'observe pas de lévoglucosane dans les premiers instants de la pyrolyse.

Les pics à 76,7 et 105 m/z ont déjà été observés par Boutin [Boutin, 1999], nous n'avons, pas plus que lui, pu les identifier. Ces pics pourraient correspondre à des fragments de molécules (principe de la MS). Il faudrait pour les identifier faire une étude beaucoup plus approfondie.

Deuxième série d'analyses par MS

D'autres pyrolyses ont été réalisées pour quelques échantillons pour un grand temps de flash (1000 ms), la valeur de flux (HF) utilisée est la même que pour les premiers échantillons (voir Annexe A4 et la figure A4.2). Des essais à bas flux (BF) ont également été réalisés (une grille occulte le flux incident de 50%) pour ce grand temps de flash (1000ms). Le tableau III.10 regroupe les résultats des analyses en spectrométrie de masse. Ces analyses ont été menées pour des rapports masse molaire sur charge (m/z) variant de 0 à 1000.

Tableau III.10 Valeurs des rapports m/z détectés par spectrométrie de masse pour des ILC de celluloses pure et imprégnées par différents catalyseurs pour un temps de flash de 1000 ms à haut flux (HF) et bas flux (BF).

ILC de cellulose pure BF	ILC de cellulose pure HF	ILC de cellulose +$MgCl_2$ 1% BF	ILC de cellulose +$MgCl_2$ 1% HF	ILC de cellulose + $NiCl_2$ 1% HF	ILC de cellulose + KCl 1% HF	**Identification possible du pic**
184,7 F	184,7 F	184,7 F	184,7 FF	184,7 FF	184,7 f	**DP1 + Na^+**
200,9 F	200,9 F	200,9 FF	200,9 F	200,9 F	200,9 FF	**DP1+ K^+?**
					212,7 F	
	214,9 f					
	228,9 f					
					252,4 f	
				254,8 F		
		296,8 f				
					299,2 f	
					329 f	
347 FF	347 F	346,8 f	347 F	347 F		**DP2 + Na^+**
363 F	363 F	363 f			363 F	**DP2 + K^+ ?**
				364,8 f		
				380,8 f		
	431,1 f					
444,9 f		444,9 f				**DP3 + Na^+**
			446,9 f			
			497,3 f			
509,1 F	509,1 FF			508,9 f		
		524,9 f			524,9 F	**DP3 + K^+ ?**
			609 f			
		651,2 f				
671,4 f	671,2 f			671,2 f		**DP4 + Na^+**
			687,6 f		687,0 f	
	744,6 f					
				764,6 f		
			780,3 f			
		792,7 f				
833,1 f	833,3 f		832,7 f			**DP5 + Na^+**
				835,3 f	834,5 f	
		865,7 f				

La comparaison des tableaux III.9 et des résultats énoncés dans le tableau III.10 permet d'établir des hypothèses pour l'identification de certains pics (dernière colonne du tableau III.10). En supposant que des adduits se forment il est possible d'identifier des

oligosaccharides (jusqu'à DP5). Ainsi, les analyses montrent que contrairement à une irradiation à un petit temps de flash (150 ms), l'ILC de cellulose irradiée à un grand temps de flash (1000 ms) contient certainement du lévoglucosane et d'autres oligosaccharides anhydres (jusqu'à DP5). Ceci est en accord avec les conclusions de Boutin et Lédé [Boutin, 1999, Lédé *et al*, 2002]. Il faudrait alors connaître la composition complète de l'ILC pour estimer la fraction correspondant à ces oligosaccharides. Cette composition évolue selon la nature du catalyseur ajouté. Ceci montre que le catalyseur intervient au niveau de la réaction de production de l'ILC. Le fait de travailler à haut flux ou à bas flux semble aussi avoir une influence. En effet les spectres d'ILC de la cellulose brute et imprégnée par $MgCl_2$ obtenus par pyrolyse à haut et bas flux sont différents (voir tableau III.10).

Certains composés de l'ILC de cellulose obtenus à grand temps de flash (1000 ms) pour un haut flux et un bas flux ont pu être identifiés. Ces composés sont des adduits de sodium de lévoglucosane, de cellobiosane, de cellotriosane, de cellotétraosane et de cellopentaosane. En effet, aucun adduit ne correspondant à l'association de Mg^{2+}et Ni^{2+} n'a pu être identifié et les deux composés dont les rapports m/z sont respectivement 209 et 363, pouvant être identifiés comme des adduits du potassium, ne le sont certainement pas puisqu'ils ont été aussi détectés dans des échantillons ne contenant pas de potassium.

Conclusion pour les analyses de l'ILC

Nous pouvons répondre en partie à la question posée au début de l'étude de l'ILC, à savoir : le catalyseur agit–il directement en phase solide?

Cette étude de la quantification de l'ILC a permis d'établir que la présence de catalyseur favorise fortement la production d'ILC pour un même temps de flash. De plus, la composition de l'ILC semble dépendre du temps de flash et du flux auquel la cellulose a été exposée ainsi que de la présence ou non de catalyseurs. Ainsi tout porte à croire que le catalyseur a une action en phase solide et à répondre par l'affirmatif à la première partie de la question.

Mais la deuxième partie de la question reste entière, en effet, comme la composition de l'ILC est différente selon le type de catalyseur étudié, nous ne pouvons pas confirmer ou infirmer l'hypothèse que les catalyseurs agissent sur la réaction de décomposition de l'ILC en charbon. En effet, si la composition de l'ILC est différente cela implique forcément que les réactions suivantes (ILC donne charbon, liquide et gaz) donneront des résultats différents. Ainsi, ici rien ne nous permet d'affirmer ou non que le catalyseur agit sur la dégradation de l'ILC. Pour faire avancer le problème, il faudrait par exemple pouvoir réussir à isoler suffisamment d'ILC pour réaliser des pastilles d'ILC de même composition que l'on pyrolyserait en présence ou non de catalyseurs.

.

Enfin, en accord avec Boutin et Lédé [Boutin, 1999, Lédé *et al*, 2002], nous avons montré que la pyrolyse primaire ne donne que très peu de lévoglucosane.

III-I-4- Influence du contre ion

L'hypothèse de départ de cette thèse est basée sur le fait que l'ion chlorure n'a pas d'influence sur les résultats de pyrolyse. Afin d'étayer cette supposition, quelques expériences ont été menées avec K_2SO_3.Les imprégnations ont été réalisées de manière à avoir la même quantité de K^+ imprégnée sur la cellulose. Les résultats ont été comparés avec ceux obtenus

avec du KCl (voir Annexe 8). Aucune différence significative n'a été notée. Dans la suite de notre étude, il a été admis que seul le cation a une influence sur les résultats de pyrolyse.

III-I-5- Conclusions pour la cellulose

Les essais en imprégnation montrant les mêmes tendances que ceux réalisés en simple mélange mécanique en les accentuant (intimité de l'association plus forte), les essais en simple mélange mécanique seront abandonnés pour les biomasses suivantes.

L'ajout de catalyseur lors de la pyrolyse de la cellulose a une influence sur la perte de masse, la masse de liquides, la masse de gaz, la masse d'ILC et celle de charbon produites. Tous les catalyseurs testés ont pour effet de diminuer la perte de masse et la production de liquide. Leur présence entraine une augmentation de la production charbon et de gaz. La présence de catalyseur a également une influence sur la composition des gaz, de l'ILC et sur la nature des charbons.

Il semble que mécanisme global de décomposition de la cellulose soit affecté par la présence ou non de catalyseur. Nous pourrons par la suite estimer l'influence des catalyseurs sur les constantes vitesses par exemple (chapitre V).

III-II- Résultats pour la lignine AVIDEL brute et imprégnée

Les bilans de matière bouclent bien pour les lignines brutes et imprégnées (entre 75 et 106%).

III-II-1- Evolution des différentes masses

III-II-1-1 Perte de masse

L'évolution de la perte de masse des échantillons de lignine brute et imprégnée est représentée figure III.12. Les imprégnations réalisées sont de 1% en cation pour toutes les expériences. Dans ce cas, nous comparerons les pertes de masse entre elles et pas les masses organiques ayant réagi, les contributions en masse des minéraux ajoutés et initialement présents dans la lignine (<1%, voir chapitre II) sont négligées. Les vitesses de perte de masse et les temps de début de réaction calculés à partir de la loi linéaire associée sont donnés dans le tableau III.11.

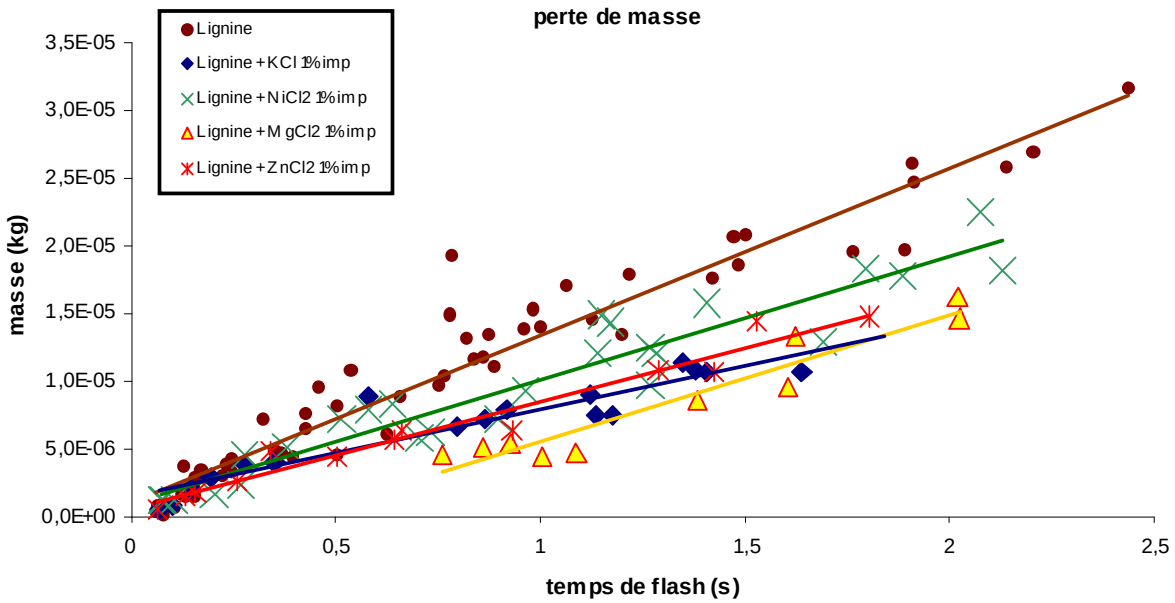


Figure III.12 Evolution de la perte de masse des échantillons de lignine brute et imprégnée par différents catalyseurs (kg) en fonction du temps de flash (s) #

Tableau III.11 Vitesses ($kg.s^{-1}$), temps de début de réaction t_0 (s) et coefficient de régression linéaire R^2 associés à la perte de masse des lignines brutes et imprégnées.

Biomasse	***Vitesse***	t_0	R^2
Lignine brute	1,24E-05	-0,084	0,940
L + KCl 1% imp	6,45E-06	-0,239	0,877
L + $MgCl_2$ 1% imp	9,32E-06	0,395	0,919
L + $NiCl_2$ 1% imp	9,11E-06	-0,110	0,916
L + $ZnCl_2$ 1% imp	7,93E-06	-0,080	0,963

La perte de masse est affectée par la présence de catalyseur. Elle est moins importante dans tous les cas. Les influences de KCl, $MgCl_2$ et $ZnCl_2$ sont similaires, la perte de masse est quasiment divisée par deux. La contribution de $NiCl_2$ est moins importante.

La vitesse de perte de masse est aussi influencée par l'ajout de catalyseur, elle diminue pour tous les ajouts. Cette vitesse est divisée par deux dans le cas de l'imprégnation de KCl (1%). Les vitesses de perte de masse de la lignine imprégnée par $MgCl_2$ et $NiCl_2$ sont similaires bien que les pertes de masses (quantités) soient très différentes.

III-II-1-2 Masse de liquide

La Figure III.13 représente l'évolution de la masse de liquide produite. Le tableau III.12 donne les vitesses de production de liquide et le temps de début de réaction.

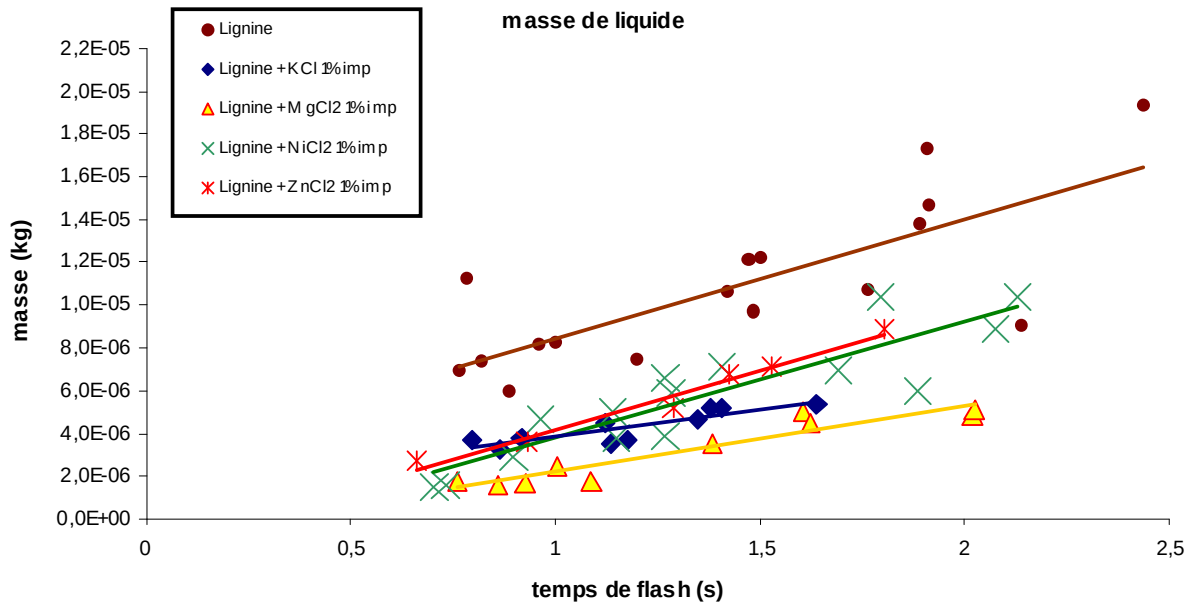


Figure III.13 Evolution de la masse de liquide produite à partir des échantillons de lignine brute et imprégnée par différents catalyseurs (kg), en fonction du temps de flash (s)

Tableau III.12 Vitesses ($kg.s^{-1}$), temps de début de réaction t_0 (s) et coefficient de régression linéaire R^2 associés à la production de liquide des lignines brutes et imprégnées.

Biomasse	***Vitesse***	t_0	R^2
Lignine	5,54E-06	-0,534	0,60
L + KCl 1% imp	2,55E-06	-0,506	0,75
L + $MgCl_2$ 1% imp	3,06E-06	0,272	0,90
L + $NiCl_2$ 1% imp	5,40E-06	0,030	0,81
L + $ZnCl_2$ 1% imp	5,55E-06	0,241	0,98

L'ajout d'un catalyseur diminue la production de liquide de manière importante. Lorsqu'on associe KCl, $MgCl_2$, $ZnCl_2$ ou bien $NiCl_2$ à la lignine, la production de liquide en terme de quantité chute au moins de moitié.

Les droites représentant l'évolution de la production de liquide pour la lignine brute et la lignine imprégnée par $ZnCl_2$ et $NiCl_2$ sont parallèles, c'est-à-dire que les vitesses de production de liquide sont les mêmes et que ces catalyseurs n'influencent pas les vitesses de production mais uniquement les quantités produites. Ces vitesses sont divisées par deux dans le cas d'imprégnations par KCl et $MgCl_2$.

III-II-1-3 Masse de charbon

La figure III.14 et le tableau III.13 exposent les résultats pour la formation de charbon.

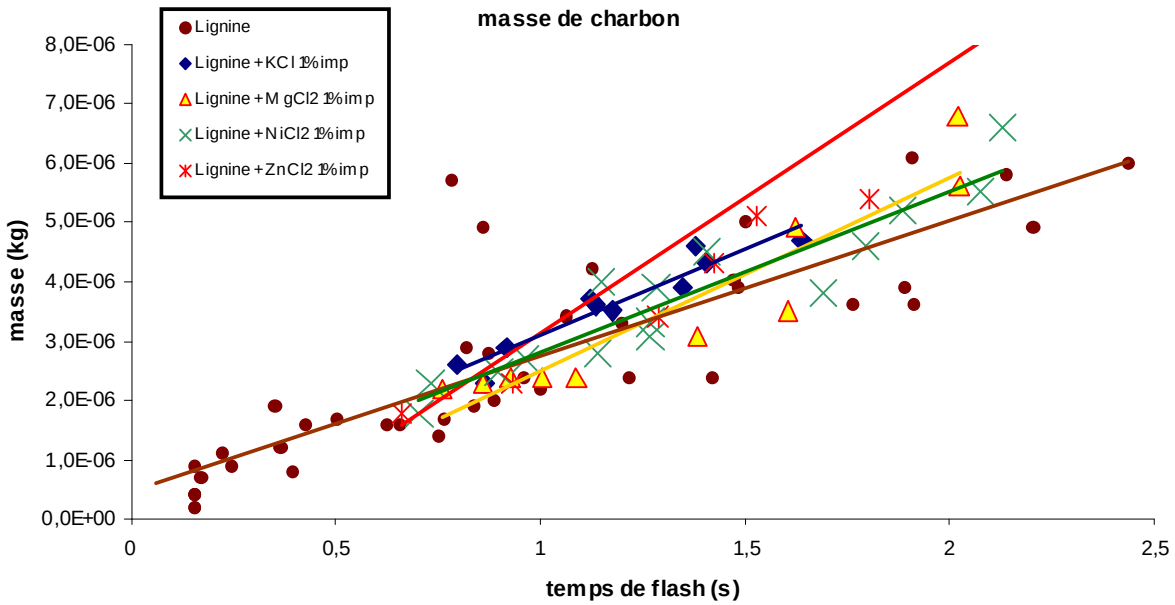


Figure III.14 Evolution de la masse de charbon produite à partir des échantillons de lignine brute et imprégnée par différents catalyseurs (kg), en fonction du temps de flash (s) #

Tableau III.13 Vitesses ($kg.s^{-1}$), temps de début de réaction t_0 (s) et coefficient de régression linéaire R^2 associés à la production de charbon des lignines brutes et imprégnées.

Biomasse	***Vitesse***	t_0	R^2
Lignine	2,28E-06	-0,203	0,73
L + KCl 1% imp	2,90E-06	-0,067	0,91
L + $MgCl_2$ 1% imp	3,26E-06	0,236	0,88
L + $NiCl_2$ 1% imp	2,70E-06	-0,040	0,88
L + $ZnCl_2$ 1% imp	3,46E-06	0,002	0,95

Les résultats de ces expériences montrent qu'il est difficile de constater une quelconque différence entre les échantillons, ceci tenant à démontrer que ni la production ni la vitesse de production de charbon ne semblent être affectées par la présence ou non d'un catalyseur.

III-II-1-4 Masse de gaz

La production de gaz diminue lorsqu'un ajout de catalyseur est effectué (Figure III.15). La différence la plus significative est observée pour l'imprégnation de KCl. Les vitesses de formation des gaz sont plus faibles en présence de catalyseur (Tableau III.14). Elles sont au moins divisées par deux. Ces vitesses sont comparables à celles de formation des liquides sauf pour le cas de l'imprégnation de KCl (vitesse plus faible).

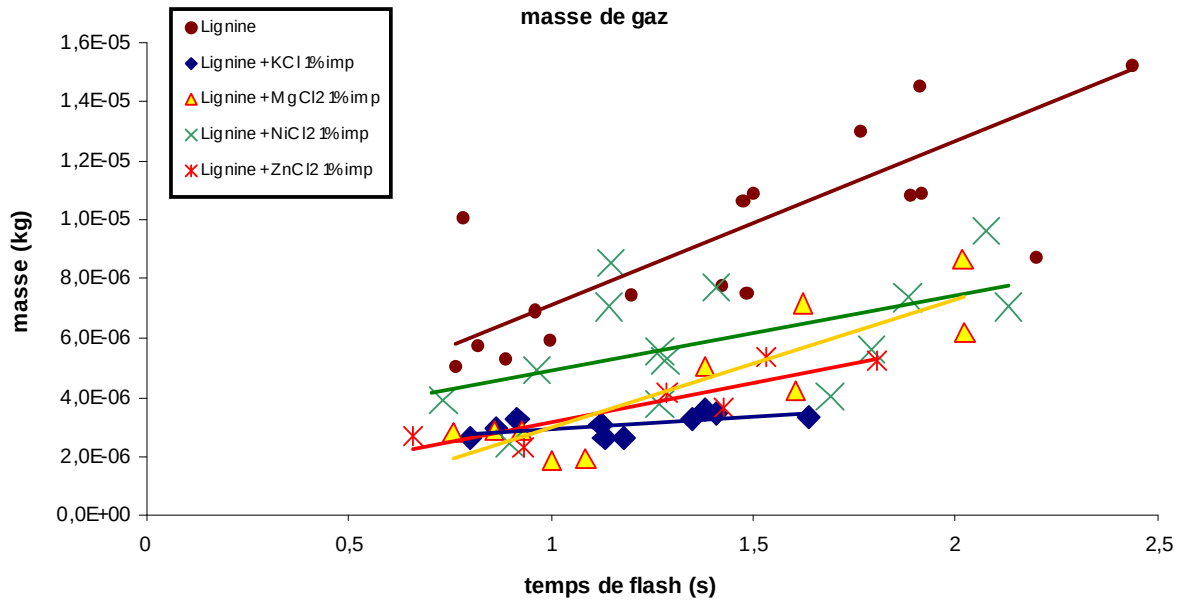


Figure III.15 Evolution de la masse de gaz produite à partir des échantillons de lignine brute et imprégnée par différents catalyseurs (kg), en fonction du temps de flash (s)

Tableau III.14 Vitesses ($kg.s^{-1}$), temps de début de réaction t_0 (s) et coefficient de régression linéaire R^2 associés à la production de gaz des lignines brutes et imprégnées

Biomasse	***Vitesse***	t_0	R^2
Lignine	5,56E-06	-0,279	0,60
L + KCl 1% imp	8,18E-07	-2,579	0,38
L + $MgCl_2$ 1% imp	4,35E-06	0,324	0,76
L + $NiCl_2$ 1% imp	2,49E-06	-0,968	0,29
L + $ZnCl_2$ 1% imp	2,70E-06	-0,172	0,78

III-II-2- Evolution des « compositions et natures » des produits

III-II-2-1 Compositions des gaz

L'évolution des fractions volumiques des gaz est indépendante du temps de flash pour la lignine seule et imprégnée (voir Annexe A9). Les résultats sont présentés sous forme de moyennes dans le tableau III.15. On estime les erreurs identiques à celles observées pour la cellulose. Les moyennes sont définies à 0,04 près pour H_2, CO et CO_2 et plus ou moins 0,02 pour les hydrocarbures.

Tableau III.15 Fractions volumiques moyennes des gaz issus de la pyrolyse de lignine brute et imprégnée par des catalyseurs

fraction volumique	Lignine	L + KCl 1% imp	L + $MgCl_2$ 1% imp	L+ $NiCl_2$ 1% imp	L+ $ZnCl_2$ 1% imp
CH_4	**0,14**	**0,08**	**0,07**	**0,11**	**0,06**
HC hors CH_4	0,00	0,01	0,03	0,01	0,00
H_2	**0,26**	**0,49**	**0,36**	**0,47**	**0,58**
CO	0,39	0,30	0,41	0,31	0,23
CO_2	0,21	0,12	0,13	0,10	0,13

La pyrolyse de la lignine pure forme majoritairement du monoxyde de carbone puis de l'hydrogène et du dioxyde de carbone. Les hydrocarbures légers ne sont représentés que par la présence de méthane. En présence de catalyseur, cette production de méthane diminue et celle d'hydrogène augmente. La production d'hydrogène double lorsqu'on ajoute 1% de $ZnCl_2$. La production globale des oxydes des carbones diminue en présence de catalyseurs. La formation de CO est réduite sauf dans le cas de l'ajout de 1% de $MgCl_2$. Nous avions constaté l'augmentation de la production de CO_2 lors de l'ajout de catalyseur pour la cellulose alors que pour la lignine c'est le contraire, la production de CO_2 diminue pour tous les ajouts.

Les fractions volumiques obtenues pour cette lignine brute sont différentes de celles observées par Baumlin [Baumlin, 2006] pour des lignines kraft. Mais les fractions volumiques observées pour notre lignine imprégnée sont proches des observations de Baumlin. Ceci est logique puisque les lignines de Baumlin contiennent une part non négligeable d'inorganiques.

III-II-2-2 Natures des charbons

III-II-2-2-1 Expériences d'oxydation en température programmée

La figure III.16 donne le profil d'oxydation en température programmée (TPO) du charbon issu de la pyrolyse de la lignine pure et imprégnée.

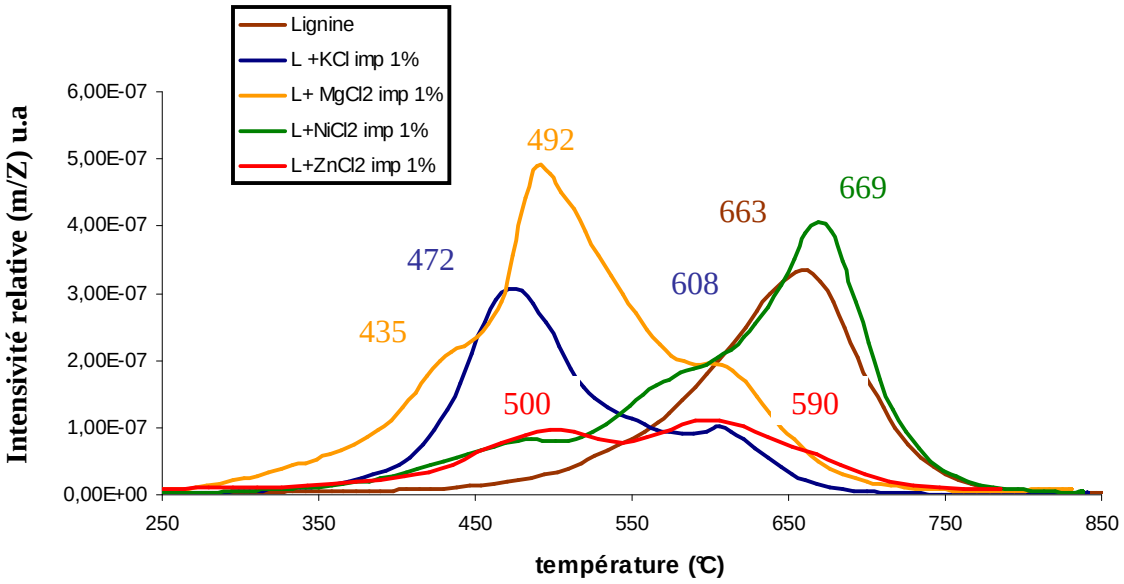


Figure III.16 Suivi de la formation de CO_2 en fonction de la température lors de la TPO de charbons de lignines pure et imprégnées

Le profil de TPO du charbon issu de la pyrolyse de la lignine pure présente un seul pic vers 663°C. Ce profil n'est pas symétrique, ce qui signifie qu'il y a sans doute un ou plusieurs petits épaulements avant 663°C. Le profil de TPO observé pour le charbon issu de la pyrolyse de lignine associée à $NiCl_2$ est comparable au profil présenté pour le charbon de lignine seule. Il se constitue d'un pic principal à 669°C (à rapprocher du pic de la lignine seule) et de 2 épaulements à des températures inférieures : 477 et 580°C. La TPO de l'échantillon de charbon de lignine imprégnée par 1% KCl présente un pic principal vers 472°C et un épaulement vers 608°C. Ce profil est à rapprocher de celui observé pour la TPO de l'échantillon imprégné par $MgCl_2$, un pic principal à 492°C (précédé d'un petit épaulement à 435°C) et un épaulement à 614°C. Enfin, deux pics sont observés à des maxima de 500 et 590°C pour le charbon de lignine imprégnée par $ZnCl_2$ (températures similaires à celles de KCl et $MgCl_2$). Les 2 pics ont à peu près la même intensité.

Ainsi, les profils des charbons formés lors de la pyrolyse de lignine imprégnée par des catalyseurs sont à regroupés en deux catégories :

- différents de celui du charbon de lignine pure (KCl, $MgCl_2$ et $ZnCl_2$)
- similaire à celui du charbon de lignine pure ($NiCl_2$).

Nous observions déjà des similitudes entre les natures des charbons issus de la pyrolyse de la cellulose imprégné KCl, MgCl2 et ZnCl2, le charbon issu de la cellulose imprégnée par $NiCl_2$ présentait des caractéristiques différentes comme ici pour la lignine.

III-II-2-2-2 Observations en microscopie électronique à balayage

Le charbon de lignine est très poreux (Figure III.17a), pour des temps de flash de quelques secondes, sa couche peut atteindre plusieurs millimètres d'épaisseur (4 à 6mm). Les clichés MEB montrent que le charbon est issu d'un produit qui est passé par une phase fondue. Ces observations (déjà effectuées pour la cellulose) valident le type de schéma cinétique qui sera choisi pour étudier la pyrolyse des biomasses et qui repose sur une réaction intermédiaire faisant intervenir la formation d'un composé liquide intermédiaire.

Le charbon de lignine n'est pas homogène. Il présente différentes structures : des plaques lisses (Figure III.17b) sur lesquelles s'agglutinent des petites excroissances (Figure III.17d). On distingue nettement des pores (cheminées) par lesquels s'échappent les gaz issus de la pyrolyse (Figure III.17b,c). Ces cheminées peuvent provenir de deux réactions : ILC donne gaz permanent et ILC donne vapeurs (nouvelle validation de notre choix de schéma cinétique). Ces pores, subsistant après le refroidissement, montrent que ces charbons possèdent une forte viscosité.

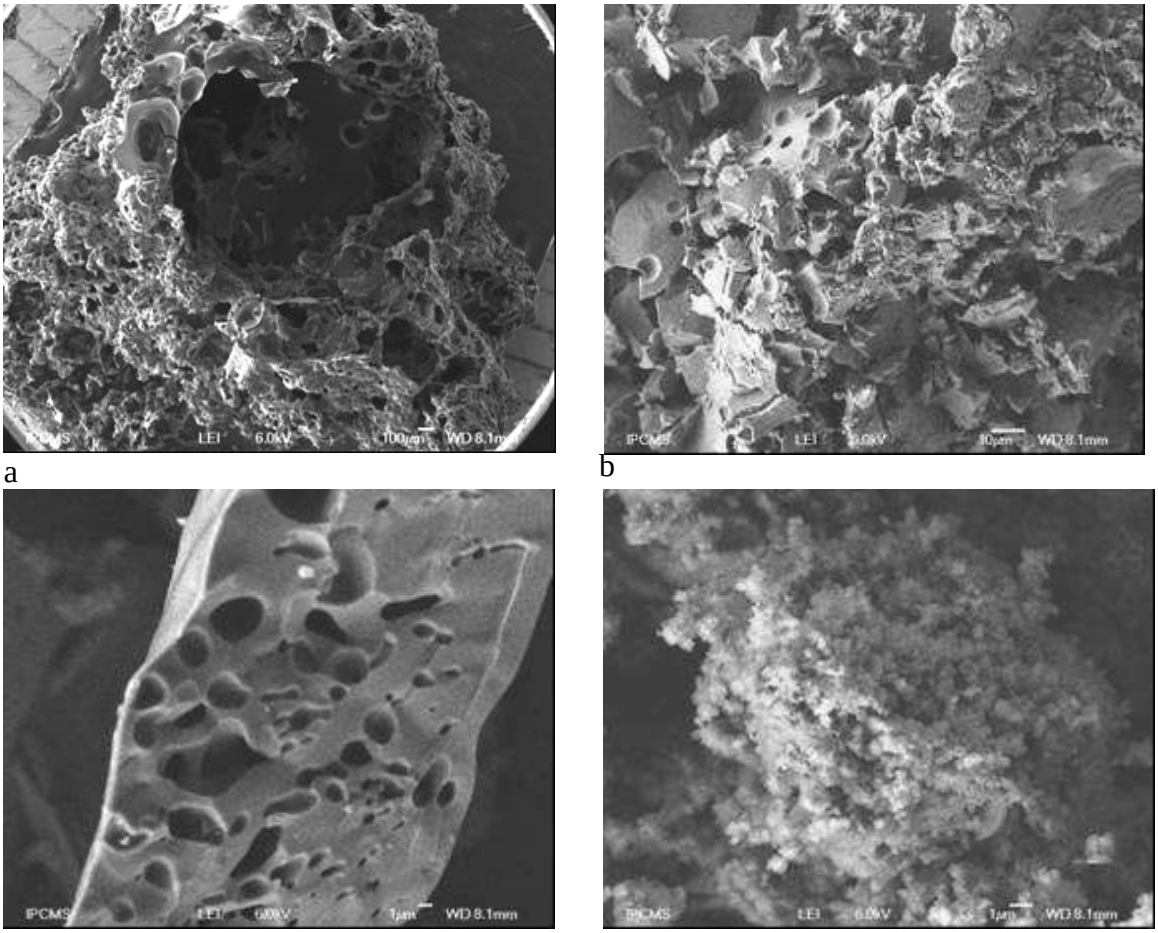


Figure III.17 Micrographes MEB du charbon issu de la pyrolyse de la lignine pure

Le charbon issu de la pyrolyse de lignine imprégnée par 1% de $NiCl_2$ n'est pas différent de celui observé pour la lignine pure (Figure III.17). Les résultats observés en TPO sont confirmés, en effet les deux profils associés au charbon de lignine pure et de lignine imprégnée par du chlorure de nickel sont similaires.

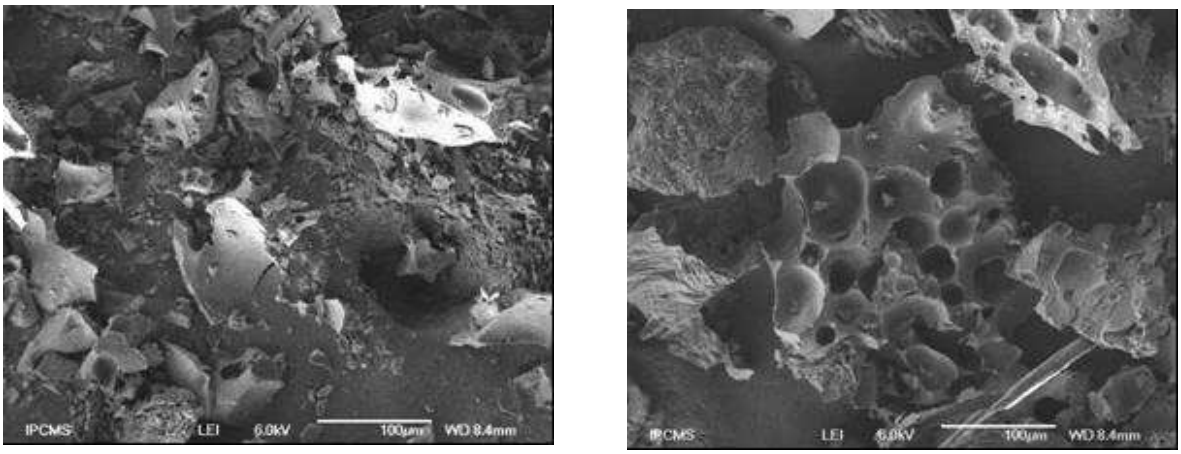
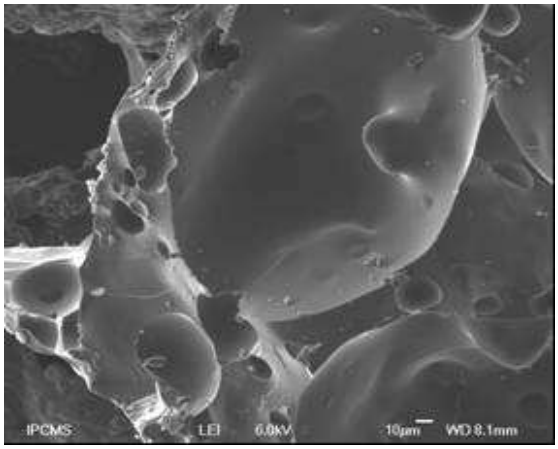
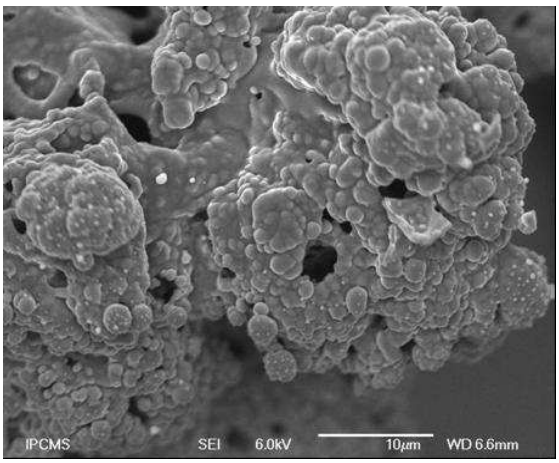


Figure III.18 Micrographe MEB du charbon issu de la pyrolyse de la lignine imprégnée par 1% de $NiCl_2$ (a, b)

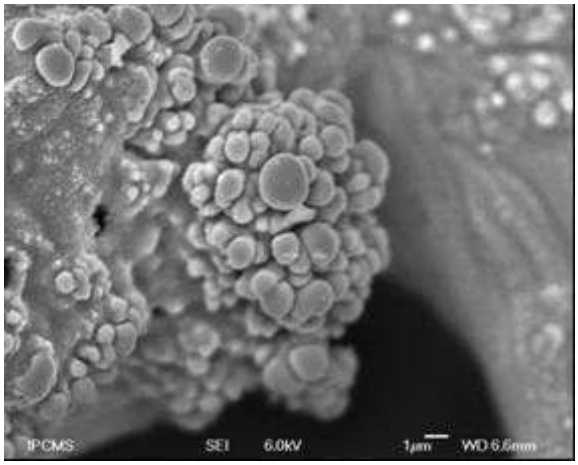
Globalement, la structure du charbon de lignine imprégnée par KCl ressemble à celle de la lignine pure (Figure III.17). Mais la figure III.18 montre que le charbon de la lignine imprégnée par KCl présente aussi, par endroits, des structures différentes de celles observées précédemment: des « vésicules ». Ces sphères semblent croître les unes sur les autres.



a



b



c

Figure III.19 Micrographes MEB du charbon issu de la pyrolyse de la lignine imprégnée par 1% de KCl (a, b, c, d)

Le charbon de lignine associé à $MgCl_2$ contient aussi des cheminées et sa porosité est grande. Il semble croitre sous forme de « coulées », faisant penser à de la lave en fusion qui se solidifie (sphères « aplaties »), validant une nouvelle fois notre choix de schéma cinétique. De petites croissances sont observées à l'extrémité d'une « coulée de composé intermédiaire » qui s'est solidifié (Figure III.20). Ces croissances rappellent celles de la figure III.17d observées pour la lignine pure.

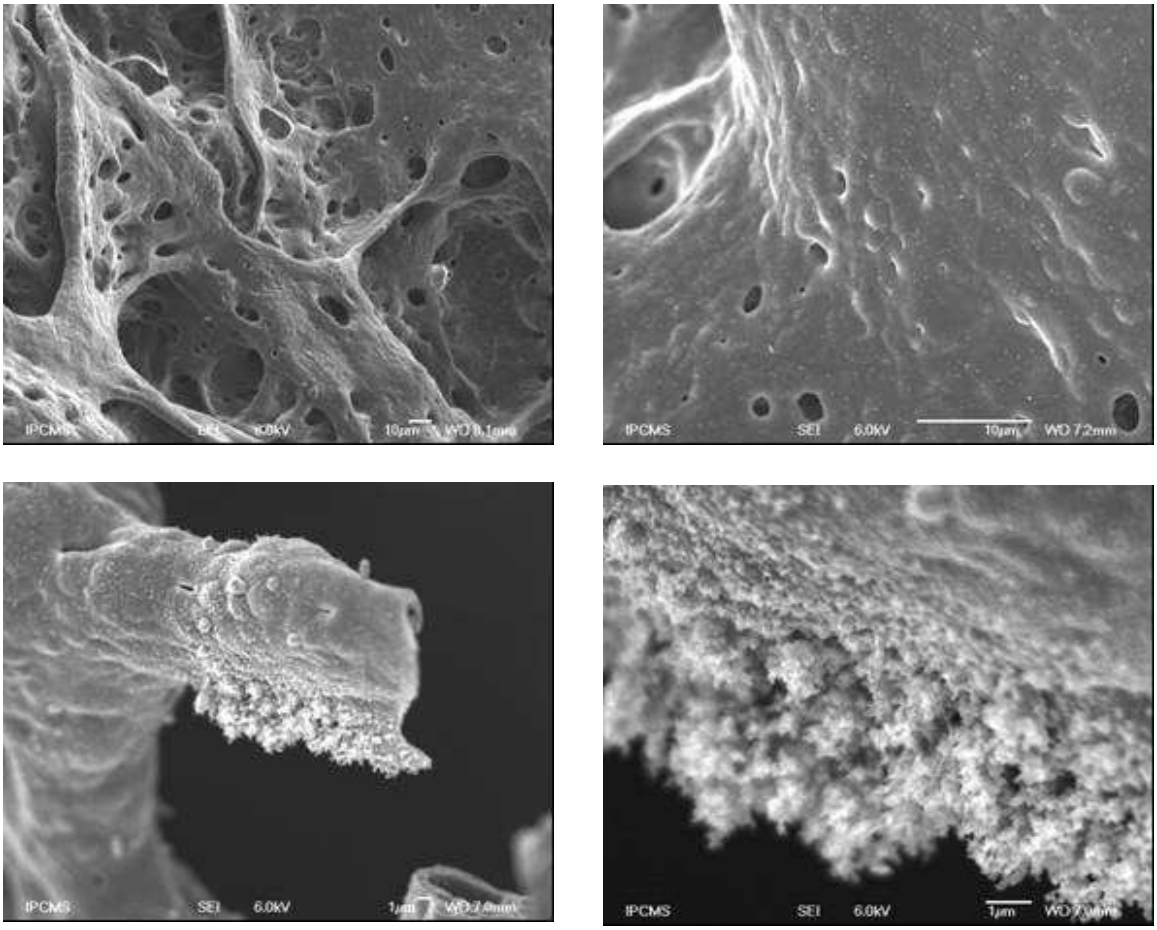


Figure III.20 Micrographes MEB du charbon issu de la pyrolyse de la lignine imprégnée par 1% de $MgCl_2$

Nous n'avons pas observé de structure particulière pour le charbon lignine imprégnée par 1% de $ZnCl_2$ (Figure IV.21). Ce charbon est aussi très poreux cheminées. Sa surface est lissée et des nombreuses cheminées sont visibles (nouvelle valorisation du modèle cinétique).

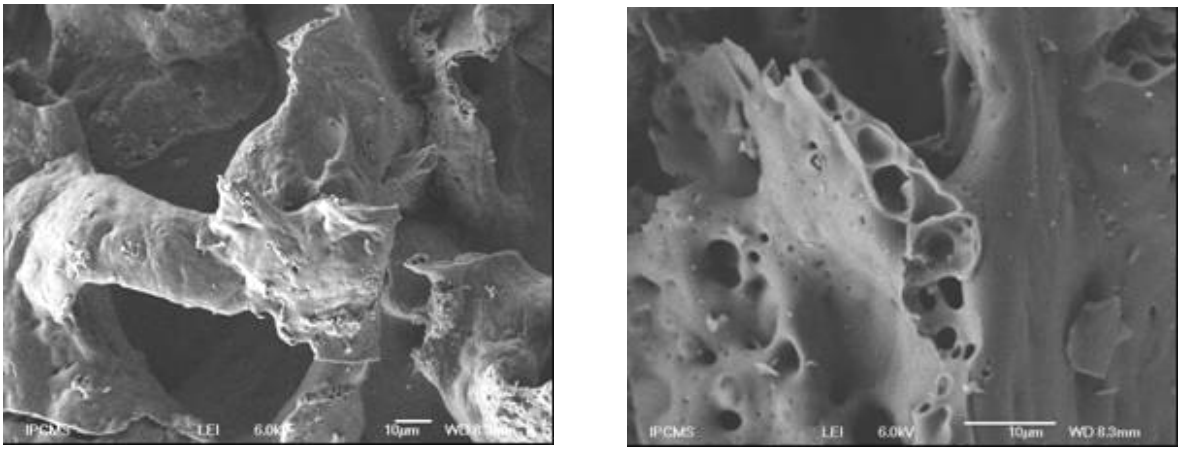


Figure III.21 Micrographes MEB du charbon issu de la pyrolyse de la lignine imprégnée par 1% de $ZnCl_2$

Les morphologies des charbons observés diffèrent selon le catalyseur imprégné sur la lignine. Ainsi on pourrait faire la même hypothèse que pour la cellulose à partir de l'observation de ces charbons issus de la solidification de l'ILC : les catalyseurs pourraient agir sur la réaction de décomposition de l'ILC en charbon. Cette hypothèse est encore plus difficile à confirmer ou infirmer que pour la cellulose. En effet, l'étude de l'ILC de la cellulose nous a permis de répondre en partie au problème posé mais nous n'avons pas encore trouvé de technique pour isoler l'ILC de lignine (bien qu'il soit observable) et donc nous sommes dans l'impossibilité d'effectuer une étude similaire.

III-II-3- Conclusions pour la lignine

L'influence des catalyseurs sur la pyrolyse de la lignine est moins importante que pour la cellulose. Les productions de liquides et de gaz semblent diminuer légèrement alors que celle de charbon augmente peu.

L'observation de ces charbons au MEB révèle des structures souvent similaires en présence ou non de catalyseurs alors que les résultats de TPO étaient différents. Dans tous les cas, le passage par une phase fondue précédent la formation du gaz, liquide et charbon a été clairement mise en évidence.

Le résultat le plus intéressant est sans doute le fait qu'en présence de catalyseur, la proportion d'hydrogène augmente alors que celle de monoxyde de carbone diminue, ainsi le gaz de synthèse issu de la pyrolyse de lignine pourrait être valorisé, cette observation avait déjà été effectuée par Baumlin *et al* [Baumlin *et al*, 2006].

III-III- Résultats pour le xylane brut et imprégné

La pyrolyse du xylane au four à image est délicate. Le charbon produit est constitué de couches très légères qui ont tendance à se détacher sous l'influence du jet de gaz assurant la trempe. Ceci peut entrainer des erreurs dans les mesures de la perte de masse et de masse de charbon produite, ainsi que de mauvais bilans de matière (voir Annexe A6). Les mauvais bilans sont surtout observés pour le xylane seul. Les xylanes imprégnés ont des bilans qui bouclent en général entre 70 et 100%. On observe quelques bilans bouclant vers 50%, notamment pour l'imprégnation de $MgCl_2$.

III-III-1- Evolution des différentes masses

III-III-1-1 Perte de masse

La figure III.22 et le tableau III.16 regroupent les résultats de perte de masse du xylane.

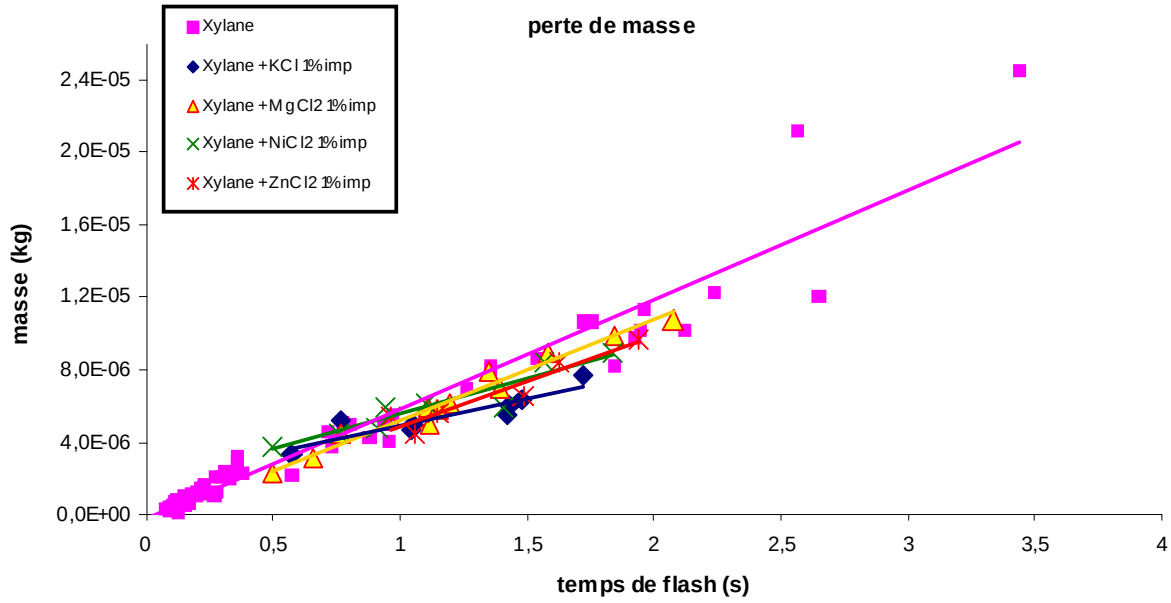


Figure III.22 Evolution de la perte de masse des échantillons de xylane brut et imprégné par différents catalyseurs (kg) en fonction du temps de flash (s) #

Tableau III.16 Vitesses (kg.s^{-1}), temps de début de réaction t_0 (s) et coefficient de régression linéaire R^2 associés à la perte de masse des xylanes bruts et imprégnés

Biomasse	***Vitesse***	***t_0***	***R^2***
Xylane	6,03E-06	0,032	0,93
X + KCl 1% imp	3,01E-06	-0,635	0,83
X + $MgCl_2$ 1% imp	5,54E-06	0,065	0,97
X + $NiCl_2$ 1% imp	3,92E-06	-0,426	0,90
X + $ZnCl_2$ 1% imp	5,05E-06	0,040	0,92

Les expériences montrent que l'influence des catalyseurs n'est pas significative. Il semble que pour les plus grands temps de flash, la perte de masse a tendance à diminuer en présence de catalyseurs par rapport au xylane seul.

Les vitesses de perte de masse sont comparables pour le xylane brut et le xylane imprégné par $ZnCl_2$ et $MgCl_2$, elles sont légèrement plus faibles pour les autres catalyseurs testés. Les vitesses associées à la perte de masse des xylanes bruts et imprégnés sont environ :

- deux fois plus faibles que celles observées pour les lignines brutes et imprégnées,
- trois à cinq fois plus faibles que celles observées pour les celluloses brute et imprégnées

III-III-1-2 Masse de liquide

La figure III.23 et le tableau III.17 exposent les résultats obtenus pour la production de liquide.

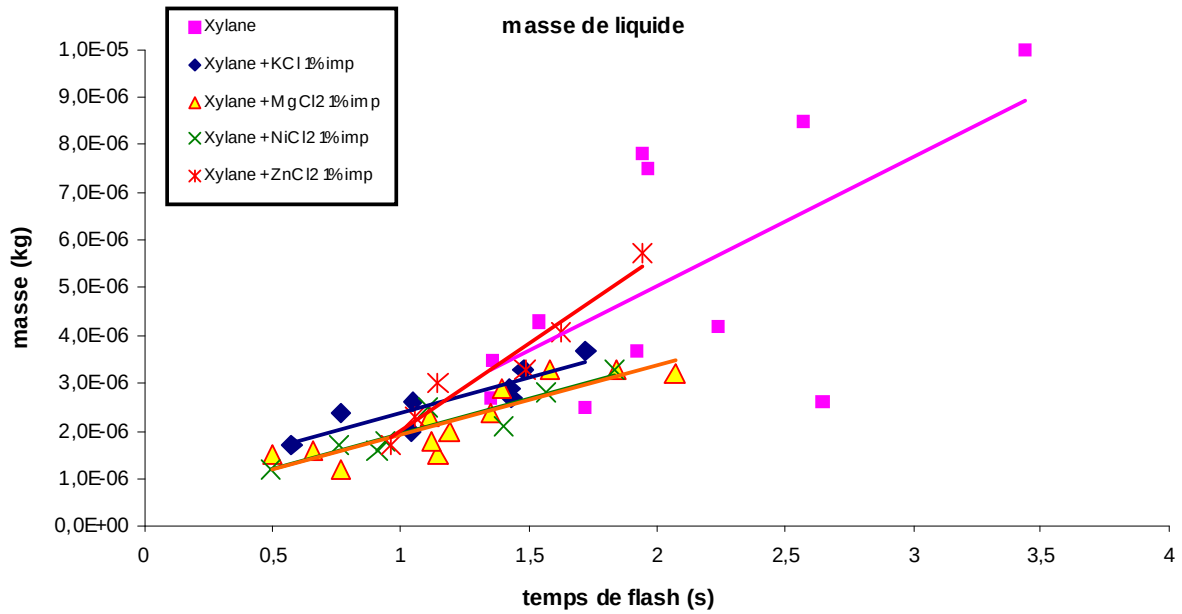


Figure III.23 Evolution de la masse de liquide produite à partir des échantillons de xylane brut et imprégné par différents catalyseurs (kg), en fonction du temps de flash (s)

Tableau III.17 Vitesses ($kg.s^{-1}$), temps de début de réaction t_0 (s) et coefficient de régression linéaire R^2 associés à la production de liquide des xylanes bruts et imprégnés

Biomasse	***Vitesse***	t_0	R^2
Xylane	2,99E-06	0,032	0,66
Xylane + KCl 1% imp	1,50E-06	-0,591	0,81
Xylane + $MgCl_2$ 1% imp	1,47E-06	-0,303	0,78
Xylane + $NiCl_2$ 1% imp	1,46E-06	-0,327	0,87
Xylane + $ZnCl_2$ 1% imp	3,63E-06	0,446	0,94

Les vitesses de formation des liquides du xylane imprégné par KCl, $MgCl_2$ et $NiCl_2$ sont identiques. Elles sont deux fois plus faibles que la vitesse de formation du liquide pour le xylane seul et également deux fois plus faibles que les vitesses de pertes de masse. L'ajout de $ZnCl_2$ provoque l'augmente de la quantité de liquides produits pour un même temps de flash. La vitesse de formation des liquides associée augmente également.

III-III-1-3 Masse de charbon

La figure III.24 et le tableau III.18 exposent les résultats obtenus pour la production de charbon.

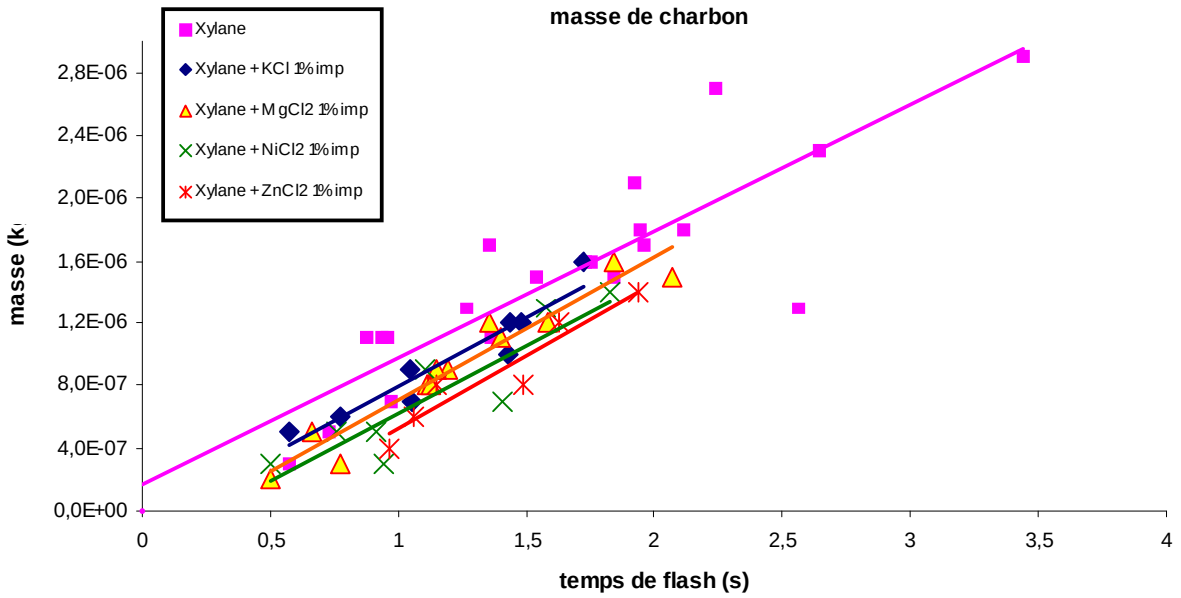


Figure III.24 Evolution de la masse de charbon produite par des échantillons irradiés de xylane brut et imprégné par différents catalyseurs (kg), en fonction du temps de flash (s) #

Tableau III.18 Vitesses ($kg.s^{-1}$), temps de début de réaction t_0 (s) et coefficient de régression linéaire R^2 associés à la production de charbon des xylanes bruts et imprégnés

Biomasse	***Vitesse***	t_0	R^2
Xylane	7,82E-07	-0,036	0,74
X + KCl 1% imp	8,90E-07	0,106	0,91
X + $MgCl_2$ 1% imp	9,12E-07	0,225	0,93
X + $NiCl_2$ 1% imp	8,64E-07	0,274	0,81
X + $ZnCl_2$ 1% imp	9,33E-07	0,443	0,90

Pour des temps de flash allant jusqu'à 2200 ms, la production de charbon diminue légèrement lorsqu'on associe un catalyseur (quelque soit la nature du catalyseur ajouté). Les vitesses de formation du charbon sont toutes du même ordre de grandeur en présence d'un catalyseur, elles sont supérieures à la vitesse de formation du charbon dans le cas du xylane brut. Mais cette différence n'est peut être pas significative au vu de la valeur du coefficient de régression linéaire associé au xylane pur.

III-III-1-4 Masse de gaz

Les résultats en production de gaz sont très dispersés (Figure III.25). Comme pour la cellulose, il n'y a pas de réelles tendances qui se dégagent (les structures chimiques du xylane et de la cellulose sont proches).

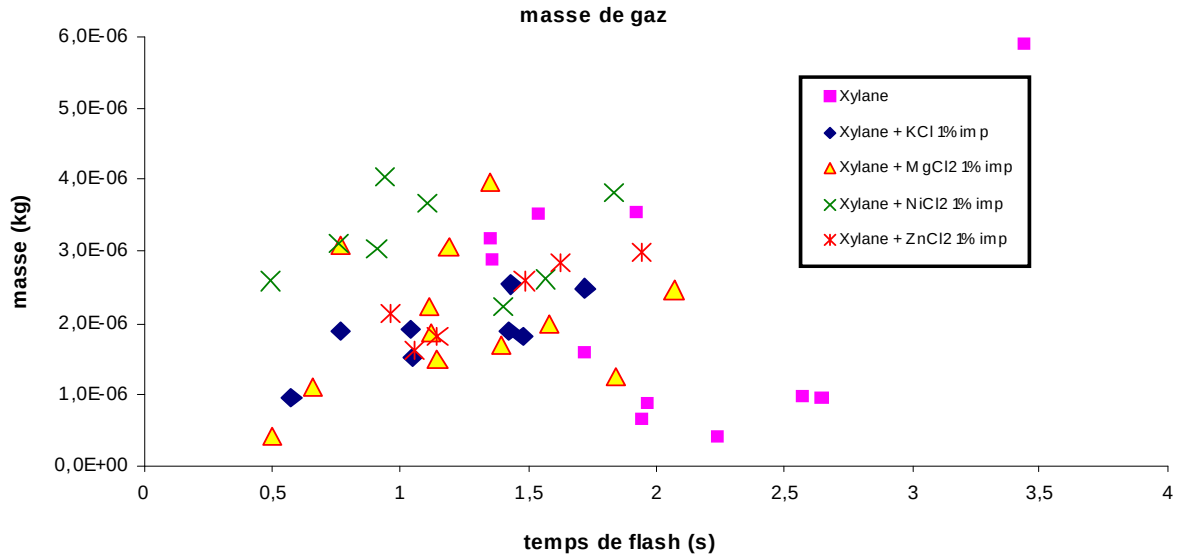


Figure II.25 Evolution de la masse de gaz produite par des échantillons irradiés de xylane brut et imprégné par différents catalyseurs (kg), en fonction du temps de flash (s)

III-III-2- Evolution des « compositions et natures » des produits

III-III-2-1 Composition des gaz

L'évolution des fractions volumiques des gaz issus de la pyrolyse du xylane pur et imprégné est également indépendante du temps de flash (voir Annexe A9).

La pyrolyse du xylane imprégné ou non donne très peu de dioxyde de carbone (voir Tab III.19), comme la cellulose. Ceci n'est pas surprenant car les formules chimiques de ces 2 composés sont très proches. Cette pyrolyse conduit également à la formation très réduite d'hydrocarbures légers (y compris le méthane). Il semble que la présence de catalyseurs favorise la production d'hydrogène (excepté pour l'imprégnation par $NiCl_2$). La formation de monoxyde de carbone diminue également en présence de catalyseurs, sauf pour $NiCl_2$. La pyrolyse de xylane pur et imprégné par des catalyseurs conduit donc à la formation quasiment exclusive d'hydrogène et de monoxyde de carbone, les catalyseurs ayant pour effet de diminuer la formation peu importante mais parasite d'hydrocarbures légers et de CO_2. Ce résultat est très intéressant puisqu'il permettrait la valorisation du gaz de synthèse (Fischer-Tropsch).

Tableau III.19 Fractions volumiques moyennes des gaz issus de la pyrolyse de xylane seul et imprégné par des catalyseurs

fraction volumique	Xylane	X + KCl 1% imp	X + $MgCl_2$ 1% imp	X + $NiCl_2$ 1% imp	X + $ZnCl_2$ 1% imp
CH_4	0,03	0,01[8]	0,02	0,03	0,02
HC hors CH_4	0,01	0,00[8]	0,00	0,00	0,00
H_2	**0,55**	**0,69**	**0,64**	**0,50**	**0,74**
CO	**0,36**	**0,26**	**0,31**	**0,43**	**0,22**
CO_2	0,05	0,04	0,03	0,04	0,02

[8] Mêmes remarques que pour la cellulose p9 : dans les cas ou la valeur de la moyenne est inférieure à l'erreur, la borne supérieure est indiquée par la valeur de l'erreur annoncée et la borne inférieure est 0.

III-III-2-2 Natures des charbons

III-III-2-2-1 Expériences d'oxydation en température programmée

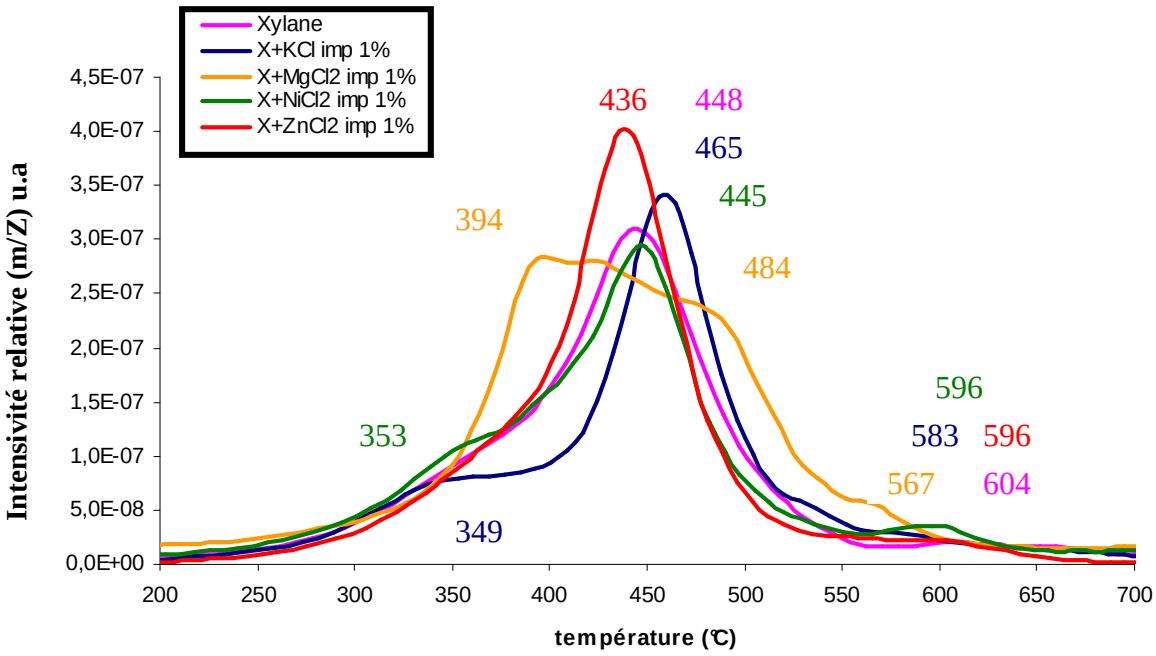


Figure III.26 Suivi de la formation de CO_2 en fonction de la température lors de la TPO de charbons de xylanes seul et imprégnés

Bien que les structures chimiques des xylanes et de la cellulose soient très proches, les profils de TPO et donc les charbons issus de la pyrolyse de cellulose et de xylane sont très différents (Figure III.26).

Lors de ces expériences de TPO, les profils de TPO des charbons de xylane pur, de xylane imprégné par KCl, de xylane imprégné par $NiCl_2$ et de xylane imprégné par $ZnCl_2$ sont similaires. Le profil du charbon de xylane seul présente un pic principal non symétrique vers 448°C et un léger épaulement vers 604°C. Le profil de TPO du charbon de xylane imprégné par $ZnCl_2$ est tout à fait semblable au profil observé pour le xylane pur (un pic principal vers 436°C et un léger épaulement vers 596°C). Le pic principal de l'échantillon imprégné par $NiCl_2$ se situe vers 445°C, un premier épaulement est observé vers 596°C comme pour l'échantillon de charbon de xylane pur. La différence entre ces deux échantillons est qu'il y a un second épaulement vers 353°C. L'échantillon de xylane imprégné par KCl présente lui aussi un pic principal vers 465°C, un premier épaulement vers 583°C puis un second vers 349°C (comme pour $NiCl_2$). Le dernier échantillon est différent. Un palier est observé pour cet échantillon imprégné par $MgCl_2$ de 394 à 484°C ainsi qu'un épaulement à 567°C.

L'imprégnation de catalyseur sur du xylane ne semble donc pas influencer beaucoup les profils de TPO, sauf dans le cas de l'ajout de $MgCl_2$.

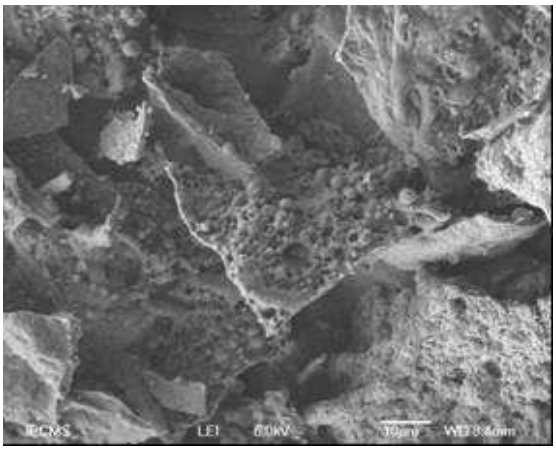
III-III-2-2-2 Observations en microscopie électronique à balayage

A l'œil nu, le charbon issu de la pyrolyse de xylane est très friable. Il se détache de la pastille en formant des feuillets ressemblant à de la dentelle. Sa couche peut atteindre 3 à 4 mm après une pyrolyse de 1 à 2 minutes.

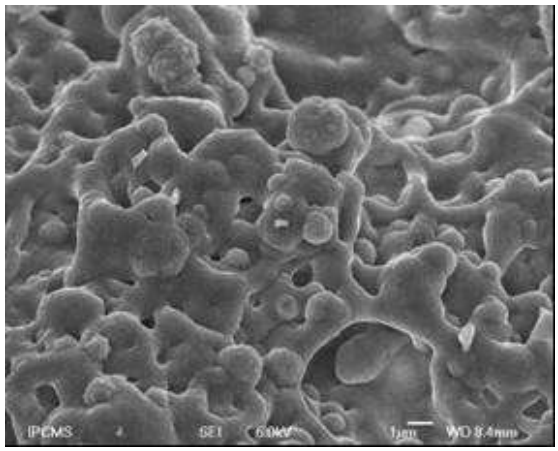
Les figures III.27 a, b, c, d, e et f donnent les clichés MEB du charbon de xylane pur. Ce charbon semble être issu d'une phase fondue (ILC) très visqueuse et de solidifications assez brusques. Des sphères sont présentes à la surface. Quelle est l'origine de ces structures ? Plusieurs hypothèses sont possibles :

- elles peuvent contenir des gaz bloqués lors du refroidissement
- la solidification est semblable à celle de la lave (hypothèse du passage par une phase fondue validée). Le mode de croissance se ferait par éclatement de ces sphères, permettant la formation d'une autre vésicule qui elle-même éclaterait en donnant naissance à une nouvelle sphère.

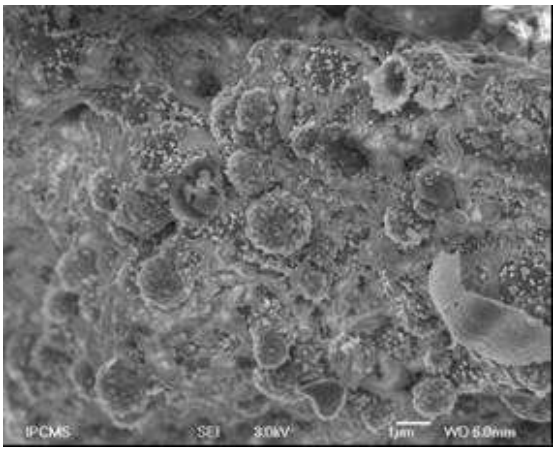
Les micrographes du charbon issu de la pyrolyse de xylane imprégné par 1% de $ZnCl_2$ révèlent la même morphologie que les structures associées au xylane pur (fig III.26f). Ces résultats confirment ceux obtenus en TPO.



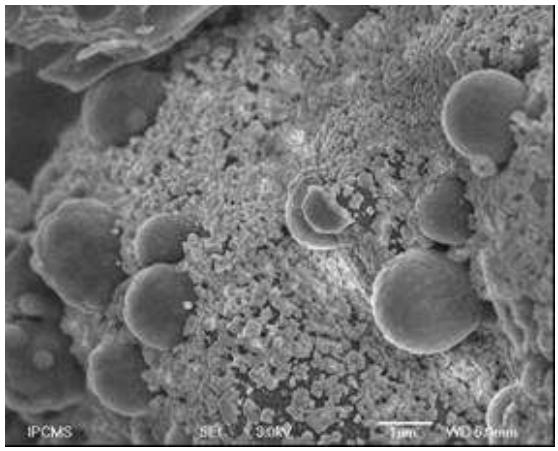
a



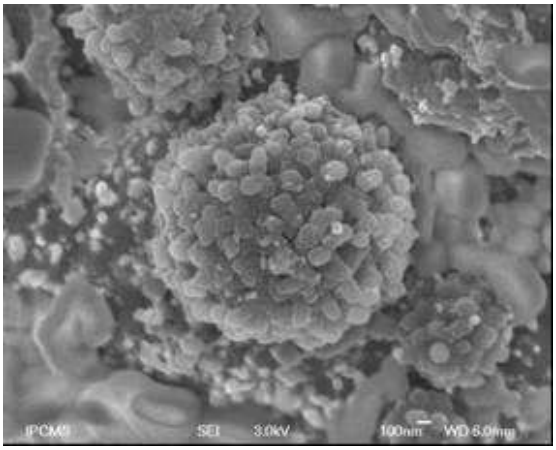
b

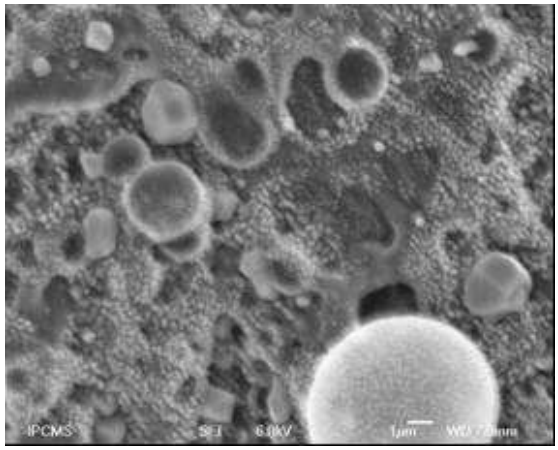


c



d

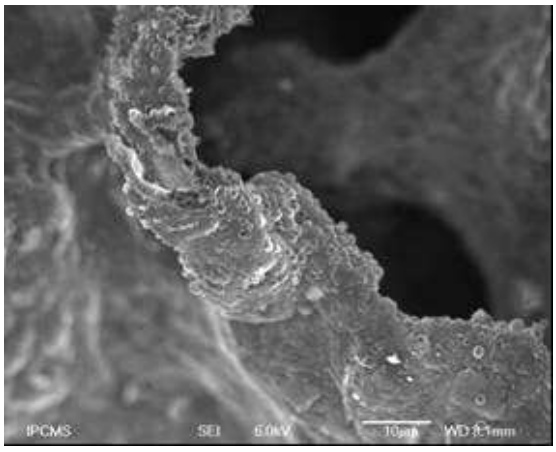


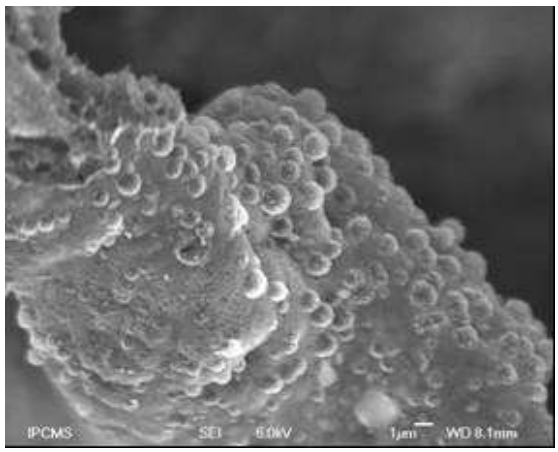


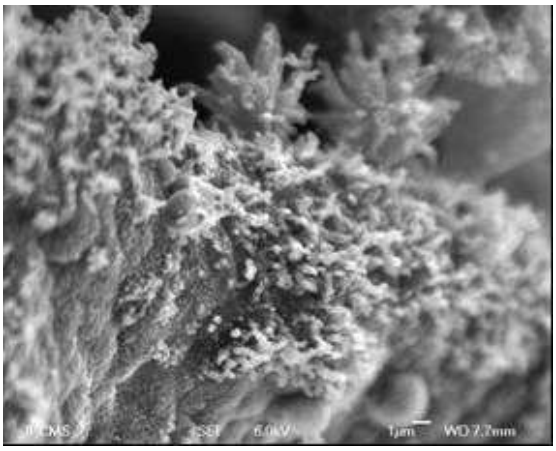
e f

Figure III.27 Micrographes MEB du charbon issu de la pyrolyse du xylane pur (a, b, c, d, e) et de xylane imprégné par 1% de $ZnCl_2$ (f)

La structure du charbon issu de la pyrolyse de xylane imprégné par 1% de KCl est très proche de celle du charbon de xylane pur (Figure III.28). Les vésicules sont présentes en surface. D'autres structures sont observées, des croissances sous forme de tubes ressemblant à des coraux (Figure III.28), ces structures en forme de tubes avaient déjà été observées pour la cellulose (Figure III.9).







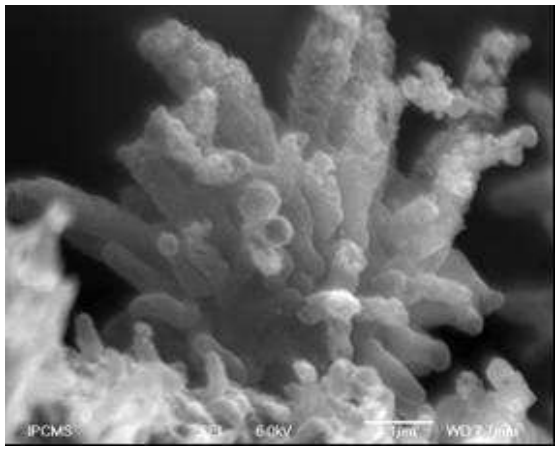


Figure III.28 Micrographes MEB du charbon issu de la pyrolyse du xylane imprégné par 1% de KCl

Ces mêmes structures sont observées pour le charbon issu de la pyrolyse de xylane imprégné par 1% de $NiCl_2$ (Fig III.29). Ainsi, en rapprochant ces observations des résultats obtenus en TPO, ces croissances pourraient être associées à un type de carbone dont l'oxydation serait visible vers 350°C en TPO.

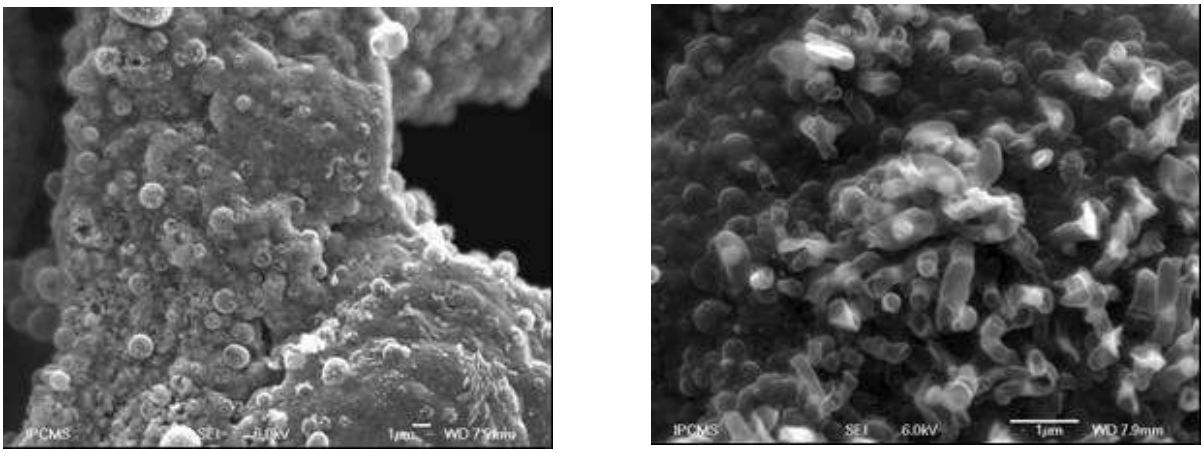


Figure III.29 Micrographes MEB du charbon issu de la pyrolyse du xylane imprégné par 1% de $NiCl_2$

Les sphères en surface sont également observées pour le xylane imprégné par 1% de $MgCl_2$. Une structure différente en forme d'épingle est également présente (Fig III.30). Il s'agit de tubes fins terminés par une sphère. Cette autre structure pourrait expliquer les différences observées en TPO. En effet, le charbon de xylane imprégné par 1% de $MgCl_2$ possède un profil différent des autres charbons.

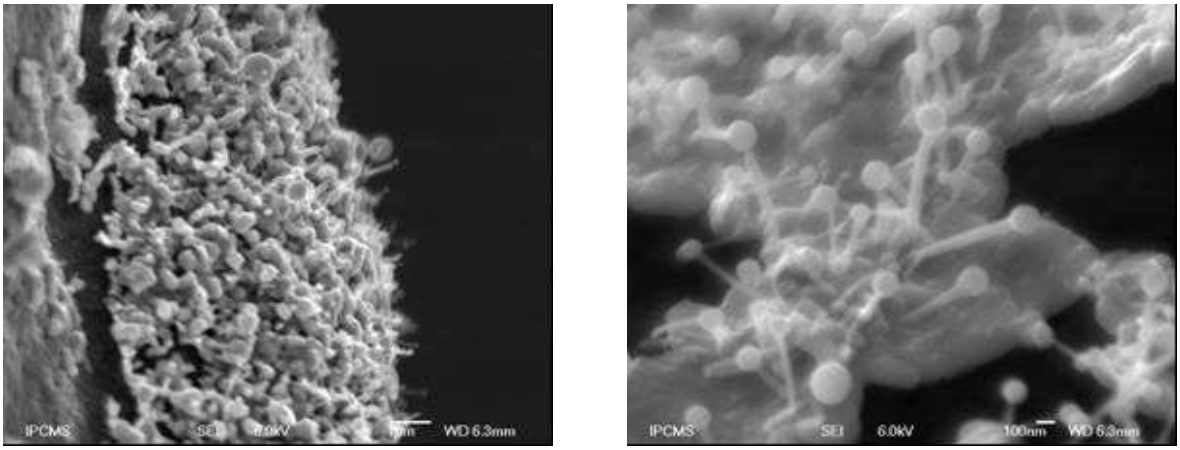


Figure III.30 Micrographes MEB du charbon issu de la pyrolyse du xylane imprégné par 1% de $MgCl_2$

Ainsi, la morphologie principale des charbons issus de la pyrolyse de xylane montre qu'ils seraient issus d'une matière très visqueuse de laquelle s'échapperait des gaz (sphères à leur surface). En fonction du catalyseur ajouté, d'autres structures s'additionnent : des tubes regroupés en forme de coraux ou bien des structures en forme d'épingle.

III-III-3- Conclusions pour le xylane

L'influence de catalyseurs sur la pyrolyse de xylane est beaucoup moins nette que pour la cellulose. La perte de masse ne semble pas être affectée. La production de liquide diminue, celle de charbon est constante alors qu'aucune conclusion ne peut être tirée pour les gaz.

Comme pour la lignine, la proportion d'hydrogène augmente alors que celle de CO diminue. Les proportions sont toutefois moins importantes que pour la lignine.

Des structures originales ont été mises en avant pour les charbons en forme de coraux et de sphères permettant également de valider le choix de notre schéma cinétique (passage par une phase fondue qui se solidifie et dont des gaz s'échappent). Cette observation pourrait trouver une application dans le domaine de la production de charbons actifs.

III-IV- Autre point de vue : effets par catalyseurs

Dans cette partie, un récapitulatif des résultats par catalyseur sera effectué. Puis ces résultats seront comparés avec ceux de la littérature et avec ceux obtenus par nos partenaires de l'ACI BIOMASTERS. Les travaux du laboratoire de St Avold (ATG et Py-GC/MS) nous permettent de comparer les pertes de masse, la production de liquide et de charbon (quantités).

III-IV-1- Effet de KCl

III-IV-1-1 Effet sur l'évolution des différentes masses

Pour un temps de flash donné, l'ajout de KCl entraine une diminution systématique de la perte de masse de la cellulose, de la lignine et du xylane lors d'une pyrolyse au four à image (par rapport à la biomasse brute).

Les résultats observés pour la cellulose, la lignine donnent les mêmes tendances générales que celles observées par Jensen *et al* [Jensen et al, 1998] avec KCl en pyrolyse lente : diminution de la production de liquide et augmentation du charbon et NaCl dans cette même famille des alcalins pour Jakab *et al* [Jakab *et al*, 1993, 1997].

Dans un premier temps, l'étude sur la cellulose réalisée avec les partenaires de l'ACI BIOMASTERS du Laboratoire de St Avold a permis, en comparant différentes techniques de pyrolyse : ATG, Py/GC-MS, four à image de confirmer que les mêmes tendances sont observées en conditions de pyrolyse lente ou rapide pour la cellulose associée à KCl : production plus élevée de char et diminution des liquides [Khelfa *et al*, 2007 ; Auber *et al*, 2007]. Williams *et al* [Williams *et al*, 1994] avaient également montré ces tendances avec NaCl (même famille des alcalins).

L'addition de KCl ne conduit pas à une profonde modification des mécanismes de dégradation du xylane et de la lignine en ATG, c'est-à-dire la production de charbon et la perte de masse [Lédé *et al*, 2007 ; Jensen *et al*, 1998 ; Yang *et al*, 2006]. Les mêmes tendances ont été observées pour la pyrolyse au four à image.

III-IV-1-2 Effet sur la composition des gaz

Le tableau III.20 récapitule l'effet de l'imprégnation de KCl sur la cellulose, la lignine et le xylane.

Tableau III.20 Fractions volumiques des gaz issus de la pyrolyse de cellulose, lignine et xylane bruts et imprégnés par KCl

fraction volumique	C	C + KCl 1% imp	C + KCl 15% imp	L	L + KCl 1% imp	X	X + KCl 1% imp
CH_4	0,04	0,04	0,01 à 0,07	0,14	0,08	0,03	0,01[9]
HC hors CH_4	0,02	0,00[9]	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00
H_2	**0,15**	**0,39**	**0,40**	**0,26**	**0,49**	**0,55**	**0,69**
CO	**0,79**	**0,47**	**0,46**	**0,39**	**0,30**	**0,36**	**0,26**
CO_2	0,00	0,10	0,10	0,21	0,12	0,05	0,04[9]

Lorsque 1% de KCl (1% en cation, voir chapitre II) est ajouté à de la cellulose, de la lignine ou du xylane, les gaz issus de leurs pyrolyses sont plus riches en hydrogène et la teneur en monoxyde de carbone diminue légèrement. A l'issu de la pyrolyse de cellulose, de lignine ou de xylane préalablement imprégnés par du KCl, il ne se forme pas d'hydrocarbure léger (hors méthane).

Lorsque 15% de KCl sont imprégnés sur de la cellulose, la répartition des gaz est identique à celle obtenue avec 1%. Ainsi la proportion de KCl n'interviendrait pas, ceci renforce encore l'hypothèse qu'il doit exister un optimum à la quantité de catalyseur introduite.

III-IV-1-3 Effet sur la nature des charbons

Les charbons obtenus par pyrolyse de cellulose, lignine et xylane préalablement imprégnés par KCl présentent tous des morphologies différentes des chars issus des produits purs. Elles se présentent sous forme de structures creuses repliées sur elles même à l'extrémité pour le charbon de cellulose ou bien de sphères pour le charbon de lignine et de xylane. Le charbon issu de la pyrolyse de xylane préalablement imprégné par KCl présente aussi des structures sous forme de coraux. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus pour l'oxydation en température programmée, c'est-à-dire que le profil d'oxydation du charbon est différent lorsqu'il est en présence de KCl (cette constatation est toutefois à nuancer pour le xylane et le xylane imprégné par KCl car les profils de TPO sont similaires).

[9] Dans tous les cas ou la valeur de la moyenne est inférieure à l'erreur, nous considérerons que la borne supérieure est indiquée par la valeur de l'erreur annoncée et que la borne inférieure est 0.

III-IV-2- Effet de $MgCl_2$

III-IV-2-1 Effet sur l'évolution des différentes masses

L'étude sur la cellulose montre qu'en pyrolyse rapide, la présence de $MgCl_2$ provoque l'augmentation de la production de char et la diminution de la production de liquide. Ces résultats ont aussi été observés en pyrolyse lente [Auber *et al*, 2007 ; Khelfa *et al*, 2007 ; Khelfa *et al*, 2008].

$MgCl_2$ associé à la lignine en pyrolyse rapide entraine la diminution de la production de liquide et de gaz. La production de charbon augmente légèrement, les mêmes tendances ont été constatées en pyrolyse lente pour $MgCl_2$ [Lédé *et al*, 2007].

III-IV-2-2 Effet sur la composition des gaz

Les effets de l'imprégnation de $MgCl_2$ sur les gaz issus de la pyrolyse de la cellulose, de la lignine et du xylane sont donnés dans le tableau III.21.

Tableau III.21 Fractions volumiques des gaz issus de la pyrolyse de cellulose, lignine et xylane bruts et imprégnés par $MgCl_2$

fraction volumique	C	C+ $MgCl_2$ 1% imp	L	L + $MgCl_2$ 1% imp	X	X + $MgCl_2$ 1% imp
CH_4	0,04	0,01 à 0,07	0,14	0,07	0,03	0,02[10]
HC hors CH_4	0,02	0,00[10]	0,00	0,03	0,01	0,00
H_2	**0,15**	**0,36**	**0,26**	**0,36**	**0,55**	**0,64**
CO	0,79	0,48	0,39	0,41	0,36	0,31
CO_2	0,00	0,10	0,21	0,13	0,05	0,03[10]

Lorsque $MgCl_2$ est imprégné sur de la cellulose, de la lignine ou du xylane, les gaz issus de leur pyrolyse sont plus riches en hydrogène. L'effet sur cellulose est plus important que pour les autres biomasses. Les conséquences de l'ajout de $MgCl_2$ sur la formation des autres gaz ne semblent pas obéir à des règles précises. Une diminution de la part de CO est observée pour la cellulose et le xylane (les structures chimiques de ces deux composés ont proches).

III-IV-2-3 Effet sur la nature des charbons

Les profils de TPO des charbons issus de la pyrolyse des biopolymères imprégnés par $MgCl_2$ présentent tous des pics plus larges que ceux obtenus pour les autres catalyseurs. Ce résultat suggère que ces charbons possèdent plusieurs structures de stabilités différentes. Les clichés MEB montrent ces différentes structures (excroissances à l'extrémité des « coulées » de l'intermédiaire liquide engendrant le charbon et sphères « aplaties » pour l'association avec la lignine et épingles et sphères pour le xylane).

[10] Dans tous les cas ou la valeur de la moyenne est inférieure à l'erreur, nous considérerons que la borne supérieure est indiquée par la valeur de l'erreur annoncée et que la borne inférieure est 0.

III-IV-3- Effet de $NiCl_2$

III-IV-3-1 Effet sur l'évolution des différentes masses

Pour toutes les biomasses, au four à image, l'ajout de $NiCl_2$ entraine une diminution de la perte de masse et de la production du liquide. La quantité de charbon augmente fortement pour la cellulose et reste stable pour la lignine et le xylane. Les mêmes tendances sont observées en pyrolyse lente [Auber *et al*, 2007 ; Khelfa *et al*, 2007 ; Khelfa *et al*, 2008 ; Lédé *et al*, 2007]. Cette forte augmentation du charbon est également notée par Williams *et al* [Williams *et al*, 1994] en ATG et dans un réacteur à lit fixe pour la pyrolyse de la cellulose associée au chlorure de nickel.

III-IV-3-2 Effet sur la composition des gaz

Le tableau III.22 donne les fractions volumiques des gaz issus de la pyrolyse de cellulose, lignine et xylane purs et imprégnés par $NiCl_2$.

Tableau III.22 Fractions volumiques des gaz issus de la pyrolyse de cellulose, lignine et xylane bruts et imprégnés par $NiCl_2$

fraction volumique	C	C + $NiCl_2$ 1% imp	C + $NiCl_2$ 15% imp	L	L+ $NiCl_2$ 1% imp	X	X + $NiCl_2$ 1% imp
CH_4	0,04	0,04	0,01	0,14	0,11	0,03	0,03
HC hors CH_4	0,02	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00
H_2	**0,15**	**0,62**	**0,42**	**0,26**	**0,47**	0,55	0,50
CO	**0,79**	**0,29**	**0,56**	**0,39**	**0,31**	0,36	0,43
CO_2	**0,00**	**0,05**	**0,01**	**0,21**	**0,10**	**0,05**	**0,04**

La proportion volumique d'hydrogène produit lors de la pyrolyse de lignine ou de cellulose augmente en présence de $NiCl_2$. Pour le xylane, la proportion volumique d'hydrogène varie peu lors d'un ajout de nickel. L'effet est très important pour la cellulose imprégnée par 1% de nickel. L'augmentation de la teneur en nickel imprégné sur la cellulose ne favorise pas la production d'hydrogène. La trop forte présence de $NiCl_2$ inhibe certaines réactions. Ce résultat est différent de ce qui avait été montré pour KCl. Enfin, ce catalyseur est celui qui entraine la plus faible production de CO_2.

III-IV-3-3 Effet sur la nature des charbons

L'imprégnation de $NiCl_2$ sur de la cellulose ou sur de la lignine ne semble pas avoir de conséquence sur la morphologie des charbons issus de leurs pyrolyses. En effet, les clichés MEB révèlent des structures proches des charbons issus de la pyrolyse des composés purs. En revanche des structures supplémentaires sont détectées dans le cas du xylane (tubes associés en forme de coraux). De plus, les suivis de formation du CO_2 lors de la TPO révèlent un pic à 669°C pour les charbons issus de lignine et de cellulose imprégnée par $NiCl_2$. Cette température est la température la plus élevée obtenue. Ceci montre que l'imprégnation de $NiCl_2$ favorise la stabilité et « l'aspect structuré » des charbons.

III-IV-4- Effet de $ZnCl_2$

III-IV-4-1 Effet sur l'évolution des différentes masses

Pour toutes les biomasses, l'ajout de $ZnCl_2$ entraine une diminution de la perte de masse. Il est difficile de faire un bilan pour les gaz puisque leur production augmente pour la cellulose, diminue pour la lignine et stagne pour le xylane. La quantité de charbon produite est particulièrement intéressante à observer :

- elle augmente fortement pour la cellulose. Ce résultat avait déjà été constaté par Shafizadeh et Khelfa *et al* en pyrolyse lente [Shafizadeh, 1981 ; Auber *et al*, 2007 ; Khelfa *et al*, 2007 ; Khelfa *et al*, 2008 ; Lédé *et al*, 2007,] ainsi que par Williams *et al* [Williams *et al*, 1994] en ATG et dans un réacteur à lit fixe. Ce dernier relevant également une forte diminution de la production de liquide (comme au four à image)
- elle est stable pour la lignine au four à image mais augmente en pyrolyse lente [Jakab *et al*, 1997]
- elle augmente fortement pour le xylane au four à image et en pyrolyse lente [Shafizadeh *et al*, 1972]

III-IV-4-2 Effet sur la composition des gaz

Ce catalyseur est celui dont l'effet sur la composition des gaz issus de la pyrolyse est le plus important. En effet, pour la pyrolyse de lignine et de xylane, ce catalyseur permet de produire le gaz le plus riche en hydrogène et le plus pauvre en monoxyde de carbone (voir Tab III.23).

Tableau III.23 Fractions volumiques des gaz issus de la pyrolyse de cellulose, lignine et xylane bruts et imprégnés par $ZnCl_2$

fraction volumique	C	C + $ZnCl_2$ 1%	L	L+ $ZnCl_2$ 1%	X	X + $ZnCl_2$ 1%
CH_4	0,04	0,03	0,14	0,06	0,03	0,02
HC hors CH_4	0,02	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00
H_2	**0,15**	**0,58**	**0,26**	**0,58**	**0,55**	**0,74**
CO	**0,79**	**0,32**	**0,39**	**0,23**	**0,36**	**0,22**
CO_2	0,00	0,07	0,21	0,13	0,05	0,02

III-IV-4-3 Effet sur la nature des charbons

Les charbons issus de la pyrolyse des biopolymères imprégnés par $ZnCl_2$ possèdent les mêmes structures que les charbons de biopolymères bruts. Cette information est contradictoire au fait que les profils de TPO des charbons associés à $ZnCl_2$ sont différents de ceux des charbons des biopolymères bruts. Ils semblent toutefois plus poreux.

III-V- Incertitudes sur les résultats

Toute étude comparative n'a de sens que si on exprime les incertitudes sur les résultats. Les manipulations au four à image requièrent de la précision et même si l'expérimentateur procède soigneusement aux manipulations, on ne peut exclure une certaine marge d'erreur. Effectuer un flash au four à image entraine des erreurs sur toutes les pesées mais également sur la mesure des temps de flash car le flash se fait manuellement. Autrement dit, les erreurs sur les mesures se répercutent sur l'axe des abscisses et sur l'axe des ordonnées. On ne peut donc pas envisager de déterminer ces erreurs par une méthode statistique classique (les lois classiques ne font intervenir une incertitude que sur l'un des deux axes). Nous avons donc choisi « d'estimer » ces incertitudes et faisant des études de reproductibilité. Pour cela nous avons effectué plusieurs flash autour d'un même temps de flash pour de la cellulose brute à petit et à temps de flash intermédiaire (une mesure à grand temps de flash est difficilement répétable exactement) et nous avons mesuré la perte de masse.

Les figures III.31 et III.32 (se rapportant à la figure III.1) permettent d'estimer la reproductibilité des mesures pour deux temps de flash différents: à 0,15s (petit temps de flash) et à 1,2s (temps de flash intermédiaire). La droite représentée sur ces figures correspond à la régression linéaire calculée précédemment (c'est-à-dire avec tous les points de la figure III.1) qui nous a permis d'estimer la vitesse de perte de masse.

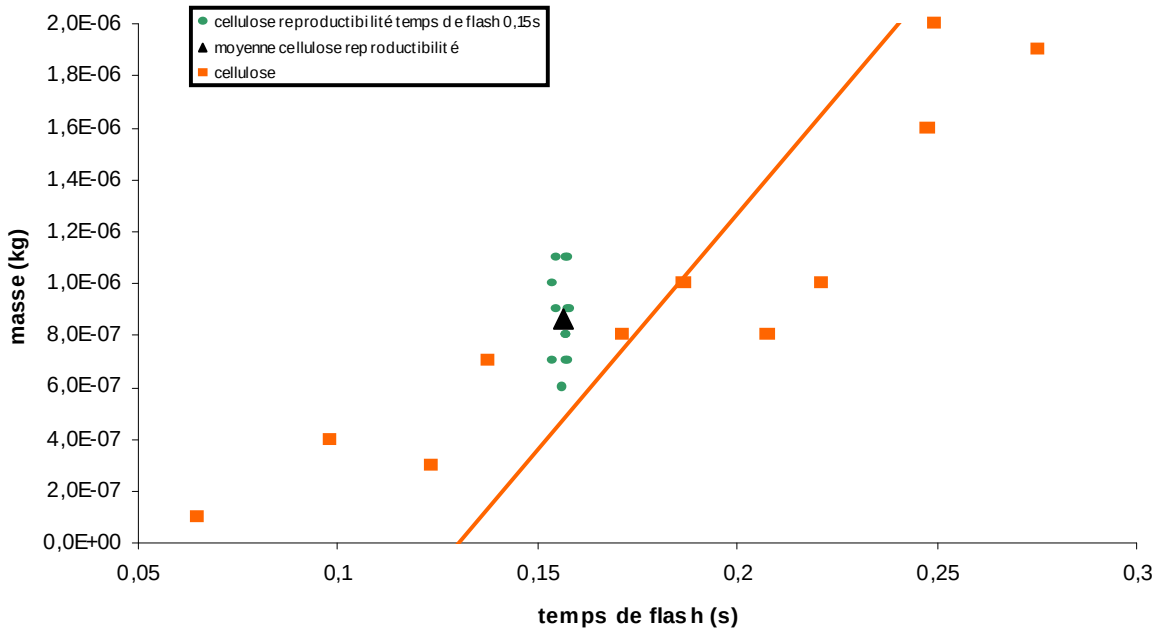


Figure III.31 Estimation de la reproductibilité pour les petits temps de flash

L'observation de ces deux figures permet de constater que l'erreur absolue sur les quantités mesurées croit avec le temps de flash. L'erreur sur les masses peut être estimée à plus ou moins $0{,}3.10^{-6}$ kg pour un temps de flash de 0,15s (c'est-à-dire une erreur relative de 40% environ) et à plus ou moins 4.10^{-6} kg pour un temps de flash de 1,2 s (soit une erreur relative de presque 20%). Il faudra donc se méfier des différences observées sur les quantités. Certaines ne sont pas significatives (voir tableau III.24).

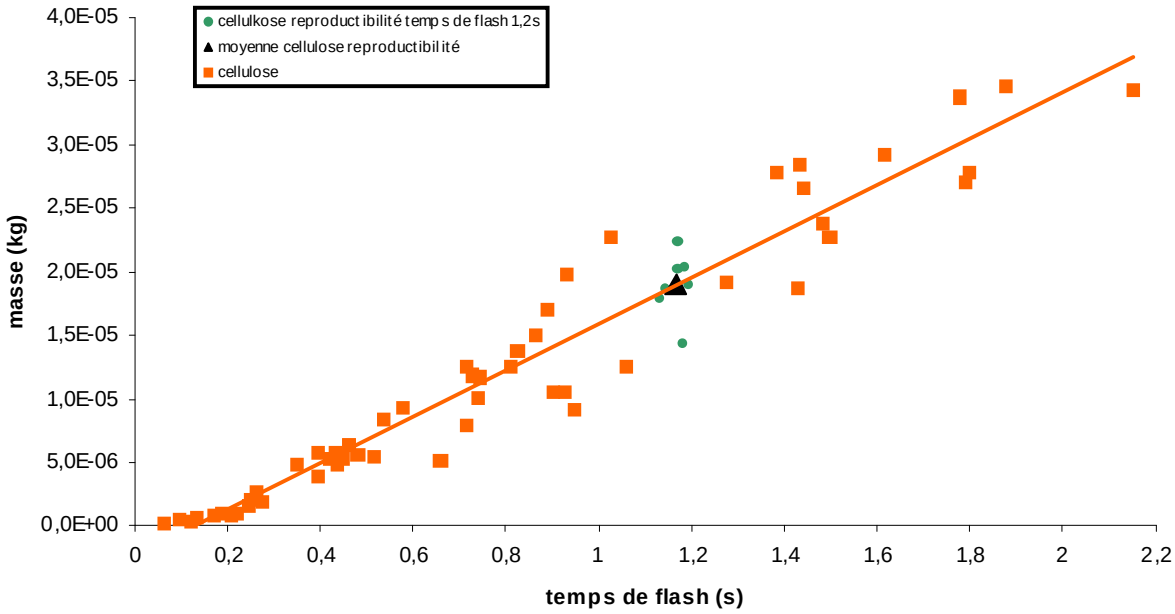


Figure III.32 Estimation de la reproductibilité pour les temps de flash intermédiaires

L'influence des erreurs semble être moindre en ce qui concerne le calcul des vitesses par régression linéaire. En effet, pour les deux temps de flash étudiés, les points sont relativement proches de la droite de régression et la valeur moyenne est située très proche de la valeur calculée par la régression (voir sur la droite de régression pour 1,2s).

On estime que la reproductibilité ne dépend pas du type de biomasse étudié, c'est-à-dire que les reproductibilités de la lignine, du xylane et des différents bouleaux (chapitre IV) sont les mêmes que celle de la cellulose. On estimera donc les erreurs absolues de la même façon.

L'étude de la reproductibilité n'a pas été effectuée pour les liquides et les gaz car pour mesurer ces masses nous nous trouvons déjà dans une zone ou il est difficile d'effectuer des manipulations au même temps de flash.

III-VI- Synthèse des résultats

Dans ce chapitre beaucoup de résultats ont été énoncés. Afin d'aider le lecteur à faire un tri, à mieux visualiser ce qu'il faut retenir et ce qui est la plus significatif, un tableau de synthèse (tableau III.24) a été réalisé, en tenant compte des remarques précédentes sur les incertitudes. Ce tableau est un tableau comparatif. Les comparaisons sont effectuées entre la biomasse brute et les biomasses imprégnées. Des signes sont utilisés :

1) + signifie : « augmentation par rapport à la biomasse brute »
2) + + + signifie : « très forte augmentation par rapport à la biomasse brute »
3) - signifie : « diminution par rapport à la biomasse brute »
4) - - - signifie : « très forte diminution par rapport à la biomasse brute »
5) x signifie : « pas d'effet significatif par rapport à la biomasse brute »
6) / signifie « ne peut être estimé » (valeurs trop dispersées, mauvais bilans de matière …)
7) Les cases grisées signifient que les expériences n'ont pas été effectuées

Rappel : L'annexe A9 de ces figures montre qu'en calculant la moyenne des valeurs des fractions volumiques des gaz, on peut estimer que les moyennes que nous donnons sont définies à plus ou moins 0,04 pour H_2, CO et CO_2 et 0,02 pour les hydrocarbures.

Tableau III.24 : Synthèse des résultats

			KCl 1% imp	KCl 15% imp	$MgCl_2$ 1% imp	$NiCl_2$ 1% imp	$NiCl_2$ 15% imp	$ZnCl_2$ 1% imp
cellulose	Vitesse de formation	pdm	-	-	-	-	-	-
		char	+ +	+ +	+ + +	+ +	+ +	+ +
		liquide	- - -	- - -	- - -	- - -	- - -	- - -
		gaz	/	/	/	/	/	/
	quantité	pdm	-	-	-	-	-	-
		char	+	+	+ + +	+	+ +	+
		liquide	- - -	- - -	- - -	- - -	- - -	- - -
		gaz	+	+	+	+	+	+
	Composition volumique du gaz	H_2	+	+	+	+ + +	+	+ +
		CO	-	-	-	- - -	-	- -
		CO_2	+	+	+	+	x	+
		HC[11]	x	x	x	x	x	x
		CH_4	x	x	x	x	x	x
lignine	Vitesse de formation	pdm	-		-	-		-
		char	-		-	-		-
		liquide	-		-	x		x
		gaz	-		-	-		-
	quantité	pdm	-		-	-		-
		char	-		-	-		-
		liquide	- -		- -	- -		- -
		gaz	-		-	-		-
	Composition volumique du gaz	H_2	+		+	+		+ +
		CO	-		x	-		-
		CO_2	-		-	-		-
		HC	x		x	x		x
		CH_4	-		-	x		-
xylane	Vitesse de formation	pdm	-		x	-		x
		char	+		+	+		+
		liquide	-		-	-		+
		gaz	/		/	/		/
	quantité	pdm	x		x	x		x
		char	x		x	x		x
		liquide	x		x	x		x
		gaz	/		/	/		/
	Composition volumique du gaz	H_2	+		+	x		+
		CO	-		-	-		- -
		CO_2	x		x	x		x
		HC	x		x	x		x
		CH_4	x		x	x		x

[11] HC : hydrocarbures légers hors CH_4

III-VII- Conclusion

Les évolutions des différentes masses mesurées lors de la pyrolyse de cellulose, lignine et hémicellulose brutes et imprégnées par différents catalyseurs montrent clairement que la nature du catalyseur ne semble pas avoir d'influence significative. Globalement, l'ajout d'un catalyseur présent naturellement ou non dans la biomasse a tendance à augmenter les quantités de charbon produites à diminuer les vitesses et quantité de perte de masse et la vitesse de production des liquides ainsi que leurs quantités.

L'action de certains catalyseurs sur les biopolymères se distingue. Par exemple la présence de $MgCl_2$ semble faire augmenter de façon très importante les quantités de charbon produites et celles de $NiCl_2$ et $ZnCl_2$ favorisent de façon systématique la fraction d'hydrogène au sein des gaz.

Les analyses des gaz issus de pyrolyses de biopolymères associés à des catalyseurs montrent que la composition volumique des différents gaz ne varie pas en général en fonction du temps de flash.

Si la nature du catalyseur ajouté n'a pas d'influence sur la tendance globale d'évolution des différentes masses, ce n'est pas le cas pour la composition des gaz et la nature des charbons issus de la pyrolyse. L'observation des charbons de cellulose, lignine et xylane issus de la pyrolyse a permis de valider notre schéma cinétique (chapitre IV). Nous avons mis en évidence que la pyrolyse de chaque biopolymère passe par une phase liquide intermédiaire (ILC) qui elle même se redécompose en gaz, liquide et solide.

De manière générale, il semble que la présence de catalyseurs favorise l'augmentation de la fraction volumique d'hydrogène et entraine une diminution de celle de monoxyde de carbone au sein des gaz. De plus, quelques essais montrent que les catalyseurs peuvent diminuer les fractions peu importantes mais parasites d'hydrocarbures légers et de CO_2. Ce résultat pourrait très intéressant puisqu'il permettrait la valorisation du gaz de synthèse (Fischer-Tropsch). Attention toutefois à cette remarque, ceci n'est valable que si la production de gaz totale est également favorisée !

Une étude particulière de l'ILC de la cellulose a montré que sa composition dépend également du catalyseur ajouté. L'ILC dépend aussi du temps de flash et du flux auquel la cellulose a été exposée. A haut flux et petit temps de flash, il ne contiendrait pas d'oligosaccharides anhydres. Ces informations nous ont permis de déduire que les catalyseurs ont sans doute une action en phase solide. Nous n'avons pas pu trancher sur la question suivante, « les catalyseurs agissent ils sur la décomposition de l'ILC en charbon, liquide, solide ? ». D'autres études sont nécessaires pour répondre à cette question.

L'approche linéaire considérée en première approximation pour représenter les variations de masses ne semble pas correcte pour décrire le comportement pyrolytique de la cellulose, de la lignine et de l'hémicellulose, les temps de début de réaction ne trouvant pas de signification physique (souvent négatifs).

Bibliographie du chapitre III

Ahmadpour A., Do D. D., The preparation of active carbons from coal by chemical and physical activation, Carbon, 34, 4, 471-479, 1996

Auber M., Courson C., Kiennemann A., Khelfa A., Finqueneisel G., Weber J.V., Kohler S., Ferrer M., Lédé J., Pyrolytic behaviour of cellulose impregnated by different catalysts under different heating conditions, Proceedings of the 15th european biomass conference and exhibition: biomass for energy, industrie and climate protection, Berlin, 2007

Baumlin S., Broust F., Bazer-Bachi F., Bourdeaux T., Herbinet O., Ndiaye F.T., Ferrer M., Lédé J., International Journal of Hydrogen Energy, 31, 2179-2192, 2006

Boutin O., Analyse des processus primaires de dégradation thermochimique de la biomasse, thèse INPL, LSGC-CNRS, Nancy, 1999

Boutin O., Ferrer M., Lédé J., Flash pyrolysis of cellulose pellets submitted to a concentrated radiation : experiments and modelling, Chem. Eng. Sci., 57,15-25, 2002

Courson C., Makaga E., Petit C., Kiennemann A., Development of Ni Catalysts for Gas Production from Biomass Gasification Reactivity in Steam- and Dry-Reforming, Catalysis Today, 63, 2-4, 25, 427-437, 2000

Courson C., Udron L., Petit C., Kiennemann A., Grafted NiO on natural olivine for dry reforming of methane, Science and Technology of Advanced Materials, 3, 3, 271-282, 2002

Demirbas A., Gaseous products from biomass by pyrolysis and gasification:effects of catalyst on hydrogen yield , Energy Conversion and Management , 43, 897–909, 2002

Demirbas A., Yields of hydrogen-rich gaseous products via pyrolysis from selected biomass samples, Fuel, 80, 1885-1891, 2001

Di Blasi C., Galgano A., Branca C., Effects of potassium hydroxyde impregantion on Wood Pyrolysis, Energy and Fuels, in press

Encinar J.M., Beltran F.J., Ramiro A., Gonzales J.F., Catalyzed pyrolysis of grape and olive bagasse. Influence of catalysts type and chemical treatment, Industrial & Engineering Chemistry Research, 36, 4176-4183, 1997

Jakab E., Faix O., Till F., Szekely T., The effect of cations on the thermal decomposition of lignins , Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 25, 185-194, 1993

Jakab E., Faix O., Till F., Thermal decomposition of milled Wood lignins studied by thermogravimetry/mass spectrometry, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 40-41,171-186, 1997

Jensen A., Dam-Johansen K., Wojtowicz M.A., M. A. Serio, TG-FTIR study of the influence of potassium chloride on wheat straw pyrolysis, Energy & Fuels, 12, 929-938, 1998

Khelfa A., Finqueneisel G., Weber J.V., Courson C., Kiennemann A. , Auber M., Kohler S., Ferrer M., Lédé J., Influence of different minerals on the primary mechanisms of cellulose thermal degradation, Proceedings of the 15th european biomass conference and exhibition: biomass for energy, industrie and climate protection, Berlin, 2007

Khelfa A., Finqueneisel G., Auber M., Weber J. V., Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 92, 3, 795–799, 2008

Klampfl C.W., Breuer G., Schwarzinger C., Köll B., Investigations on the Effect of Metal Ions on the Products Obtained From the Pyrolysis of Cellulose, Acta Chimica Slovenica 53, 437-443, 2006

Kohler S., Pyrolyse rapide de biomasses et de leurs constituants. Application à l'établissement de lois prévisionnelles, thèse, LSGC, INPL Nancy, 2009

Lédé J., Blanchard F., Boutin O., Radiant flash pyrolysis of cellulose pellets: products and mechanisms involved in transient and steady state conditions. Fuel 81, 10, 1269-1279, 2002

Lédé J., Kohler S., Ferrer M., Rochange S., Couhert C., Commandré J.M., Salvador S., Auber M., Kiennemann A., Courson C., Khelfa A., Finqueneisel G., Weber J. V., Rapport de synthèse finale du projet BIOMASTERS (ECD079), 2007

Le Dirach J., Contribution à l'industrialisation d'un procédé de gazéification, thèse INPL, LSGC-CNRS, Nancy, 2008

Lua, A.C., Yang, T., Characteristics of activated carbon prepared from pistachio-nut shell by zinc chloride under nitrogen and vacuum conditions. Journal of Colloid and Interface Science, 290, 505-513, 2005

Nava B., Project ERASMUS, Influence of catalysts on the radiant flash pyrolysis of different types of lignins, document interne, LSGC, INPL Nancy, 2006

Shafizadeh F., McGinnis G., Philpot C., Thermal degradation of xylan and related model compounds, Carbohydrate Research, 25, 23-33, 1972

Shafizadeh F., Basic principles of direct combustion, Biomass conversion process for energy and fuels, S.S Sofer, O.R Zaborsky, Eds, Plenum Press, New York, 103-124, 1981

Williams P.T., Horne P.A., The role of metal salts in the pyrolysis of biomass, Renewable Energy, 4, (1), 1-13, 1994

Yang T., Lua A.C., Textural and chemical properties of zinc chloride activated carbons prepared from pistachio-nut shells; Mater Chem Physics: 438-444, 2006

Chapitre IV Résultats pour les biomasses reconstituées, réelles et lavées, brutes et imprégnées

Ce chapitre se présente de la même manière que le précédent. Les résultats de pyrolyse énoncés pour le bouleau reconstitué pur sont ceux de Kohler [Kohler, 2009].

Les incertitudes exprimées dans le chapitre III sont aussi valables dans ce chapitre.

IV-I- Résultats pour les bouleaux reconstitués brut et imprégné

Le bois de bouleau reconstitué a été synthétisé à partir de ses biopolymères pris en proportions massiques :

- 40 % de cellulose commerciale (Sigma Aldrich)
- 39 % de xylane de bouleau commercial (Fluka)
- 21 % de lignine de bouleau AVIDEL

Deux méthodes différentes ont été utilisées pour les imprégnations :

- Méthode 1 : imprégnation de chaque constituant séparément puis mélange des constituants imprégnés dans les proportions énoncées ci-dessus
- Méthode 2 : mélange des trois constituants purs dans les proportions ci-dessus puis imprégnation du mélange.

L'imprégnation par la méthode 1 a été effectuée pour les quatre catalyseurs étudiés : KCl, $MgCl_2$, $NiCl_2$ et $ZnCl_2$. Les imprégnations ont été réalisées de manière optimale pour les trois biopolymères. Les imprégnations de la cellulose, de la lignine et du xylane sont différentes et suivent les recommandations établies dans le chapitre II.

L'imprégnation par la méthode 2 n'a été réalisée que pour deux catalyseurs ($MgCl_2$ et $NiCl_2$), uniquement à titre de comparaison. En effet, la méthode 1 est contraignante puisqu'elle implique trois imprégnations alors que la méthode 2 se déroule en une seule opération. Il s'agit d'une imprégnation qui se déroule selon la méthode développée pour l'imprégnation de la cellulose (composé majoritaire). $MgCl_2$ a été choisi car des différences significatives avaient été observées pour le composé brut et le composé imprégné par la méthode 1. Le choix du nickel vient du fait qu'il s'agit d'un élément souvent utilisé pour catalyser les processus de gazéification de la biomasse (voir chapitre I).

IV-I-1- Evolution des différentes masses

La majorité des bilans de matière bouclent entre 80 et 105% pour le bouleau reconstitué brut et imprégné avec les deux méthodes (voir Annexe A6). On note tout de même quelques bilans inférieurs, mais comme nous l'avons précisé dans le chapitre III, un mauvais bilan n'implique pas que les points associés ne s'inscrivent pas dans les tendances observés. Les points n'ont été ôtés de l'étude pour cette raison.

IV-I-1-1 Perte de masse

La variation de la perte de masse du bouleau reconstitué brut et imprégné par les catalyseurs est représentée sur la figure IV.1. Le tableau IV.1 répertorie les vitesses de perte de masse et les temps de début de réaction pour chaque catalyseur.

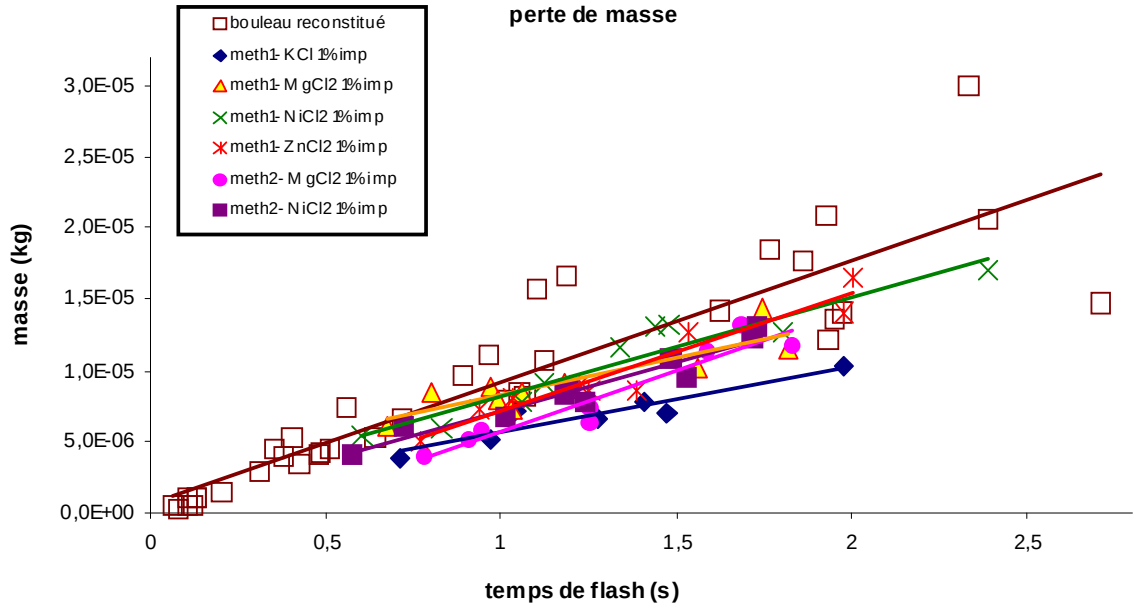


Figure IV.1 Evolution de la perte de masse des échantillons de bouleau reconstitué brut et imprégné par différents catalyseurs (kg) en fonction du temps de flash (s) #[1]

Tableau IV.1 Vitesses ($kg.s^{-1}$), temps de début de réaction t_0 (s) et coefficient de régression linéaire R^2 associés à la perte de masse du bouleau reconstitué brut et imprégné

Biomasse	***Vitesse***	t_0	R^2
Bouleau reconstitué	8,47E-06	-0,082	0,82
+ Méth1 KCl 1% imp	4,63E-06	-0,222	0,89
+ Méth1 $MgCl_2$ 1% imp	5,24E-06	-0,582	0,78
+ Méth1 $NiCl_2$ 1% imp	6,92E-06	-0,186	0,90
+ Méth1 $ZnCl_2$ 1% imp	8,13E-06	0,121	0,93
+ Méth2 + $MgCl_2$ 1% imp	8,55E-06	0,330	0,91
+ Méth2 + $NiCl_2$ 1% imp	6,89E-06	-0,035	0,93

La perte de masse du bouleau reconstitué irradié diminue lorsqu'un catalyseur est associé au bouleau (quelque soit la nature du catalyseur). L'effet le moins significatif étant observé pour l'ajout de $NiCl_2$ (quelque soit la méthode d'imprégnation).

Les vitesses de perte de masse des bouleaux imprégnés avec la méthode1 sont inférieures à celle observée pour le bouleau reconstitué brut sauf pour $ZnCl_2$.

[1] Le signe # renvoie à l'annexe A7

Les deux vitesses de perte de masse associées à l'ajout de $NiCl_2$ sont identiques, c'est-à-dire qu'elles ne dépendent pas de la méthode employée pour l'imprégnation mais les quantités de perte de masse sont différentes.

Le cas de l'ajout de $MgCl_2$ est différent. Les deux méthodes d'imprégnation ne donnent pas le même résultat. La vitesse est plus élevée dans le cas de l'imprégnation par la méthode 2. La méthode 2 étant la méthode d'imprégnation optimale pour la cellulose, elle implique des conditions plus agressives que celles employées pour une imprégnation optimale de la lignine (température plus élevée). Ceci signifie donc, qu'une partie de la lignine a pu être déjà dégradée lors de l'imprégnation, d'où le fait de trouver une valeur de vitesse de perte de masse supérieure.

Dans une plage de temps de flash comprise entre 0,5 et 3s, l'approximation linéaire semble assez bien adaptée (coefficient de régression linéaire proche de 1). Des temps de début de réaction négatifs sont calculés, ceci confirme que l'approche linéaire ne peut pas être effectuée sur la gamme complète des temps de flash (et probablement pas pour les petits temps de flash). Dans la suite de l'étude les temps de début de flash sont donnés à tire indicatif, ils ne seront pas pris en compte.

IV-I-1-2 Masse de liquide

La production de liquide obtenu après irradiation de bouleau reconstitué brut et imprégné par des catalyseurs est donnée figure IV.2. Les vitesses de formation du liquide ainsi que les temps de début de réaction sont donnés dans le tableau IV.2.

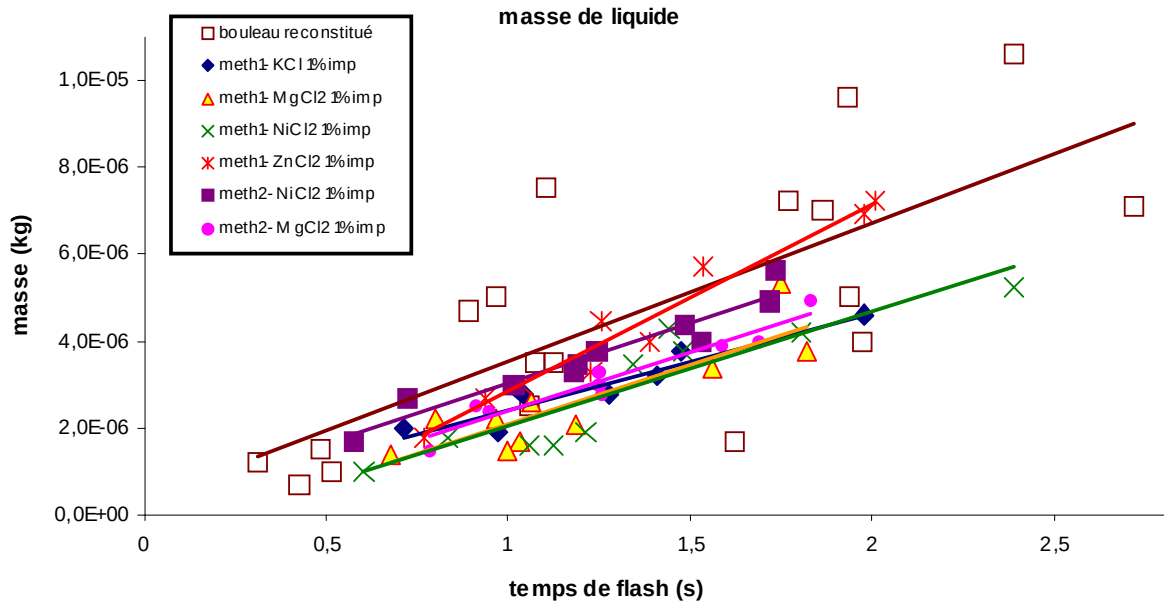


Figure IV.2 Evolution de la masse de liquide produite à partir des échantillons de bouleau reconstitué brut et imprégné par différents catalyseurs (kg), en fonction du temps de flash (s)

Tableau IV.2 Vitesses ($kg.s^{-1}$), temps de début de réaction t_0 (s) et coefficient de régression linéaire R^2 associés à la production de liquide pour le bouleau reconstitué brut et imprégné

Biomasse	***Vitesse***	t_0	R^2
Bouleau reconstitué	3,17E-06	-0,119	0,56
+ Méth1 KCl 1% imp	2,23E-06	-0,088	0,91
+ Méth1 $MgCl_2$ 1% imp	2,72E-06	0,222	0,77
+ Méth1 $NiCl_2$ 1% imp	2,63E-06	0,232	0,82
+ Méth1 $ZnCl_2$ 1% imp	4,30E-06	0,340	0,96
+ Méth2 + $MgCl_2$ 1% imp	2,69E-06	0,112	0,94
+ Méth2 + $NiCl_2$ 1% imp	2,76E-06	-97	0,93

Les expériences menées avec le bouleau reconstitué donnent des résultats très dispersés. Toutefois, la production de liquide diminue sensiblement en présence de catalyseurs (sauf pour $ZnCl_2$). Ce résultat global est analogue au constat fait dans le chapitre III pour les biopolymères Les vitesses de formation du liquide sont plus petites avec un catalyseur. Pour la production de liquide, les 2 méthodes d'imprégnation donnent les mêmes résultats.

IV-I-1-3 Masse de charbon

La figure IV.3 et le tableau IV.3 récapitulent les résultats obtenus pour la production de charbon en pyrolyse de bouleau reconstitué.

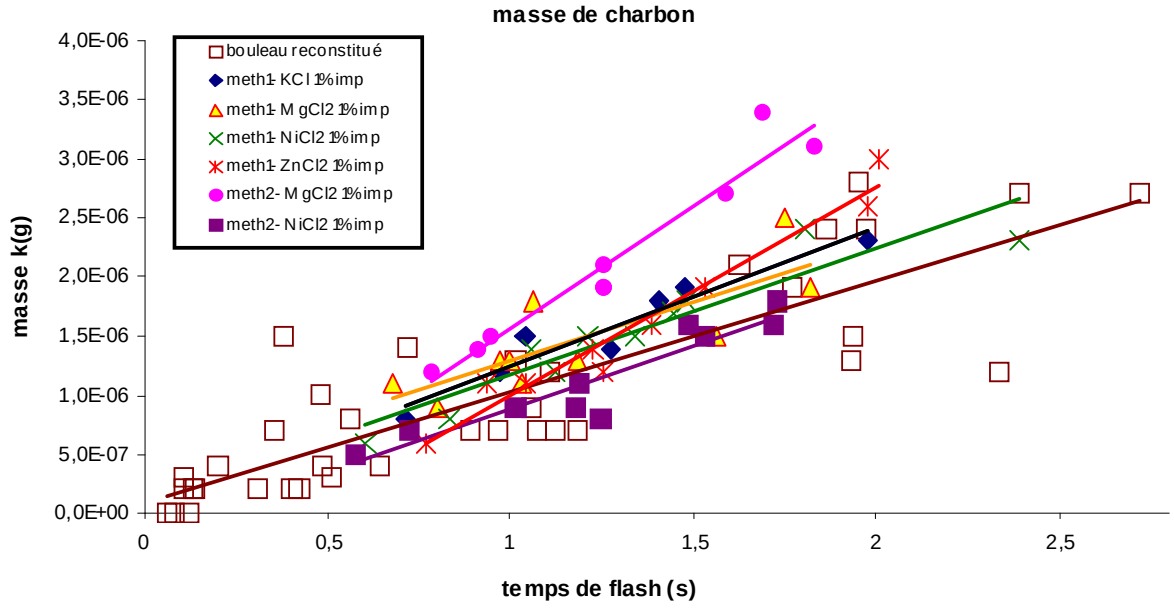


Figure IV.3 Evolution de la masse de charbon produite à partir des échantillons irradiés de bouleau reconstitué brut et imprégné par différents catalyseurs (kg), en fonction du temps de flash (s) #

Tableau IV.3 Vitesses ($kg.s^{-1}$), temps de début de réaction t_0 (s) et coefficient de régression linéaire R^2 associés à la production de charbon pour le bouleau reconstitué brut et imprégné

Biomasse	***Vitesse***	t_0	R^2
Bouleau reconstitué	9,40E-07	-0,094	0,74
+ Méth1 KCl 1% imp	1,16E-06	-0,081	0,93
+ Méth1 $MgCl_2$ 1% imp	9,74E-07	-0,323	0,65
+ Méth1 $NiCl_2$ 1% imp	1,06E-06	-0,099	0,87
+ Méth1 $ZnCl_2$ 1% imp	4,30E-06	0,430	0,96
+ Méth2 + $MgCl_2$ 1% imp	2,05E-06	0,241	0,94
+ Méth2 + $NiCl_2$ 1% imp	1,08E-06	0,180	0,87

Les quantités de charbons issus de la pyrolyse de bouleau reconstitué et imprégné par la méthode 1 sont similaires à celle obtenu pour le bouleau reconstitué brut sauf pour $ZnCl_2$. Les vitesses de formation sont comparables sauf pour $ZnCl_2$ mais dans presque tous les cas (sauf Meth2 $MgCl_2$), les quantités obtenues à temps de flash donné sont comparables. L'ajout de $MgCl_2$ par la méthode 2 se distingue des autres : la vitesse de formation du charbon est au moins deux fois plus importante et les quantités de charbon produites pour un même temps de flash sont également supérieures à celles obtenues pour les autres biomasses.

Encore une fois, la méthode d'association ne semble par avoir d'influence lorsqu'il s'agit d'imprégner $NiCl_2$. En revanche, la vitesse de formation du charbon associée à la méthode 2 est deux fois plus importante que celle associée à la méthode 1. Les quantités de charbon produites à l'issu de la pyrolyse de bouleau reconstitué imprégné par la deuxième méthode sont les plus importantes. Cette constatation confirmerait une dégradation préalable de la lignine, la décomposition de la lignine entrainant une forte production de charbon (chapitre III).

Pour la cellulose nous observions que l'ajout de catalyseur entrainait une forte augmentation de la production de charbon. Nous pouvions imaginer retrouver cette observation avec le bouleau reconstitué imprégné, puisque la cellulose en est le composé majoritaire, mais ce n'est pas le cas. La plus forte augmentation de la production de charbon était notamment observée pour l'imprégnation de $MgCl_2$. Or, la méthode 2 étant la méthode d'imprégnation optimale pour la cellulose, il n'est donc pas étonnant de retrouver que l'imprégnation de $MgCl_2$ par la méthode 2 entraine la plus forte production de charbon.

IV-I-1-4 Masses de gaz

La figure IV.4 et le tableau IV.4 donnent les résultats obtenus pour la production de gaz en pyrolyse de bouleau reconstitués brut et imprégnés.

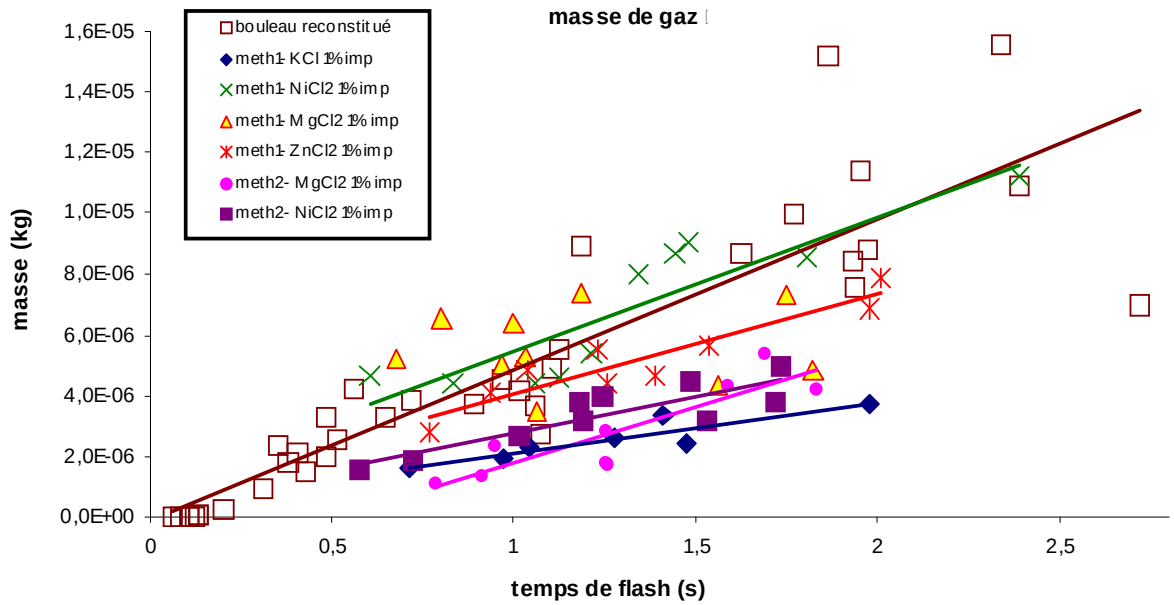


Figure IV.4 Evolution de la masse de gaz produite à partir des échantillons de bouleau reconstitué brut et imprégné par différents catalyseurs (kg), en fonction du temps de flash (s)

Tableau IV.4 Vitesses ($kg.s^{-1}$), temps de début de réaction t_0 (s) et coefficient de régression linéaire R^2 associés à la production de gaz pour le bouleau reconstitué brut et imprégné

Biomasse	***Vitesse***	t_0	R^2
Bouleau reconstitué	4,97E-06	0,025	0,80
+ Méth1 KCl 1% imp	1,67E-06	-0,263	0,83
+ Méth1 $NiCl_2$ 1% imp	4,40E-06	-0,236	0,80
+ Méth1 $ZnCl_2$ 1% imp	3,23E-06	-0,259	0,86
+ Méth2 + $MgCl_2$ 1% imp	3,67E-06	0,512	0,77
+ Méth2 + $NiCl_2$ 1% imp	1,08E-06	-0,144	0,76

La production de gaz est nettement moins importante lorsqu'on ajoute KCl avec la méthode 1 alors que les biomasses imprégnées par $MgCl_2$ et $NiCl_2$ selon la méthode 1 semblent donner les mêmes résultats que la biomasse pure (vitesse de production et quantités).

La méthode 2 pour $MgCl_2$ conduit à une quantité de gaz deux fois plus importante qu'avec la méthode 1. Ainsi, la méthode d'imprégnation n'influence pas la production de liquide, mais influence la production de gaz et de char. Tout confirme l'hypothèse d'une dégradation préalable de la lignine car on en retrouve ses principales caractéristiques. Nous pouvons alors proposer les hypothèses suivantes :

- la production de liquide découle principalement de la dégradation de la cellulose lors de la pyrolyse de la biomasse
- la production de charbon résulte principalement de la dégradation de la lignine lors de la pyrolyse de la biomasse.

IV-I-2- Evolution des « compositions et natures » des produits

IV-I-2-1 Compositions des gaz

L'évolution des fractions volumiques des gaz est indépendante du temps de flash (voir annexe A9) et est donnée sous forme de moyenne dans le tableau IV.5.

On estime les erreurs identiques à celles observées pour la cellulose dans le chapitre III. Les moyennes sont définies à 0,04 près pour H_2, CO et CO_2 et plus ou moins 0,02 pour les hydrocarbures. Dans tous les cas ou la valeur de la moyenne est inférieure à l'erreur, nous considérerons que la borne supérieure est indiquée par la valeur de l'erreur annoncée et que la borne inférieure est 0.

Exemples :

- Dans le cas du mélange, on considérera que la fraction volumique de HC hors CH_4 est comprise entre 0 et 0,03 (0,01+ l'erreur).
- Dans le cas demeth1-mel+KCl, on considérera que la fraction volumique de HC hors CH_4 est comprise entre 0 et l'erreur c'est à dire 0,02.

Tableau IV.5 Fractions volumiques moyennes des gaz issus de la pyrolyse de bouleau reconstitué seul et imprégné par des catalyseurs

fraction volumique	mélange	meth1-mel + KCl	meth1-mel + $MgCl_2$	meth1-mel + $NiCl_2$	meth1-mel + $ZnCl_2$	meth2-mel + $NiCl_2$	meth2-mel + $MgCl_2$
CH_4	0,08	0,03	0,04	0,03	0,04	0,03	0,03
HC hors CH_4	0,01	0,00	0,02	0,01	0,01	0,00	0,00
H_2	**0,32**	**0,67**	**0,44**	**0,43**	**0,48**	**0,54**	**0,58**
CO	0,47	0,25	0,44	0,47	0,41	0,38	0,34
CO_2	0,12	0,05	0,06	0,06	0,06	0,05	0,05
CO+ CO_2	0,59	0,30	0,50	0,53	0,47	0,43	0,39

Les deux méthodes d'imprégnation ne donnent pas les mêmes résultats mais dans tous les cas, l'imprégnation de catalyseurs sur le bouleau reconstitué a pour effet d'augmenter l'hydrogène et de diminuer le méthane. La somme de CO et CO_2 diminue puisque la fraction en CO_2 est la même quelque soit le catalyseur ajouté.

IV-I-2-2 Nature des charbons

IV-I-2-2-1 Expériences d'oxydation en température programmée (TPO)

La figure IV.5 donne les profils de TPO de différents échantillons de charbons de bouleau reconstitué brut et imprégné.

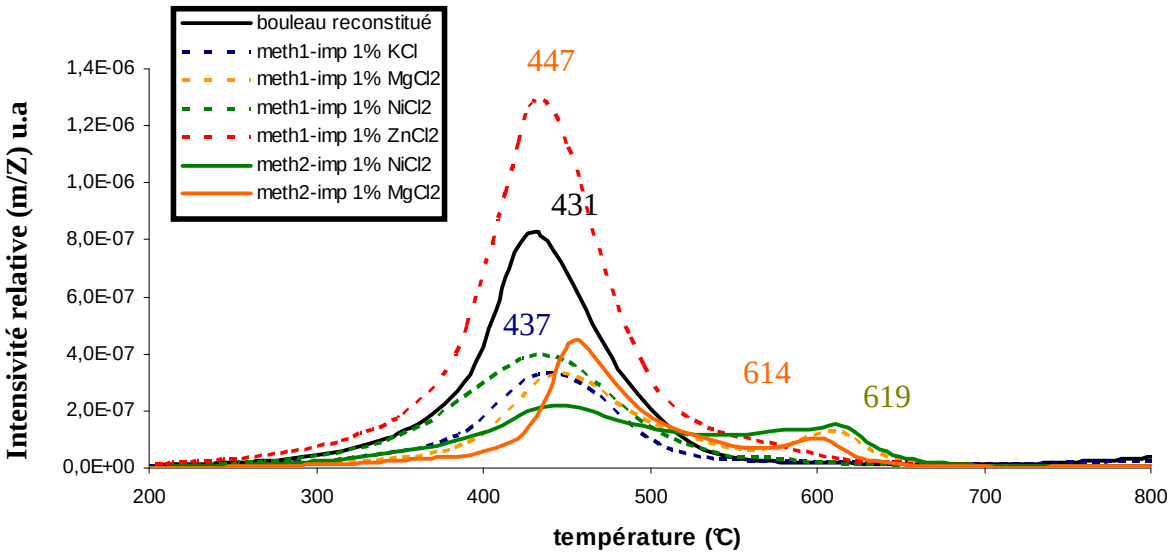


Figure IV.5 Suivi de la formation de CO_2 en TPO de différents échantillons de charbons de bouleau reconstitué seul et imprégné

Le profil de TPO du charbon issu de la pyrolyse du bouleau reconstitué seul ne présente qu'un seul pic symétrique dont le maximum se situe vers 431°C. La TPO des échantillons de charbon de xylane imprégné par KCl et $ZnCl_2$ par la méthode 1 donne le même profil (maximum du pic à 437°C pour KCl et 435°C pour $ZnCl_2$). Les autres profils présentent un pic principal vers 430-450°C plus un épaulement (570-620°C). Les résultats sont regroupés dans le tableau IV.6 suivant :

Tableau IV.6 Températures (°C) associées aux pics des profils de TPO des charbons issus de la pyrolyse de bouleau reconstitué seul et imprégné par $NiCl_2$ et $MgCl_2$

	bouleau reconstitué	meth1-imp 1% $NiCl_2$	meth1-imp 1% $MgCl_2$	meth2-imp 1% $NiCl_2$	meth2-imp 1% $MgCl_2$
pic principal	431	436	447	442	455
épaulement	-	576	614	619	604

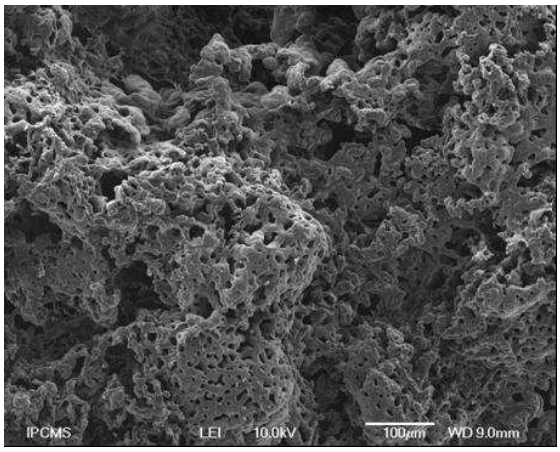
Le charbon issu de la méthode 2 pour $MgCl_2$ donne un pic principal légèrement décalé vers les hautes températures par rapport à celui de la méthode 1. L'épaulement observé pour le charbon issu de la méthode 1 pour $NiCl_2$ se situe à une température plus basse que les autres épaulements.

Ainsi, la même structure de carbone peut être associée à tous les mélanges (pic principal vers 435-445°C. Cette zone de température est celle qui avait déjà été observée pour la TPO des xylanes. Enfin, les imprégnations aux chlorures de nickel et de magnésium conduisent à une structure supplémentaire plus stable (les épaulements se situant à plus hautes températures).

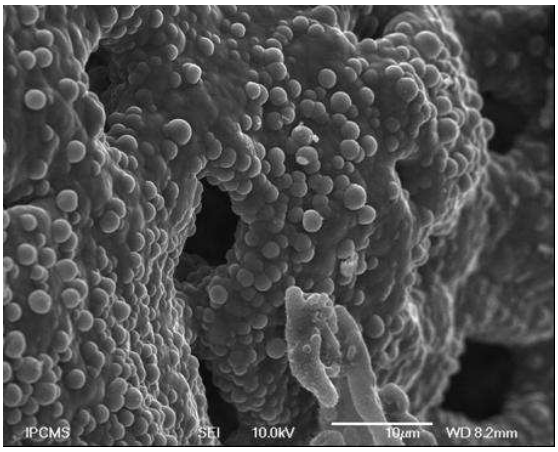
IV-I-2-2-2 Observations en microscopie électronique à balayage

Le charbon issu de la pyrolyse de bouleau reconstitué est aussi un matériau fragile et poreux. Sa couche peut atteindre 2 à 2,5 mm pour une pyrolyse de une à deux minutes. Du point de vue macroscopique il ressemble à une éponge (Fig V.6a) ou bien à de la lave

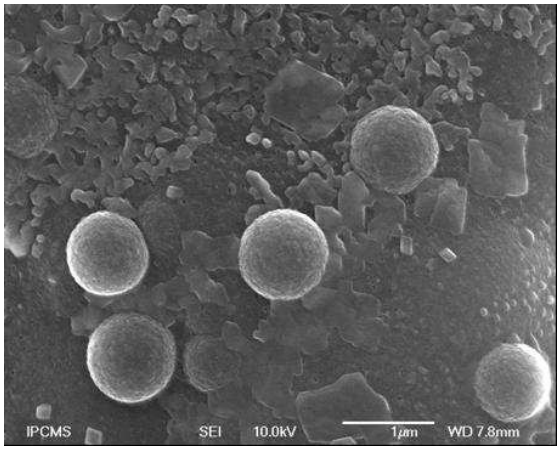
solidifié. Des structures sphéroïdales sont observées à sa surface. Ces structures ressemblent à celles observées pour le charbon de xylane ce qui confirme les résultats obtenus par TPO.



a



b



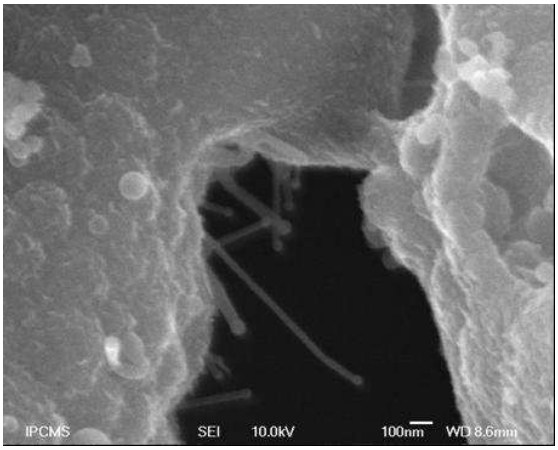
c

Figure IV.6 Micrographes MEB du charbon issu de la pyrolyse de bouleau reconstitué

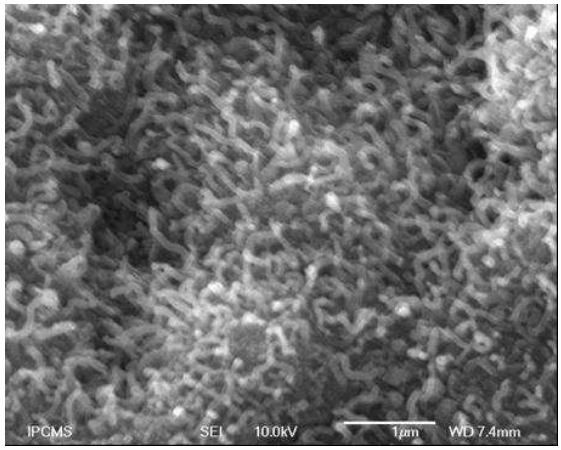
Globalement, les charbons issus de bouleau reconstitué imprégné par les deux méthodes possèdent la même morphologie que le charbon de bouleau reconstitué brut. Des croissances particulières sont observées :

- des tubes droits dont l'extrémité est une sphère pour le charbon issu de bouleau reconstitué imprégné par KCl avec la méthode 1, (Figure IV.7a)
- des tubes « entortillés » pour $ZnCl_2$ avec la méthode 1 (Figure IV.7b)
- des sphères creuses et éclatées pour $NiCl_2$ avec la méthode 2 (Figure IV.7c).

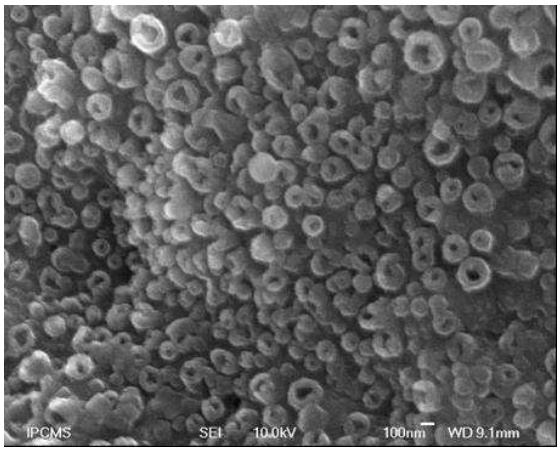
L'observation de cet aspect des charbons ressemblant à de la lave solidifiée et de ces sphères confirme la présence d'un liquide intermédiaire et valide notre modèle cinétique puisque la présence des sphères montre que du gaz (et des vapeurs) s'échappe de ce liquide intermédiaires. Ainsi la biomasse passe par un état liquide intermédiaire qui lui même se dégrade en solide, liquide et gaz.



a



b



c

Figure IV.7 Micrographes MEB du charbon issu de la pyrolyse de bouleau reconstitué imprégné par KCl meth1 (a), $ZnCl_2$ meth1 (b), $NiCl_2$ meth2 (c)

IV-I-3- Conclusion pour les méthodes 1 et 2

Les deux méthodes d'imprégnation conduisent à des résultats différents. La méthode 1 est intéressante car elle permet d'avoir les conditions optimum d'imprégnation pour chacun des trois biopolymères. Les résultats associés à la méthode 2 montrent qu'il y a une réelle influence du mode d'imprégnation puisqu'on retrouve certaines caractéristiques associées à la cellulose notamment la forte influence de $MgCl_2$ sur la production de charbon. Il aurait été également intéressant de d'effectuer l'imprégnation optimale du point de vue de la lignine afin de comparer les résultats.

IV-II- Résultats pour le bouleau réel brut et imprégné

Le bois de bouleau étudié est celui présenté dans le chapitre II, il fait l'objet de deux études. Nous étudierons d'abord un bois de bouleau réel brut puis un bois de bouleau réel lavé selon la procédure décrite dans le chapitre II. L'imprégnation suit le même protocole que celui donné pour la cellulose (chapitre II) (autrement dit, elle correspond à la méthode2).

IV-II-1- Evolution des différentes masses

La pyrolyse de bouleau réel imprégné ou non donne de bons bilans de matière qui bouclent entre 80 et 100%.

IV-II-1-1 Perte de masse

La figure IV.8 et le tableau IV.7 donnent l'évolution de la perte de masse, les vitesses et les temps de début de réactions du bouleau réel brut et imprégné par différents catalyseurs.

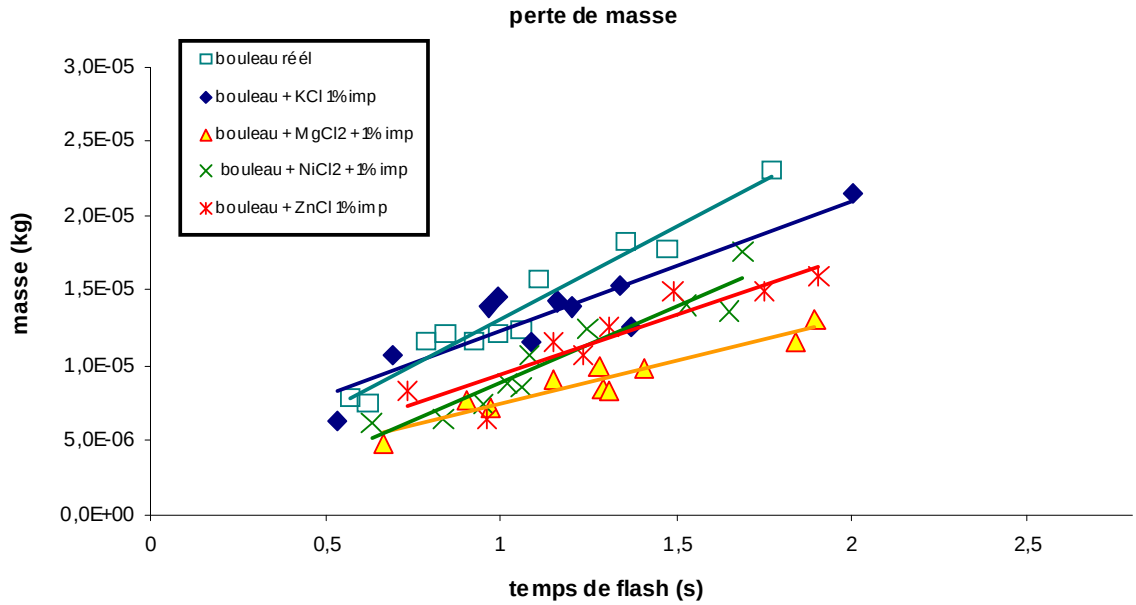


Figure IV.8 Evolution de la perte de masse des échantillons de bouleau réel brut et imprégné par différents catalyseurs (kg) en fonction du temps de flash (s)

Tableau IV.7 Vitesses ($kg.s^{-1}$), temps de début de réaction t_0 (s) et coefficient de régression linéaire R^2 associés à la perte de masse du bouleau réel brut et imprégné

Biomasse	***Vitesse***	t_0	R^2
Bouleau réel	1,24E-05	-0,056	0,95
Bouleau réel + KCl 1% imp	8,58E-06	-0,435	0,82
Bouleau réel + $MgCl_2$ 1% imp	5,83E-06	-0,280	0,91
Bouleau réel + $NiCl_2$ 1% imp	1,01E-05	0,125	0,91
Bouleau réel + $ZnCl_2$ 1% imp	7,87E-06	-0,199	0,83

Globalement, les quantités de perte de masse associées à la pyrolyse de bouleau réel imprégné sont moins importantes que celles obtenues pour le bouleau réel brut. Les vitesses associées à ces pertes de masses sont aussi inférieures à la vitesse de perte de masse de l'échantillon brut. Le résultat le plus significatif est que l'imprégnation par $MgCl_2$ divise par deux la vitesse de perte de masse.

IV-II-1-2 Masse de liquide

La production de liquide obtenu après irradiation diminue lorsqu'on imprègne du bouleau avec un catalyseur, sauf pour KCl (Figure IV.9). Nous n'avons pas d'explication pour le comportement du bouleau imprégné par KCl. Pour les autres biomasses, la diminution significative des quantités de liquide produites tend à faire penser à un contrôle du comportement pyrolytique de la cellulose. En effet, la cellulose était le seul biopolymère pour lequel nous observions un effet très significatif pour la production de liquide (forte diminution, voir chapitre III).

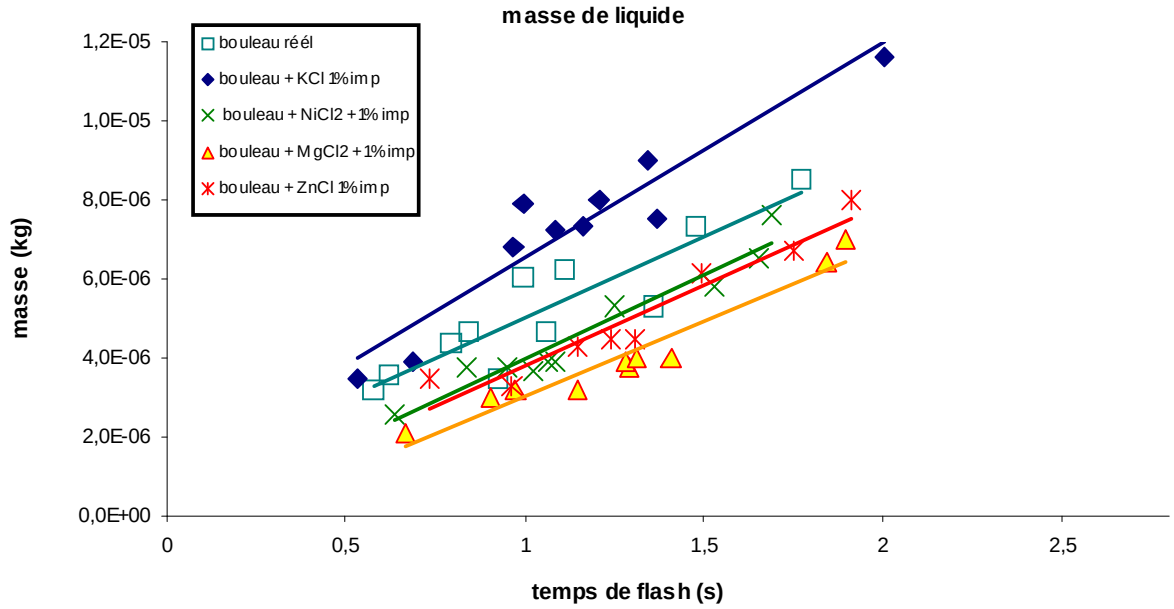


Figure IV.9 Evolution de la masse de liquide produite à partir des échantillons de bouleau réel brut et imprégné par différents catalyseurs (kg), en fonction du temps de flash (s)

Les vitesses de formation du liquide ainsi que les temps de début de réaction sont donnés dans le tableau IV.8. Les vitesses associées au bouleau brut et imprégnés par $MgCl_2$ et $NiCl_2$ sont du même ordre de grandeur, celles associées à KCl et $ZnCl_2$ sont légèrement supérieures.

Tableau IV.8 Vitesses ($kg.s^{-1}$), temps de début de réaction t_0 (s) et coefficient de régression linéaire R^2 associés à la production de liquide du bouleau réel brut et imprégné

Biomasse	***Vitesse***	***t_0***	***R^2***
Bouleau réel	4,09E-06	-0,228	0,81
Bouleau réel + KCl 1% imp	5,42E-06	-0,205	0,90
Bouleau réel + $MgCl_2$ 1% imp	3,80E-06	0,204	0,94
Bouleau réel + $NiCl_2$ 1% imp	4,22E-06	0,059	0,93
Bouleau réel + $ZnCl_2$ 1% imp	7,87E-06	0,063	0,92

IV-II-1-3 Masse de charbon

La production de charbon augmente lorsque le bouleau est imprégné par un catalyseur, sauf dans le cas de l'imprégnation par KCl (Figure IV.10). Comme pour la production de liquide, les vitesses de production de charbon sont comparables pour le bouleau brut et imprégné par $MgCl_2$ et $NiCl_2$ et plus grandes pour celles associées à KCl et $ZnCl_2$ (Tableau IV.9). Nous n'avons pas d'explication pour le phénomène observé pour KCl. En revanche, nous pouvons encore une fois mettre en évidence que l'imprégnation par $MgCl_2$ engendre la plus grande production de charbon, ceci renforce notre hypothèse d'un contrôle par la cellulose (chapitre III).

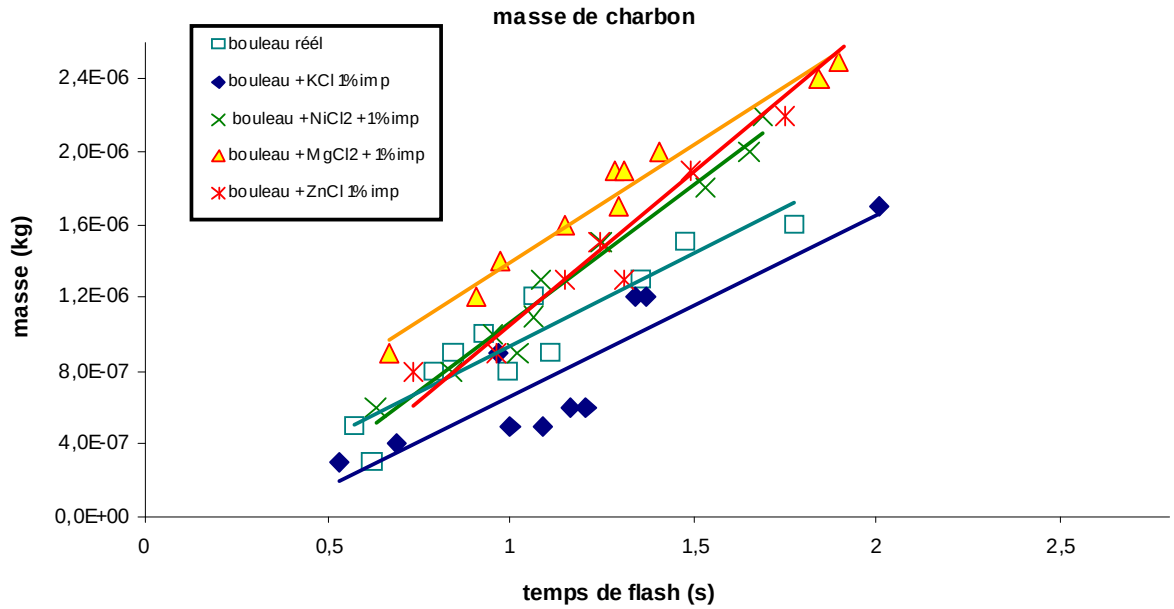


Figure IV.10 Evolution de la masse de charbon produite à partir des échantillons de bouleau réel brut et imprégné par différents catalyseurs (kg), en fonction du temps de flash (s)

Tableau IV.9 Vitesses ($kg.s^{-1}$), temps de début de réaction t_0 (s) et coefficient de régression linéaire R^2 associés à la production de charbon du bouleau réel brut et imprégné

Biomasse	***Vitesse***	***t_0***	***R^2***
Bouleau réel	1,01E-06	0,077	0,87
Bouleau réel + KCl 1% imp	9,90E-07	0,338	0,80
Bouleau réel + $MgCl_2$ 1% imp	1,28E-06	-0,091	0,97
Bouleau réel + $NiCl_2$ 1% imp	1,50E-06	0,292	0,97
Bouleau réel + $ZnCl_2$ 1% imp	1,69E-06	0,376	0,94

IV-II-1-4 Masse de gaz

La production de gaz diminue fortement (jusqu'à deux fois moins) pour tout ajout de catalyseur, quelque soit sa nature (Figure IV.11). Les vitesses de production des gaz sont jusqu'à trois fois plus faibles en présence de catalyseur (Tableau IV.10). Ce résultat n'avait été observé pour aucun des trois biopolymères.

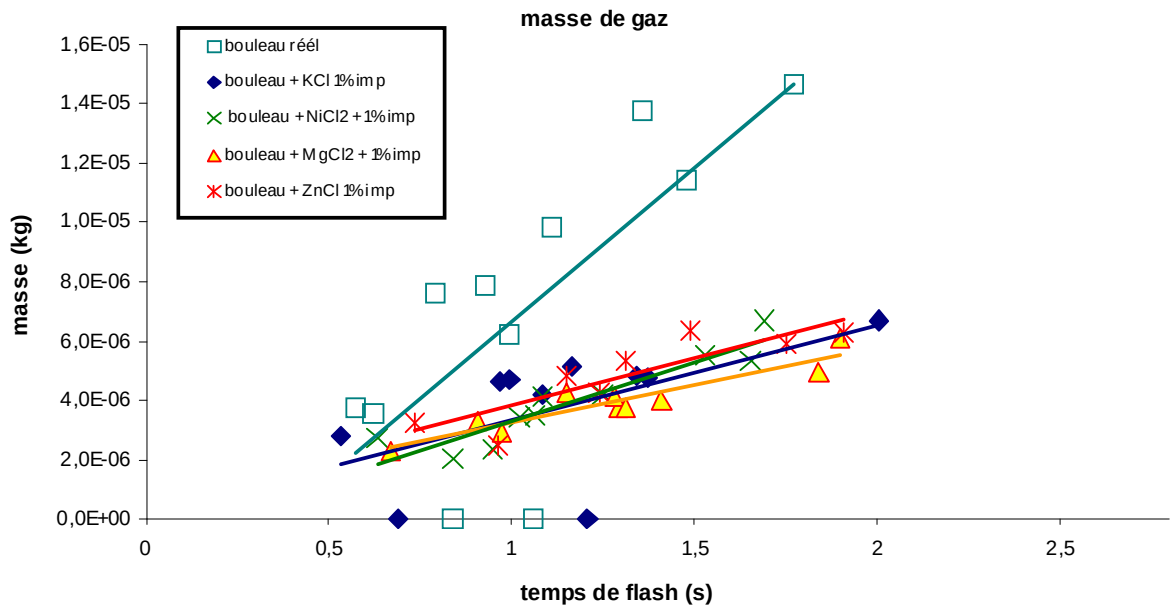


Figure IV.11 Evolution de la masse de gaz produite par des échantillons irradiés de bouleau réel brut et imprégné par différents catalyseurs (g), en fonction du temps de flash (ms)

Tableau IV.10 Vitesses ($kg.s^{-1}$), temps de début de réaction t_0 (s) et coefficient de régression linéaire R^2 associés à la production de gaz du bouleau réel brut et imprégné

Biomasse	***Vitesse***	***t_0***	***R^2***
Bouleau réel	9,40E-06	0,140	0,89
Bouleau réel + KCl 1% imp	2,36E-06	-0,818	0,87
Bouleau réel + $MgCl_2$ 1% imp	2,54E-06	-0,284	0,87
Bouleau réel + $NiCl_2$ 1% imp	3,94E-06	0,156	0,86
Bouleau réel + $ZnCl_2$ 1% imp	3,21E-06	-0,190	0,76

IV-II-2- Evolution des « compositions et natures » des produits

IV-II-2-1 Compositions des gaz

L'évolution des fractions volumiques des gaz issus de la pyrolyse du bouleau pur et imprégné est également indépendante du temps de flash (voir Annexe A9). Le tableau V.11 donne les fractions volumiques moyennes.

Tableau IV.11 Fractions volumiques moyennes des gaz issus de la pyrolyse de bouleau seul et imprégné par des catalyseurs

fraction volumique	B réel	B + KCl 1% imp	B + $MgCl_2$ 1% imp	B + $NiCl_2$ 1% imp	B+ $ZnCl_2$ 1% imp
CH_4	0,08	0,08	0,07	0,03	0,06
HC hors CH_4	0,05	0,01	0,00	0,00	0,03
H_2	**0,18**	**0,36**	**0,43**	**0,63**	**0,35**
CO	0,56	0,43	0,40	0,29	0,46
CO_2	0,13	0,12	0,10	0,05	0,10
CO + CO_2	0,69	0,55	0,50	0,34	0,56

Pour chaque ajout de catalyseur, la proportion d'hydrogène produit augmente. Ce résultat semble logique puisque cette remarque a été faite pour tous les biopolymères (cf chapitre III). La composition des gaz issus de la pyrolyse du bouleau réel est très différente de celle observée pour le bouleau reconstitué (tableau IV.5). La différence la plus significative étant pour l'hydrogène (18% pour le bouleau réel brut et 32% pour le bouleau reconstitué brut). Cette production d'hydrogène augmente pour toutes les imprégnations de sels sur le bouleau réel (comme pour les imprégnations sur mélange reconstitué). Le bouleau réel produit principalement des oxydes de carbone (69%), ceci est plutôt caractéristique de la composition d'un gaz issu de la pyrolyse de la cellulose (cf chapitre III). L'ajout de catalyseurs permet de diminuer cette fraction (de moitié lorsqu'on ajoute du nickel).

IV-II-2-2 Natures des charbons

IV-II-2-2-1 Expériences d'oxydation en température programmée

La figure IV.12 donne les profils de TPO de différents échantillons de charbons de bouleau réel brut et imprégné.

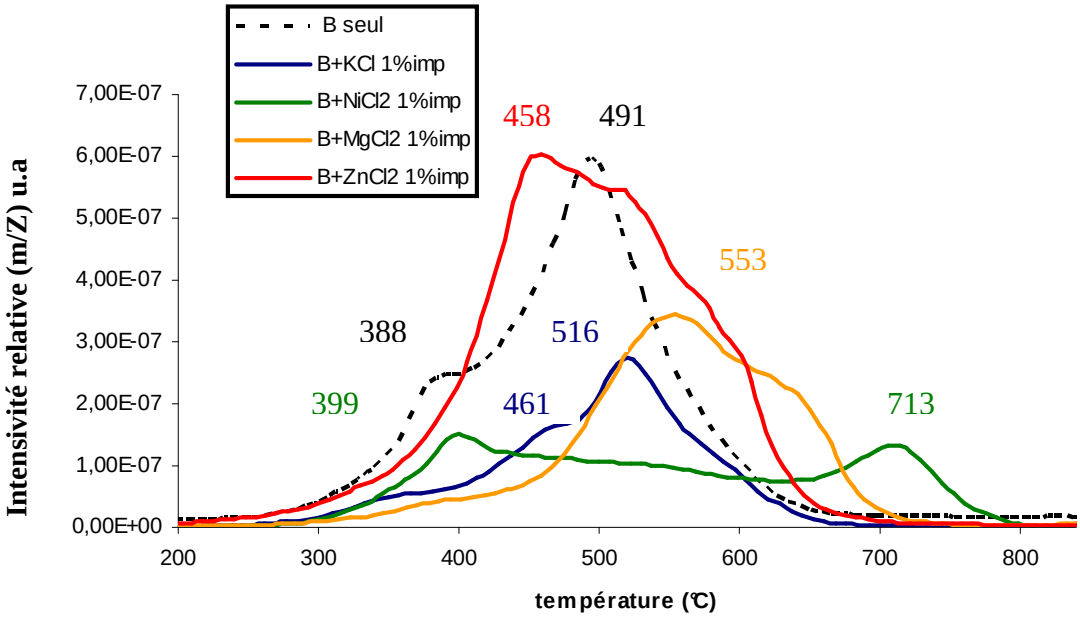


Figure IV.12 Suivi de la formation de CO_2 en TPO de différents échantillons de charbons de bouleau réel seul et imprégné

Les résultats de TPO du bouleau réel brut et imprégné sont regroupés dans le tableau IV.12.

Tableau IV.12 Températures (°C) associées aux pics des profils de TPO des charbons issus de la pyrolyse de bouleau brut et imprégné par KCl, $MgCl_2$, $NiCl_2$ et $ZnCl_2$

	B réel	B + KCl	B + $MgCl_2$	B + $NiCl_2$	B + $ZnCl_2$
Pic principal	491	516	553		458
Epaulement 1	388	349	633	399	518
Epaulement 2		461		713	570
Epaulement 3					600

Ces profils sont très différents de ceux observés pour le bouleau reconstitué (tableau IV.6). Nous pouvons tout de même rapprocher les résultats obtenus pour l'imprégnation du chlorure de zinc, les deux pics principaux sont très proches (455 et 458°C) et nous retrouvons le dernier épaulement du bouleau réel imprégné par $ZnCl_2$ (600°C) pour le bouleau reconstitué imprégné par $ZnCl_2$ (604°C). De plus, les profils associés au bouleau reconstitué brut et imprégné étaient similaires et pouvaient être regroupés selon deux modèles alors que dans ce cas il n'y a pas de recoupement évident.

Les résultats sont trop complexes pour pouvoir faire un rapprochement simple avec les résultats obtenus pour les biopolymères.

IV-II-3-2-2 Observations en microscopie électronique à balayage

A l'échelle macroscopique, le charbon de bois de bouleau présente un aspect spongieux (comme pour le bouleau reconstitué). De même, sa couche peut atteindre 2 à 2,5 mm pour une pyrolyse de une à deux minutes. Pour des grossissements les plus élevés, ce charbon ressemble beaucoup à celui observé pour le xylane et pour le bouleau reconstitué avec des vésicules en surface.

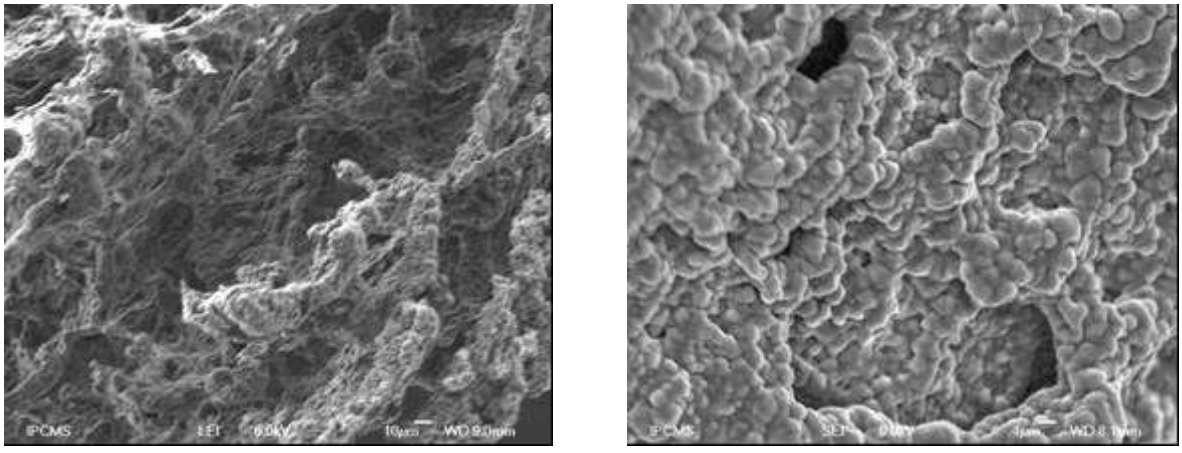


Figure IV.13 Micrographes MEB du charbon issu de la pyrolyse de bouleau

Les charbons issus de la pyrolyse de bouleau imprégné par KCl et $NiCl_2$ présentent des morphologies similaires à celle observée pour le charbon de bouleau sans catalyseur.

La morphologie globale du charbon de bouleau imprégné par $MgCl_2$ (Figure IV.14) est différente de celles observées pour les charbons de bouleau sans catalyseur et imprégnés par KCl et $NiCl_2$ (Figure IV.13). Ce charbon se présente sous formes de « petites coulées ». Un mode de croissance sous forme de fils est observé. Les croissances sphériques sont également présentes. Ces vésicules formées croissent les unes sur les autres.

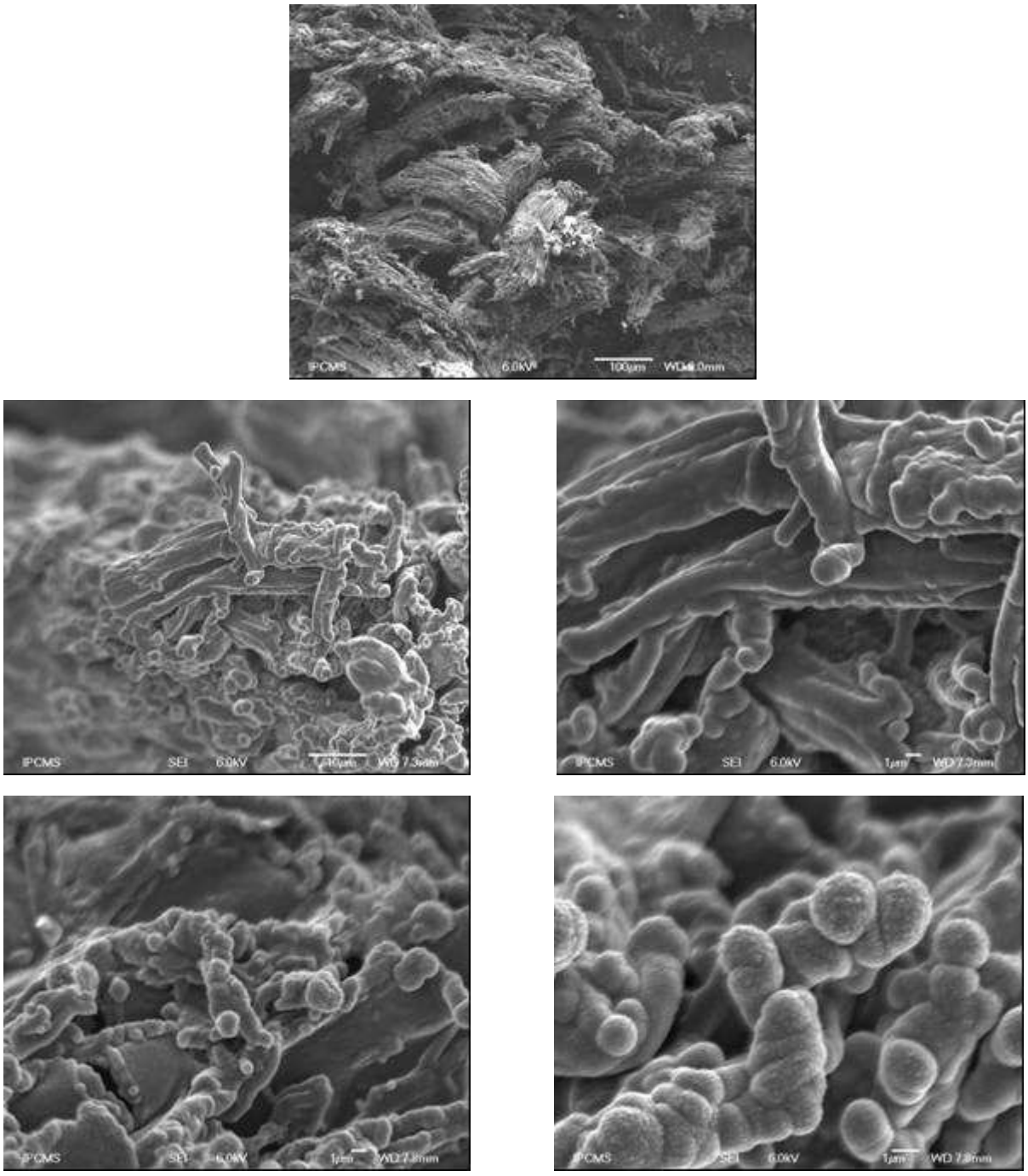


Figure IV.14 Micrographes MEB du charbon issu de la pyrolyse de bouleau imprégné par $MgCl_2$

Enfin, le charbon de bouleau imprégné par $ZnCl_2$ présente un aspect lisse (Figure IV.15) provenant assurément d'une phase fondue. De nombreuses cheminées sont observées. Ce charbon est très poreux. Ces observations valident une fois de plus les hypothèses de notre schéma cinétique.

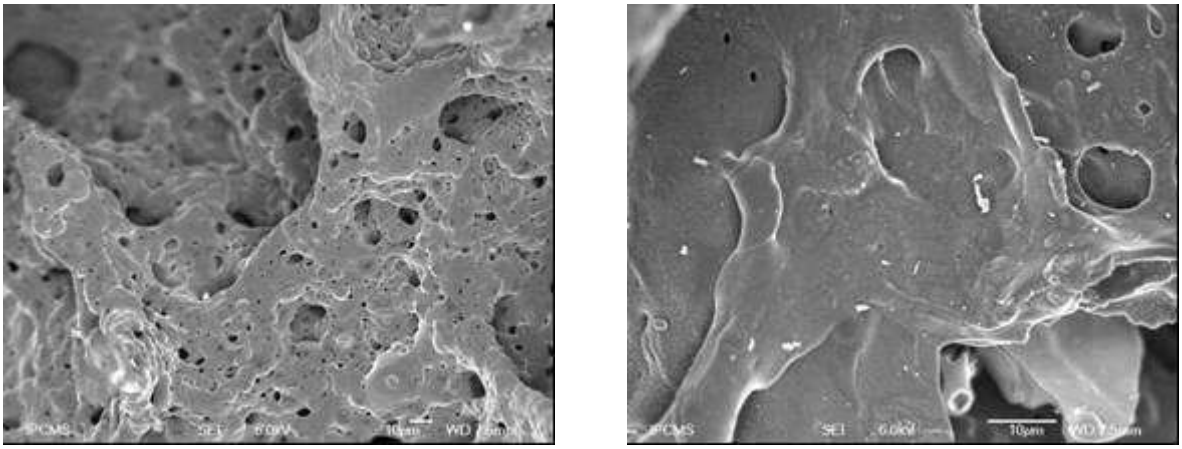


Figure IV.15 Micrographes MEB du charbon issu de la pyrolyse de bouleau imprégné par $ZnCl_2$

IV-III- Résultats pour le bouleau réel lavé brut et imprégné

IV-III-1- Evolution des différentes masses

La pyrolyse de bouleau réel lavé imprégné ou non donne d'aussi bons bilans de matière que la pyrolyse de bouleau réel brut (entre 80 et 100%).

IV-III-1-1 Perte de masse

En présence de catalyseurs, la perte de masse associée au bouleau lavé diminue (Figure IV.16). La vitesse de perte de masse la plus élevée est obtenue pour le bouleau lavé sans catalyseur (Tableau IV.13).

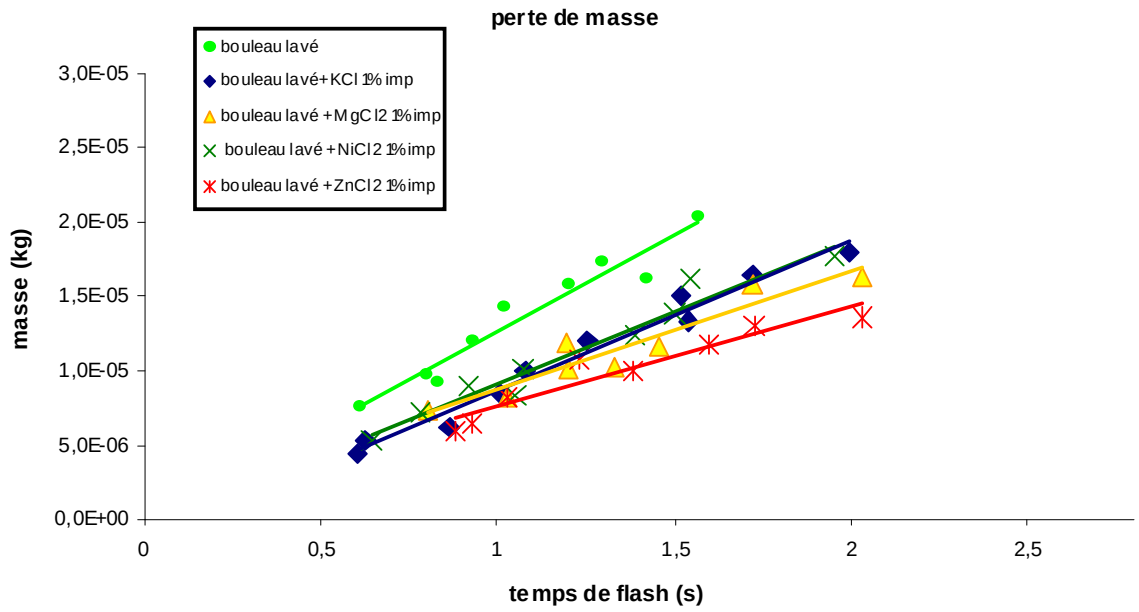


Figure IV.16 Evolution de la perte de masse des échantillons de bouleau réel lavé brut et imprégné par différents catalyseurs (kg) en fonction du temps de flash (s)

Tableau IV.13 Vitesses ($kg.s^{-1}$), temps de début de réaction t_0 (s) et coefficient de régression linéaire R^2 associés à la perte de masse du bouleau réel lavé brut et imprégné

Biomasse	***Vitesse***	***t_0***	***R^2***
Bouleau lavé	1,29E-05	0,018	0,94
Bouleau lavé + KCl 1% imp	1,01E-05	0,137	0,98
Bouleau lavé + $MgCl_2$ 1% imp	7,82E-06	-0,122	0,91
Bouleau lavé + $NiCl_2$ 1% imp	9,71E-06	0,061	0,96
Bouleau lavé + $ZnCl_2$ 1% imp	6,63E-06	-0,158	0,91

IV-III-1-2 Masse de liquide

La production de liquide diminue fortement lorsqu'un catalyseur est imprégné sur du bouleau lavé (Figure IV.17). Le catalyseur ayant le plus d'effet est $MgCl_2$, les trois autres catalyseurs ont un effet similaire (contrairement, au bouleau reconstitué, l'imprégnation par KCl ne se distingue pas). Les vitesses de production du liquide diminuent également (Tableau IV.14). Cette vitesse est trois fois plus faible pour $MgCl_2$ et environ deux fois plus petite pour les autres catalyseurs.

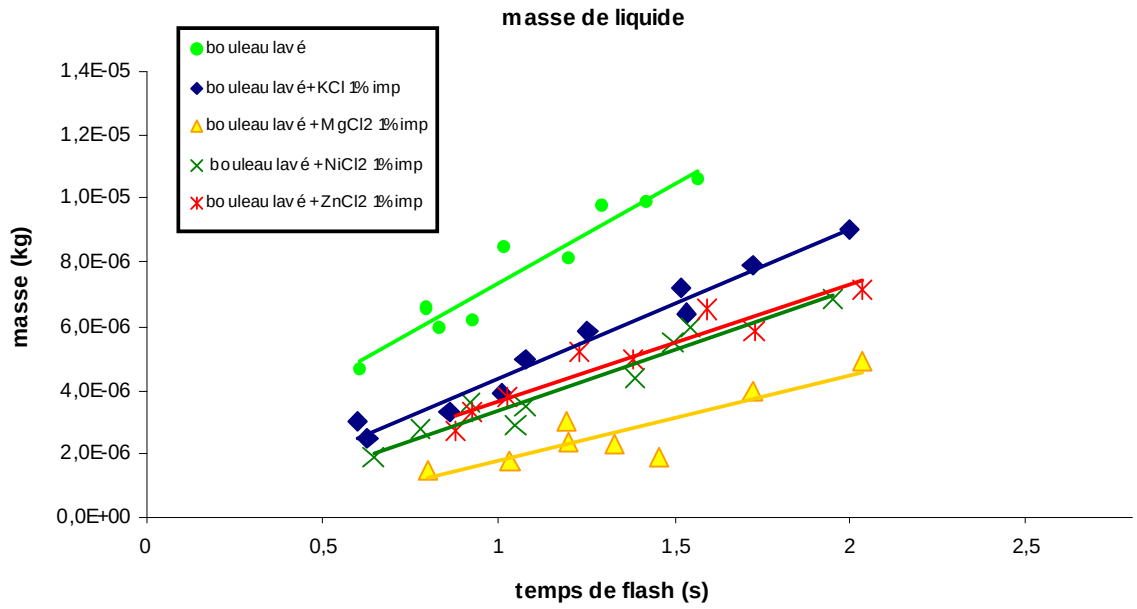


Figure IV.17 Evolution de la masse de liquide (kg) produite par des échantillons irradiés de bouleau réel lavé brut et imprégné par différents catalyseurs, en fonction du temps de flash (s)

Tableau IV.14 Vitesses ($g.ms^{-1}$), temps de début de réaction t_0 (ms) et coefficient de régression linéaire R^2 associés à la production de liquide du bouleau réel lavé brut et imprégné

Biomasse	***Vitesse***	***t_0***	***R^2***
Bouleau lavé	6,22E-06	-183	0,92
Bouleau lavé + KCl 1% imp	4,70E-06	71	0,97
Bouleau lavé + $MgCl_2$ 1% imp	2,68E-06	331	0,78
Bouleau lavé + $NiCl_2$ 1% imp	3,77E-06	104	0,93
Bouleau lavé + $ZnCl_2$ 1% imp	3,62E-06	-12	0,91

IV-III-1-3 Masse de charbon

Lorsqu'un catalyseur est associé au bouleau lavé, la production de charbon issu de la pyrolyse augmente. L'effet le plus important est obtenu pour $ZnCl_2$ (Figure IV.18). Le tableau IV.15 montre que les vitesses de production du charbon augmentent en présence de catalyseur (quatre fois plus élevée pour $ZnCl_2$).

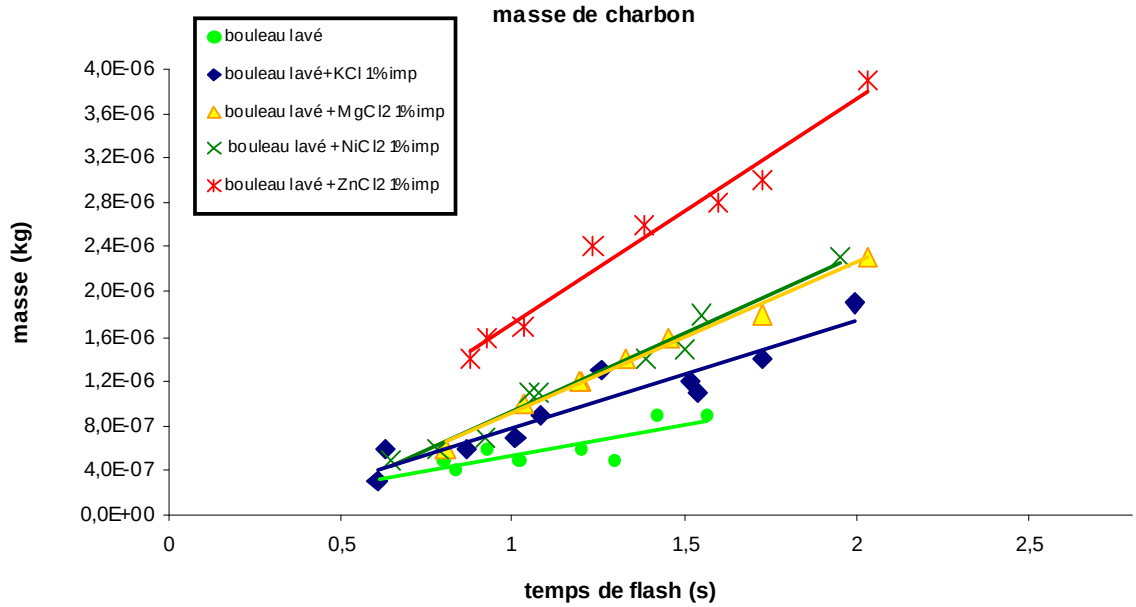


Figure IV.18 Evolution de la masse de charbon produite par des échantillons irradiés de bouleau réel lavé brut et imprégné par différents catalyseurs (kg), en fonction du temps de flash (s)

Tableau IV.15 Vitesses ($kg.s^{-1}$), temps de début de réaction t_0 (s) et coefficient de régression linéaire R^2 associés à la production de charbon du bouleau réel lavé brut et imprégné

Biomasse	***Vitesse***	***t_0***	***R^2***
Bouleau lavé	5,62E-07	0,047	0,76
Bouleau lavé + KCl 1% imp	9,62E-07	0,182	0,90
Bouleau lavé + $MgCl_2$ 1% imp	1,33E-06	0,300	0,99
Bouleau lavé + $NiCl_2$ 1% imp	1,40E-06	0,329	0,98
Bouleau lavé + $ZnCl_2$ 1% imp	2,01E-06	0,145	0,98

IV-III-1-4 Masse de gaz

L'effet des catalyseurs sur la production de gaz est moins marqué (Figure IV.19). Pour des expériences à temps de flash compris entre 600 et 2200 ms, l'ajout de $NiCl_2$, KCl et $ZnCl_2$ entraine une baisse de la production alors que l'ajout de $MgCl_2$ augmente la quantité de gaz. Toutefois, les vitesses de production du gaz (Tableau IV.16) sont deux fois moins importantes dans le cas des ajouts de catalyseurs. Par extrapolation aux grands temps de flash, le bouleau lavé brut produirait plus de gaz.

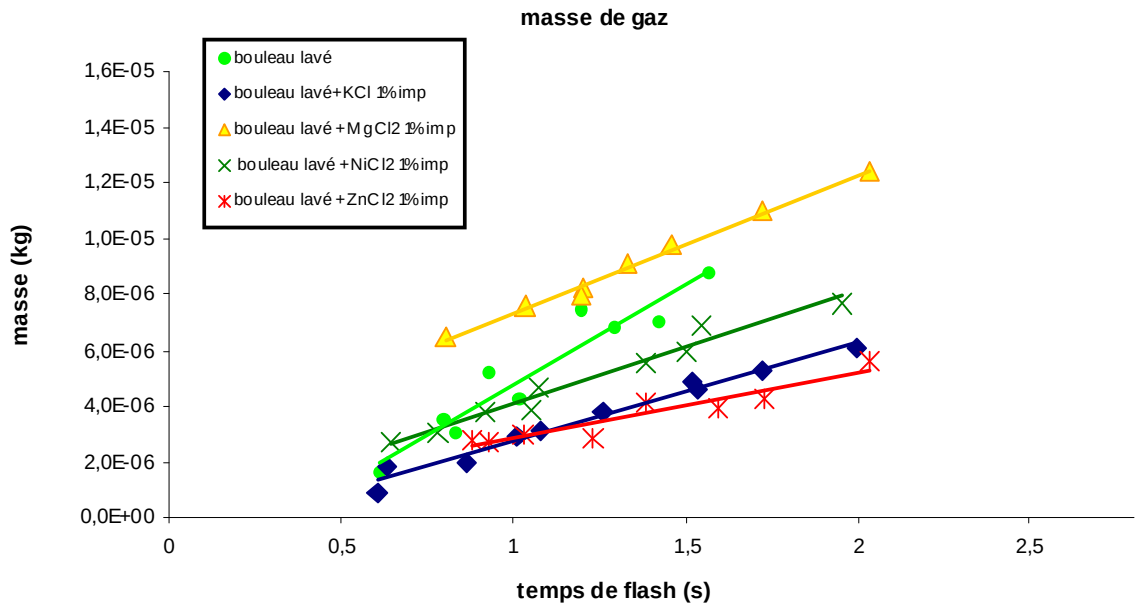


Figure IV.19 Evolution de la masse de gaz produite par des échantillons irradiés de bouleau réel lavé brut et imprégné par différents catalyseurs (kg), en fonction du temps de flash (s)

Tableau IV.16 Vitesses ($kg.s^{-1}$), temps de début de réaction t_0 (s) et coefficient de régression linéaire R^2 associés à la production de gaz du bouleau réel lavé brut et imprégné

Biomasse	***Vitesse***	***t_0***	***R^2***
Bouleau lavé	7,18E-06	0,336	0,91
Bouleau lavé + KCl 1% imp	3,55E-06	0,223	0,97
Bouleau lavé + $MgCl_2$ 1% imp	4,90E-06	-0,504	0,99
Bouleau lavé + $NiCl_2$ 1% imp	4,07E-06	-0,002	0,97
Bouleau lavé + $ZnCl_2$ 1% imp	2,34E-06	-0,211	0,89

IV-III-2- Evolution des « compositions et natures » des produits

IV-III-2-1 Compositions des gaz

L'évolution des fractions volumiques des gaz issus de la pyrolyse du bouleau pur et imprégné est également indépendante du temps de flash (voir Annexe A9)[2].

Lorsqu'un catalyseur est associé au bouleau lavé, la production d'hydrogène lors de la pyrolyse augmente, sauf pour l'imprégnation de $MgCl_2$ (Tableau IV.17). Cette augmentation de la production d'hydrogène avait déjà été observée pour le bouleau brut. Or, le bouleau réel contient plus de minéraux que le bouleau lavé. Si on considère que la présence de minéraux favorise la production d'hydrogène alors la pyrolyse du bouleau brut devrait donner plus d'hydrogène que celle du bouleau lavé, or ce n'est pas le cas, elle en donne même deux fois moins!

Tableau IV.17 Fractions volumiques moyennes des gaz issus de la pyrolyse de bouleau lavé et imprégné par KCl, $MgCl_2$, $NiCl_2$ et $ZnCl_2$

fraction volumique	B lavé	B lavé + KCl 1% imp	B lavé + $NiCl_2$ 1% imp	B lavé + $MgCl_2$ 1% imp	B lavé + $ZnCl_2$ 1% imp
CH_4	0,08	0,07	0,04	0,07	0,05
HC hors CH_4	0,01	0,00	0,00	0,03	0,01
H_2	**0,31**	**0,53**	**0,58**	**0,30**	**0,39**
CO	0,50	0,30	0,32	0,49	0,46
CO_2	0,10	0,10	0,06	0,11	0,09

IV-III-2-2 Natures des charbons

IV-III-2-2-1 Expériences d'oxydation en température programmée

La figure IV.20 donne les profils de TPO de différents échantillons de charbons de bouleau lavé brut et imprégné.

[2] On estime les erreurs identiques à celles observées pour la cellulose dans le chapitre III. Les moyennes sont définies à 0,04 près pour H_2, CO et CO_2 et plus ou moins 0,02 pour les hydrocarbures.

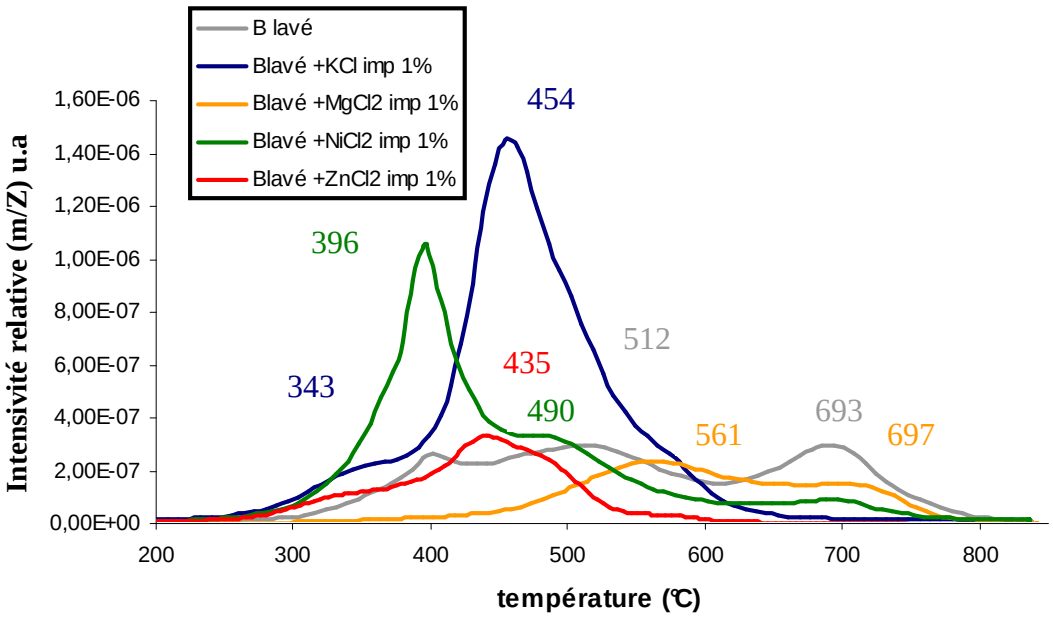


Figure IV.20 Suivi de la formation de CO_2 en TPO de différents échantillons de charbons de bouleau lavé seul et imprégné

Ces profils sont différents de ceux observés pour le bouleau reconstitué. Ceci prouve que le mode d'association et les interactions entre les biopolymères jouent un rôle dans la nature des charbons formés à l'issu de la pyrolyse. De plus, les profils associés au bouleau réel et lavé sont également très différents ce qui confirme l'influence de la présence de minéraux sur la nature des catalyseurs formés à l'issu de la pyrolyse. Les résultats de TPO du bouleau lavé brut et imprégné sont regroupés dans le tableau suivant (Tableau IV.18).

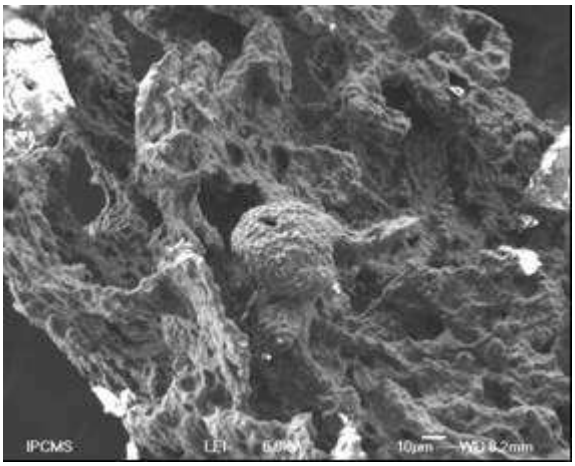
Tableau IV.18 Températures (°C) associées aux pics des profils de TPO des charbons issus de la pyrolyse de bouleau lavé et imprégné par KCl, $MgCl_2$, $NiCl_2$ et $ZnCl_2$

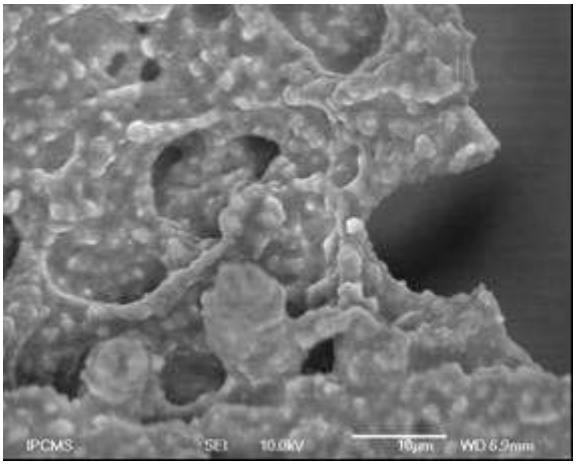
	B lavé	B lavé + KCl	B lavé + $MgCl_2$	B lavé + $NiCl_2$	B lavé + $ZnCl_2$
Pic principal	402	454		396	435
Epaulement 1	512	343	561	490	335
Epaulement 2	693	581	697	696	

Les températures des pics de TPO des charbons de bouleau lavé et du bouleau lavé associé à $NiCl_2$ sont très proches (402 et 512°C pour l'un, et 396 et 490 pour l'autre). Les intensités des pics sont toutefois très différentes. L'épaulement situé vers 695°C est aussi présent pour la TPO du charbon de bouleau lavé imprégné par $MgCl_2$. Les profils associés à KCl et $ZnCl_2$ sont aussi proches : un pic principal vers 435-454°C précédé d'un épaulement vers 340°C. Un épaulement supplémentaire est observé pour le profil associé à KCl (581°C).

IV-III-2-2-2 Observations en microscopie électronique à balayage

La figure IV.21 montre que le charbon de bouleau lavé a le même aspect macroscopique que le charbon de bouleau non lavé (éponge). A échelle plus réduite, ce cliché révèle une surface lisse sur laquelle des sphères croissent (Figure IV.21b). ce ci confirmant une fois de plus la présence de l'ILC.

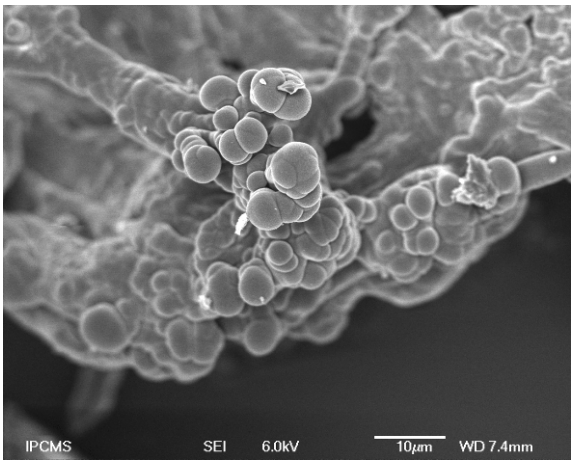


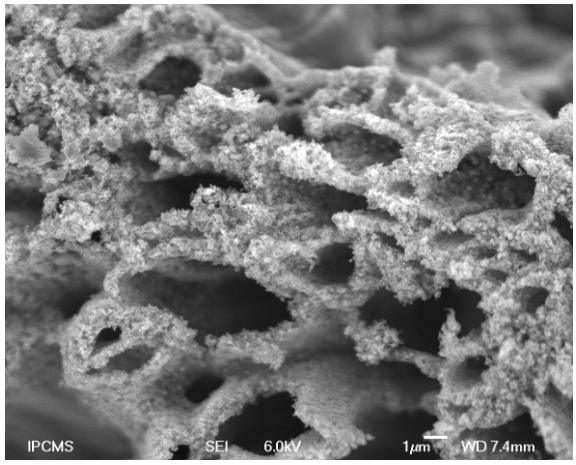


a b

Figure IV.21 Micrographes MEB du charbon issu de la pyrolyse de bouleau lavé

Les TPO des charbons de bouleau lavé seul et de bouleau lavé imprégné par $NiCl_2$ sont similaires. Même si les clichés MEB de ces deux charbons révèlent des similitudes (Figure IV.22a), des aspérités sont visibles pour le charbon de bouleau lavé imprégné par $NiCl_2$ à l'extrémité « des coulées » de l'intermédiaire liquide qui s'est ensuite solidifié (charbon) (Figure IV.22b), alors que ces structures n'étaient pas visibles dans le cas du charbon de bouleau lavé seul.





a b

Figure IV.22 Micrographes MEB du charbon issu de la pyrolyse de bouleau lavé imprégné par $NiCl_2$

La morphologie générale du charbon de bouleau lavé imprégné par $MgCl_2$ est la même que celle du charbon de bouleau sans catalyseur. Un autre type de croissance est observée sur la figure IV.23. Il s'agit de sphères plus petites que celles observées précédemment et très regroupées dans l'espace.

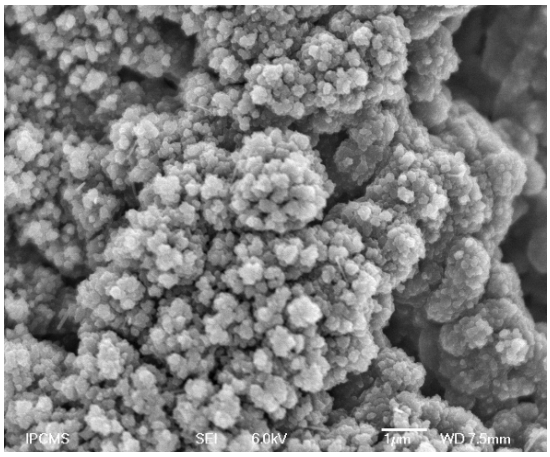
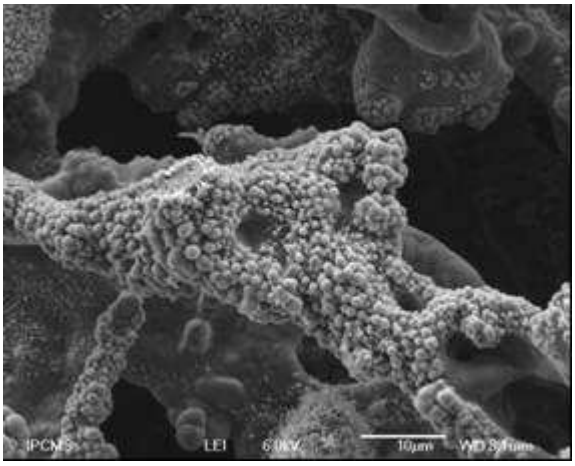
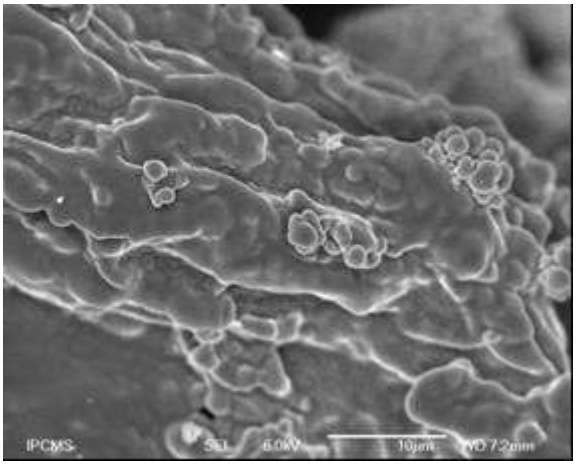


Figure IV.23 Micrographes MEB du charbon issu de la pyrolyse de bouleau lavé imprégné par $MgCl_2$

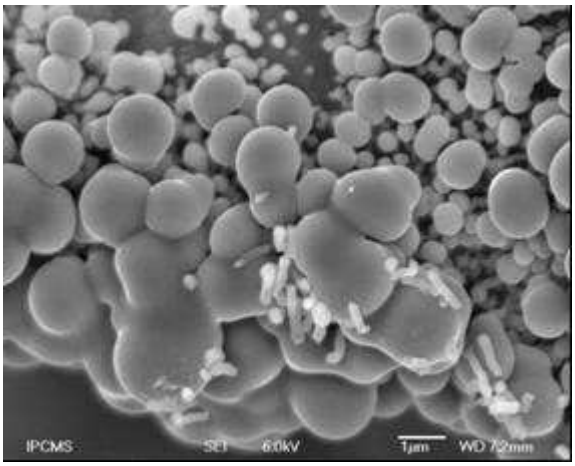
Les clichés MEB du charbon du bouleau lavé imprégné par KCl (Figure IV.24) montrent les mêmes sphères que celles précédemment observées. De plus, les tubes « entortillés » des figures IV.24 c et d rappellent les clichés observés pour le bouleau reconstitué imprégné par $ZnCl_2$ (meth1). La figure c montre que les petits tubes peuvent croitre à la surface des sphères. Nous pouvons alors nous demander si les tubes de la figure IV.24d ne cachent pas des sphères.



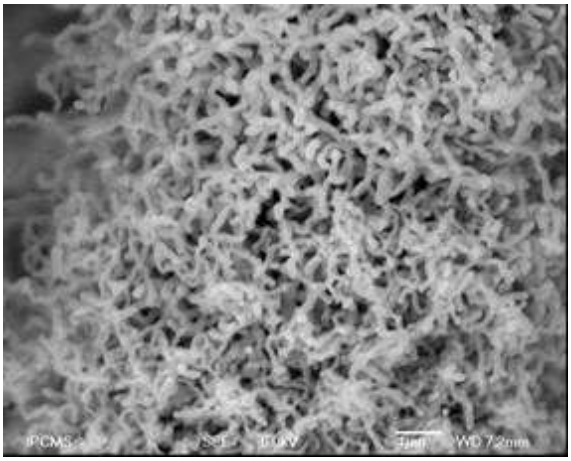
a



b



c



d

Figure IV.24 Micrographes MEB du charbon issu de la pyrolyse de bouleau lavé imprégné par KCl

Le charbon issu du bouleau lavé imprégné par $ZnCl_2$ présente aussi un aspect plus lisse (passage par l'ILC), une matière très poreuse et des croissances en forme de sphères en surface (Figure IV.25).

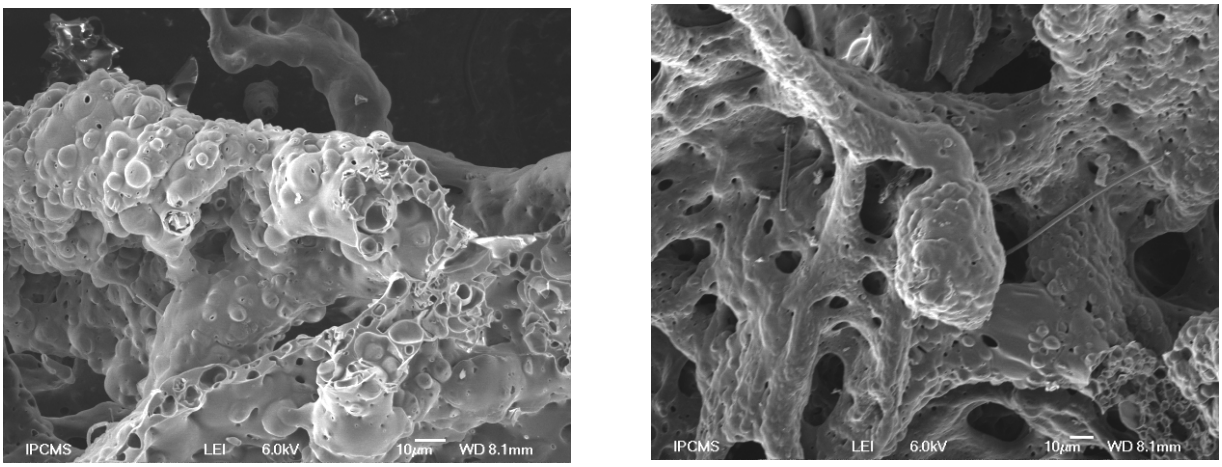


Figure IV.25 Micrographes MEB du charbon issu de la pyrolyse de bouleau lavé imprégné par $ZnCl_2$

IV-III-3- Comparaison bouleaux réels brut et imprégnés et bouleaux lavés brut et imprégnés

IV-III-3-1 Comparaison bouleau réel brut et bouleau lavé brut

La comparaison des résultats obtenus pour les pyrolyses de bouleau réel brut et bouleau lavé brut montre que les pertes de masse sont quasiment identiques. Dans le cas d'un bouleau lavé, la production de liquide est plus importante, les productions de gaz et de charbon sont plus faibles. Ces résultat sont en accord avec ceux de Chen *et al* et [Chen *et al*, 2006] et vont de le même sens que ceux exposés précédemment dans ce travail, c'est à-dire qu'en général la présence de minéraux à un effet négatif sur la production de liquide et un effet positif sur la production de gaz et de charbon. D'ailleurs les récents travaux Abdullah *et al* [Abdullah *et al*, in press], qui utilisent une procédure de lavage très proche de la notre (lavages à l'eau froide) vont également dans le même sens : la pyrolyse d'une biomasse lavée dans un lit fluidisé produit plus de liquide et moins de gaz et charbon.

On a montré jusqu'alors que la présence de minéraux favorise la production d'hydrogène. Or, la pyrolyse du bouleau brut donne des fractions moindres d'hydrogène que celle du bouleau lavé, il y a donc sans doute d'autres facteurs à prendre en compte. Notre procédure de lavage entraine peut être des dégradations, bien que nos conditions soient très douces.

IV-III-3-2 Comparaison bouleaux réels imprégnés et bouleaux lavés imprégnés

Si des constatations simples peuvent être faites pour les éléments bruts, ce n'est pas le cas pour les composés imprégnés. Aucune loi générale ne peut être tirée pour les vitesses et les quantités de perte de masse, de charbon, de liquide et de gaz. Il en va de même pour la composition des gaz.

IV-IV- Autre point de vue : effets par catalyseurs

IV-IV-1- Effet de KCl

IV-IV-1-1 Effet sur l'évolution des différentes masses

La présence de chlorure de potassium lors de la pyrolyse de bois de bouleau, reconstitué, brut ou lavé provoque une diminution de la perte de masse et de la production de gaz. La production de liquide diminue et celle de charbon augmente pour le bouleau reconstitué et le bouleau lavé alors que c'est le contraire pour le bouleau réel. Ce résultat est surprenant. Dans la littérature nous ne retrouvons pas ce cas, dans tous les exemples cités le fait d'ajouter KCl a pour effet d'augmenter la production de charbon et ce quelque soit le type de pyrolyse utilisé [Demirbas *et al*, 2001, 2002, Encinar *et al*, 1997 ; Jensen *et al*, 1998, Muller-Hageborn *et al*, 2003]. Les quantités de gaz produit diminuent dans tous les cas, ceci est en accord avec la littérature [Demirbas *et al*, 2001, 2002, Encinar *et al*, 1997]. Afin nous pouvons noter que la biomasse lavée donne les mêmes tendances que la biomasse reconstituée et réelle, nous ne retrouvons pas les résultats de Raveendran *et al.* [Raveendran *et al*, 1995], ceci s'expliquant simplement par le mode de lavage de la biomasse. Nos conditions de lavages sont douces alors que Raveendran *et al* utilisent de l'acide sulfurique puis de la soude ce qui doit avoir détérioré la biomasse.

IV-IV-1-2 Effet sur la composition des gaz

Le tableau IV.19 récapitule l'effet de l'imprégnation de KCl sur le bois de bouleau reconstitué et sur le bois de bouleau brut et lavé. Les erreurs sont les mêmes que celles exprimées auparavant.

Tableau IV.19 Fractions volumiques des gaz issus de la pyrolyse de bouleaux reconstitué, brut et lavé bruts et imprégnés par KCl

fraction volumique	mel	meth1-mel + KCl 1%	B réel	B + KCl 1%	B lavé	B lavé + KCl 1%
CH_4	0,08	0,03	0,08	0,08	0,08	0,07
HC hors CH_4	0,01	0,00	0,05	0,01	0,01	0,00
H_2	**0,32**	**0,67**	**0,18**	**0,36**	**0,31**	**0,53**
CO	**0,47**	**0,25**	**0,56**	**0,43**	**0,50**	**0,30**
CO_2	0,12	0,05	0,13	0,12	0,10	0,10

Lorsque 1% de KCl est ajouté au bois de bouleau reconstitué (mel), au bois de bouleau brut et lavé, les gaz issus de leurs pyrolyses sont plus riches en hydrogène et la teneur en oxydes de carbone diminue. La présence de ce catalyseur permet également d'éliminer les hydrocarbures légers (hors méthane). Ces observations sont en accord avec les résultats obtenus par Rolin dans son four à chute [Rolin, 1981].

IV-IV-1-3 Effet sur la nature des charbons

Les charbons obtenus par pyrolyse de bouleau reconstitué brut ou lavé et préalablement imprégné par KCl présentent tous des morphologies dans lesquelles, on retrouve la présence de tubes, comme pour la cellulose et le xylane, et de vésicules, comme pour la lignine. Ces structures sont différentes de celles obtenues pour les produits bruts, en accord avec les résultats de TPO.

IV-IV-2- Effet de $MgCl_2$

IV-IV-2-1 Effet sur l'évolution des différentes masses

Les effets de $MgCl_2$ sur la pyrolyse de bouleau reconstitué, brut et lavé sont similaires à ceux observés pour les biopolymères et sont comparables à ceux observés pour KCl. La seule exception est que la quantité de gaz augmente pour le bouleau lavé alors qu'elle diminue pour les autres biomasses. En règle générale, l'ajout de $MgCl_2$ accentue l'augmentation de la production de charbon.

IV-IV-2-2 Effet sur la composition des gaz

Les effets de l'imprégnation de $MgCl_2$ sur les fractions volumiques de gaz produit lors de la pyrolyse de bouleau reconstitué, brut et lavé sont illustrés par le tableau IV.20. Les erreurs sont les mêmes que celles exprimées auparavant.

La présence de $MgCl_2$ favorise la formation d'hydrogène et inhibe la formation de CO, sauf dans le cas du bouleau lavé. L'oxyde de magnésium étant également un catalyseur reconnu en gazéification, l'hypothèse de sa formation au cours de la pyrolyse peut être envisagée de la même manière que pour l'oxyde de potassium.

Tableau IV.20 Fractions volumiques des gaz issus de la pyrolyse de bouleaux reconstitués, brut et lavé bruts et imprégnés par $MgCl_2$

fraction volumique	mel	meth1-mel + $MgCl_2$ 1%	meth2-mel + $MgCl_2$ 1%	B réel	B + $MgCl_2$ 1%	B lavé	B lavé + $MgCl_2$ 1%
CH_4	0,08	0,04	0,03	0,08	0,07	0,08	0,07
HC hors CH_4	0,01	0,02	0,00	0,05	0,00	0,01	0,03
H_2	**0,32**	**0,44**	**0,58**	**0,18**	**0,43**	0,31	0,30
CO	**0,47**	**0,44**	**0,34**	**0,56**	**0,40**	0,50	0,49
CO_2	0,12	0,06	0,05	0,13	0,10	0,10	0,11

IV-IV-2-3 Effet sur la nature des charbons

Le chlorure de magnésium a un effet notable sur la structure des charbons issus de pyrolyse puisque les profils de TPO des biomasses imprégnées sont différents des profils des biomasses brutes. Les clichés MEB réalisés mettent en évidence des particularités déjà relevées pour les biopolymères comme l'existence de « coulées » ou de sphères.

IV-IV-3- Effet de $NiCl_2$

IV-IV-3-1 Effet sur l'évolution des différentes masses

$NiCl_2$ ne se distingue pas des autres catalyseurs lors de la pyrolyse de bouleau reconstitué, brut et réel. Dans tous les cas, la perte de masse, la production de liquide et de gaz diminuent alors que celle de charbon augmente. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par Encinar et al [Encinar *et al*, 1997] dans un four tubulaire avec du chlorure de fer (III).

IV-IV-3-2 Effet sur la composition des gaz

Les fractions volumiques des gaz issus de la pyrolyse des bouleaux reconstitués, brut et lavé, imprégnés ou non par $NiCl_2$ sont énoncées dans le tableau IV.21. Les erreurs sont les mêmes que celles exprimées auparavant.

Tableau IV.21 Fractions volumiques des gaz issus de la pyrolyse de bouleaux reconstitué, brut et lavé, imprégnés ou non par $NiCl_2$

fraction volumique	mel	meth1-mel + $NiCl_2$ 1%	meth2-mel + $NiCl_2$ 1%	B réel	B + $NiCl_2$ 1%	B lavé	B lavé + $NiCl_2$ 1%
CH_4	0,08	0,03	0,03	0,08	0,03	0,08	0,04
HC hors CH_4	0,01	0,01	0,00	0,05	0,00	0,01	0,00
H_2	**0,32**	**0,43**	**0,54**	**0,18**	**0,63**	**0,31**	**0,58**
CO	**0,47**	**0,47**	**0,38**	**0,56**	**0,29**	**0,50**	**0,32**
CO_2	**0,12**	**0,06**	**0,05**	**0,13**	**0,05**	**0,10**	**0,06**

La méthode d'imprégnation du chlorure de nickel a de l'influence car les résultats du bouleau reconstitué imprégné par les méthodes 1 et 2 sont différents. La présence de $NiCl_2$ favorise la production d'hydrogène, ceci confirme les résultats de Bru *et al* et Rolin [Bru *et al*, 2007, Rolin, 1981] et fait chuter celle de CO dans tous les cas. Troisièmement la production de méthane diminue également [Bru *et al*, 2007, Font *et al*, 1988, 1990]. Enfin, ce catalyseur entraine une forte diminution de la production de CO_2, elle diminue pour chaque cas de la moitié. Cette tendance avait déjà été observée pour les composés bruts.

IV-IV-3-3 Effet sur la nature des charbons

Le chlorure de nickel a peu d'influence sur la structure et la morphologie des charbons issus de la pyrolyse de bouleau reconstitué, brut et lavé. Les clichés MEB réalisés pour des charbons préalablement imprégnés par $NiCl_2$ ne révèlent pas de différence notable avec les clichés des composés bruts (comme pour la cellulose et la lignine). Les profils de suivi de formation du CO_2 lors de la TPO des composés imprégnés et bruts sont proches pour le bouleau reconstitué et le bouleau lavé.

IV-IV-4- Effet de $ZnCl_2$

IV-IV-4-1 Effet sur l'évolution des différentes masses

La pyrolyse au four à image de biomasses associées au chlorure de zinc donne les mêmes tendances que pour d'autres types de pyrolyses (four tubulaire, Py GC /MS, ATG…). L'ajout de ce sel a pour effet de diminuer la fraction de liquides et d'augmenter la proportion de résidu solide de manières importante [Encinar *et al*, 1997; Rolin, 1981; Font *et al*, 1988 ; Williams *et al*, 1994; Demirbas *et al*, 2001, 2002; Caglar *et al*, 2002; Raveendran *et al*, 1995, Auber *et al*, 2007 ; Khelfa *et al*, 2007 ; Khelfa *et al*, 2008 ; Lédé *et al*, 2007]. Cette production importante de résidu solide le distingue des autres catalyseurs. En accord avec Raveendran *et al* [Raveendran *et al*, 1995], nous montrons que la quantité de gaz produite augmente.

IV-IV-4-2 Effet sur la composition des gaz

L'effet de $ZnCl_2$ sur la composition des gaz est à rapprocher de celui de $MgCl_2$. La présence de $ZnCl_2$ inhibe la formation de CO, sauf dans le cas du bouleau lavé. Comme Demirbas *et al* [Demirbas *et al*, 2001, 2002], nos résultats montrent que $ZnCl_2$ favorise la production d'hydrogène. Les résultats sont regroupés dans le tableau IV.22. Les erreurs sont les mêmes que celles exprimées auparavant.

Tableau IV.22 Fractions volumiques des gaz issus de la pyrolyse de bouleaux reconstitué, brut et lavé bruts et imprégnés par $ZnCl_2$

fraction volumique	mel	meth1-mel + $ZnCl_2$ 1%	B réel	B+ $ZnCl_2$ 1%	B lavé	B lavé + $ZnCl_2$ 1%
CH_4	0,08	0,04	0,08	0,06	0,08	0,05
HC hors CH_4	0,01	0,01	0,05	0,03	0,01	0,01
H_2	**0,32**	**0,48**	**0,18**	**0,35**	**0,31**	**0,39**
CO	**0,47**	**0,41**	**0,56**	**0,46**	**0,50**	**0,46**
CO_2	0,12	0,06	0,13	0,10	0,10	0,09

IV-IV-4-3 Effet sur la nature des charbons

Les charbons issus de la pyrolyse de bouleau reconstitué, brut et lavé imprégnés par $ZnCl_2$ possèdent des morphologies différentes des autres charbons, ils sont généralement d'aspect plus lisses. Ils sont plus poreux et des structures complexes peuvent être observées en surface (tubes entortillés du bouleau reconstitué imprégné par $ZnCl_2$). Cet aspect plus lisse avait déjà été remarqué pour les biopolymères imprégné par $ZnCl_2$.

IV-V- Synthèse

De même que dans le chapitre précédent, un tableau (tableau IV.23) a été réalisé pour aider le lecteur à retenir l'essentiel, il tient compte des remarques effectuées sur les incertitudes au chapitre III. Les mêmes signes sont utilisés:

1) + pour : « augmentation par rapport à la biomasse brute »
2) + + + pour : « très forte augmentation par rapport à la biomasse brute »
3) - pour : « diminution par rapport à la biomasse brute »
4) - - - pour : « forte diminution par rapport à la biomasse brute »
5) x pour : « pas d'effet significatif par rapport à la biomasse brute »
6) / signifie « ne peut être estimé » (valeurs trop dispersées, mauvais bilans de matière …)
7) Les cases grisées signifient que les expériences n'ont pas été effectuées

Rappel :

L'annexe A9 de ces figures montre qu'en calculant la moyenne des valeurs des fractions volumiques des gaz, on peut estimer que les moyennes que nous donnons sont définies à plus ou moins 0,04.

Tableau IV.23 Synthèse des résultats

			Imprégnation en 2 étapes		Imprégnation en 1 étape			
			$MgCl_2$ 1% imp	$NiCl_2$ 1% imp	KCl 1% imp	$MgCl_2$ 1% imp	$NiCl_2$ 1% imp	$ZnCl_2$ 1% imp
Bouleau reconstitué	Vitesse de formation	pdm	x	-	- -	- -	-	x
		char	-	x	x	x	x	-
		liquide	x	x	x	x	x	x
		gaz	x	-	-	/	x	x
	quantité	pdm	x	x	-	x	x	x
		char	+	x	x	x	x	x
		liquide	x	x	x	x	x	x
		gaz	-	-	-	/	x	x
	Composition volumique du gaz	H_2	+ +	+ +	+ + +	+	+	+
		CO	- -	- -	- - -	x	x	-
		CO_2	-	-	-	-	-	-
		HC[3]	x	x	x	x	x	x
		CH_4	x	x	x	x	x	x
Bouleau réel	Vitesse de formation	pdm			-	-	x	-
		char			+	+	+	+ +
		liquide			x	x	x	x
		gaz			-	-	-	- -
	quantité	pdm			x	-	-	-
		char			-	+	x	x
		liquide			+	-	x	x
		gaz			- - -	- - -	- - -	- - -
	Composition volumique du gaz	H_2			+	+	+	+ + +
		CO			-	-	-	- -
		CO_2			x	x	-	x
		HC			x	x	x	x
		CH_4			x	x	x	x
Bouleau réel lavé	Vitesse de formation	pdm			x	-	x	-
		char			+	+	+	+ + +
		liquide			-	- -	-	-
		gaz			-	-	-	- -
	quantité	pdm			-	-	-	-
		char			+	+	+	+ + +
		liquide			- -	- - -	- -	- -
		gaz			-	+	-	-
	Composition volumique du gaz	H_2			+ +	x	+ +	+
		CO			-	x	-	x
		CO_2			x	x	x	x
		HC			x	x	x	x
		CH_4			x	x	x	x

[3] Hors CH_4

IV-VI- Conclusion

Les évolutions des différentes masses mesurées lors de la pyrolyse de bouleau reconstitué, brut et lavé et imprégnées par différents catalyseurs montre que globalement l'ajout d'un catalyseur favorise la diminution de la perte de masse et de la formation des liquides et des gaz alors que la production de charbon augmente (sauf cas particuliers). La nature du catalyseur introduit n'a pas une importance fondamentale en revanche le soin apporté à l'imprégnation en a une. En effet, il faut optimiser la méthode d'imprégnation pour chaque cas. Nous avons choisi d'imprégner les biomasses réelles de manière à optimiser l'imprégnation de la cellulose, nous aurions aussi pu l'effectuer pour l'optimal de la lignine. La comparaison de ces résultats pourraient donner une idée sur un éventuel contrôle d'un des biopolymères dans le comportement pyrolytique global d'une biomasse.

Les analyses des gaz montrent que la composition volumique des différents gaz ne varie pas en fonction du temps de flash. L'ajout de catalyseurs modifie la composition du gaz issu de la pyrolyse. Globalement, la proportion d'hydrogène augmente alors que celles des oxydes de carbone et des hydrocarbures légers diminuent. Les effets les plus importants sont obtenus pour l'imprégnation de KCl. Cette étude sur les gaz trouve son intérêt, car les catalyseurs permettent d'augmenter le rapport H_2/CO, nous nous rapprochons des conditions d'un gaz de synthèse.

Les morphologies et structures des charbons issus de la pyrolyse de bouleau reconstitué, brut et lavé sont modifiées par l'ajout de tous les catalyseurs. L'effet le moins important est observé pour $NiCl_2$. L'étude de ces morphologies a aussi permis de valider clairement le choix de notre schéma cinétique. La pyrolyse de toutes les biomasses étudiées passe par un intermédiaire réactionnel liquide qui se redécompose en liquide, charbon et gaz. De plus l'étude de l'oxydation en température programmée associée au MEB permet d'envisager d'autres applications pour les charbons formés car ces charbons sont très poreux, ils pourraient notamment être utilisés en tan que charbons actifs. Ceci nécessiterait un approfondissement (mesure de surface spécifique par BET[4] par exemple). Des résultats plus approfondis de TPO pourraient aussi permettre la recherche de meilleures conditions de gazéification de char obtenus à partir de biomasse.

Des rapprochements sont à effectuer entre les résultats obtenus pour les biopolymères seuls et le bouleau reconstitué, brut ou lavé. Les mêmes tendances sont observées pour les évolutions des pertes de masse, des liquides et des charbons. La question de l'évolution des gaz reste plus complexe. Des structures et morphologies similaires sont observées au MEB.

L'approche linéaire considérée en première approximation sur la totalité de la plage des temps de flash est mal adaptée mais semblerait assez correcte pour des temps de flash compris entre 0,5 et 3s.

[4] Mesures de surface spécifique d'après la théorie de Brunauer S., Emmett P.H, Teller E., J. Am. Chem. Soc., 60, 309,1938

Bibliographie du Chapitre IV

Auber M., Courson C., Kiennemann A., Khelfa A., Finqueneisel G., Weber J.V., Kohler S., Ferrer M., Lédé J., Pyrolytic behaviour of cellulose impregnated by different catalysts under different heating conditions, Proceedings of the 15th european biomass conference and exhibition: biomass for energy, industrie and climate protection, Berlin, 2007

Abdullah N., Gerhauser H., Bio-oil derived from empty fruit bunches, Fuel, in press

Bru K., Blin J., Julbe A., Volle G., Pyrolysis of metal impregnated biomass: An innovative catalytic way to produce gas fuel, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 78, 291–300, 2007

Caglar A., Demirbas A., Hydrogen rich gas mixture from olive husk via pyrolysis, Energy Conversion and management 43, 109-117, 2002

Chen H., Xin F., Wang X., Yang H., Wang J., Novel Pretreatments for Peanut Shell Pyrolysis, The 6th Korea-China Workshop on Clean Energy Technology, 2006

Demirbas A., Gaseous products from biomass by pyrolysis and gasification:effects of catalyst on hydrogen yield , Energy Conversion and Management , 43, 897–909 2002

Demirbas A., Yields of hydrogen-rich gaseous products via pyrolysis from selected biomass samples, Fuel, 80, 1885-1891 2001

Encinar J.M., Beltran F.J., Ramiro A., Gonzales J.F., Catalyzed pyrolysis of grape and olive bagasse. Influence of catalysts type and chemical treatment, Industrial & Engineering Chemistry Research, 36, 4176-4183, 1997

Feldmann H. F., Chol P. S., Conkle H. N., Charhan S. P., Biomass as a non fossil fuel source, Ed. D. L. Klass, Symposium Series No.144, American Chemical Society, Washington, DC, 1981

Font R., Marcilla A., Devesa J., Verdu E., Gaseous Hydrocarbons from pyrolysis of almond shells, Industrial & Engineering Chemistry Research, 27, 1143-1149, 1988

Font R., Marcilla A., Verdu E., Devesa J., Kinetics of the pyrolysis of Almond shells and Almond shells impregnated with $CoCl_2$ in a Fluidized Bed Reactor and in a Pyroprobe 100, Industrial & Engineering Chemistry Research, 29, 1846-1855, 1990

Jensen A., Dam-Johansen K., Wojtowicz M.A., M. A. Serio, TG-FTIR study of the influence of potassium chloride on wheat straw pyrolysis, Energy & Fuels, 12, 929-938, 1998

Khelfa A., Finqueneisel G., Weber J.V., Courson C., Kiennemann A. , Auber M., Kohler S., Ferrer M., Lédé J., Influence of different minerals on the primary mechanisms of cellulose thermal degradation, Proceedings of the 15th european biomass conference and exhibition: biomass for energy, industrie and climate protection, Berlin, 2007

Khelfa A., Finqueneisel G., Auber M., Weber J. V., Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 92, 3, 795–799, 2008

Kohler S., Pyrolyse rapide de biomasses et de leurs constituants. Application à l'établissement de lois prévisionnelles, thèse INPL, LSGC-CNRS, Nancy, 2009

Lede J., Kohler S., Ferrer M., Rochange S., Couhert C., Commandré J.M., Salvador S., Auber M., Kiennemann A., Courson C., Khelfa A., Finqueneisel G., Weber J. V., Rapport de synthèse finale du projet BIOMASTERS (ECD079), 2007

Müller-Hageborn M., Bockhorn H., Krebs L., Müller U., A comparative kinetic study on the pyrolysis of thre different wood species, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 68-69, 231-249, 2003

Nokkosmäki M.I., Kuoppala E.T., Leppämäki E.A., Krause A.O.I, Catalytic conversion of biomass pyrolysis vapours with zinc oxide, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 55 (1) ,119-131, 2000

Raveendran K., Ganesh A., Khilart K.C., Influence of mineral matter on biomass pyrolysis characteristics, Fuel, 74, 1812-1822, 1995

Rolin A., Pyrolyse rapide de composés lignocellulosiques, Mémoire de diplôme d'ingénieur C.N.A.M, 1981

Williams P.T., Horne P.A., The role of metal salts in the pyrolysis of biomass, Renewable Energy, 4, (1), 1-13, 1994

Chapitre V Modélisation

La première partie de ce chapitre sera consacrée à la présentation du modèle. Les paragraphes suivants exposeront les résultats de la modélisation pour les biomasses pures et associées à un seul type de catalyseur : KCl. Pour plus de facilités, ce chapitre fait l'objet d'une nomenclature.

Dans ce chapitre, les mots vapeurs et liquides signifient la même chose.

V-I- Le modèle

V-I-1- Historique

Le modèle présenté a été développé au Laboratoire des Sciences du Génie Chimique (LSGC). Il s'appuie sur les travaux de nombreux chercheurs [Villermaux *et al*, 1993; Lédé, 1994; Boutin, 1999 ; Bonne, 2005 ; Hesse, 2006 ; Kohler, 2009].

Plus précisément, le modèle que nous utilisons est basé sur celui élaboré par Boutin [Boutin, 1999] pour décrire le comportement pyrolytique de la cellulose (s'inspirant du schéma historique de Broido-Shafizadeh [Kilzer *et al*, 1965]). Il a ensuite été transformé par deux étudiants de DEA [Bonne, 2005 ; Hesse, 2006] afin de pouvoir l'appliquer à d'autres biomasses (et à la formation parallèle de charbon, non prise en compte initialement).

V-I-2- Schéma cinétique associé

Un seul schéma cinétique est utilisé pour la décomposition pyrolytique des différentes biomasses que nous avons étudiées : cellulose, lignine, xylane, bouleau reconstitué, bouleau brut et lavé.

La première étape du schéma cinétique traduit la décomposition de la biomasse en un composé intermédiaire. L'existence de ce composé intermédiaire a été déterminé pour le bois par J. Lédé *et al* lors d'expériences de pyrolyse ablative de bois sur un disque tournant chaud [Lédé, 1985, 1987] puis par O. Boutin dans sa thèse pour la cellulose [Boutin, 1999]. Ce dernier met également en évidence l'existence d'une phase fondue de xylane et de lignine après irradiation au four à image. Nous avons aussi pu vérifier ses observations dans les chapitres III et IV pour toutes les biomasses que nous étudions, biomasses brutes et biomasses imprégnées. Cette première étape se justifie donc.

Dans le schéma historique de Broido-Shafizadeh, deux étapes s'effectuent en parallèle : la formation de vapeurs et celle de charbon et de gaz. Cette approche n'est pas tout à fait celle que nous avons retenue. Ce schéma a été amélioré car les résultats obtenus avec ce modèle n'étaient pas en accord avec le fait que ce modèle impose un rapport charbon sur gaz constant [Broust, 2003 ; Kohler, 2009]. Kohler montre que le craquage est négligeable. Le schéma cinétique alors considéré est représenté Figure V.1.

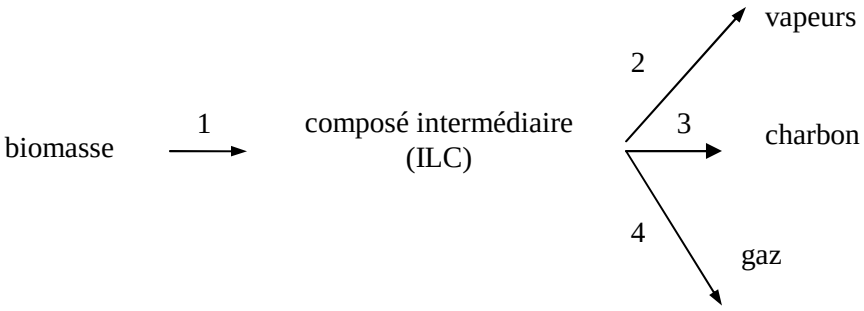


Figure V.1 Schéma de décomposition de la biomasse à haut flux de chaleur
[Broust, 2003 ; Kohler 2009]

V-I-3- Philosophie générale du modèle

Le modèle est appelé « modèle à trois couches » il a été développé sous cette forme d'utilisation dans la thèse de Kohler [Kohler, 2009]. Une des faces d'une pastille de biomasse est exposée à une densité de flux incidente uniforme et constante. La pyrolyse de la biomasse s'accompagne de l'éjection de matières volatiles et de la formation d'une couche d'ILC et d'une couche de charbon, dont l'épaisseur augmente au cours de la conversion. La figure V.2 représente ces trois couches l'une sur l'autre :

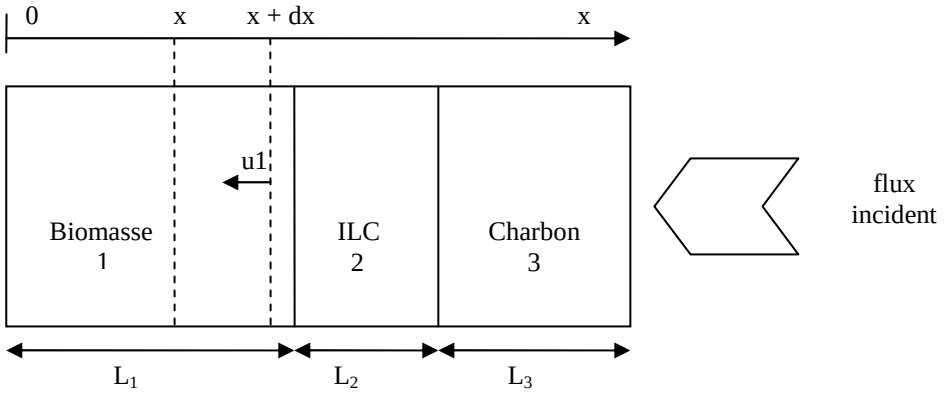


Figure V.2 Schéma des trois couches du modèle

Le modèle repose sur la description de trois phases. La première phase constitue la période de chauffage de la pastille de biomasse : le flux est absorbé par la surface de la pastille exposée à l'irradiation. Cet apport d'énergie provoque uniquement l'augmentation de la température de la pastille c'est-à-dire que cet apport d'énergie ne permet pas encore de réaliser la première réaction. Lorsque l'apport d'énergie est suffisant, la réaction de formation de l'ILC s'amorce, la couche d'ILC se forme à la surface de la biomasse. Ceci constitue la deuxième phase. Lors de la troisième phase, les gaz, vapeurs et charbons sont formés à partir de l'ILC. Une dernière couche, s'ajoute alors : le charbon. Ce modèle traduit donc une approche lagrangienne : existence de couches bien distinctes (charbon, ILC, biomasse) séparés par des interfaces dont on suit le déplacement.

Des bilans de matière et de chaleur peuvent être déterminés pour chaque couche. Ainsi, en fonction du temps d'irradiation, le modèle permet d'estimer :

- l'évolution des différentes masses des produits issus de la pyrolyse
- l'évolution de la masse de l'échantillon initial
- le gradient de température dans chaque couche

Il ne permet pas d'accéder à la composition de la phase gazeuse.

V-I-4- Hypothèses

Au four à image, la connaissance des propriétés optiques des matériaux étudiés est nécessaire. Les propriétés du solide (capacité calorifique, conductivité thermique et masse volumique apparente) sont modifiées au cours de la pyrolyse (en fonction de la température). Mais la connaissance de leur évolution au cours de la réaction est souvent très imprécise. Cette évolution est alors souvent négligée dans les modèles physiques.

Les hypothèses de travail sur les produits de départ et d'arrivée sont les suivantes :

- Modèle monodimensionnel (pas de gradient radial de température, les pertes thermiques radiales étant négligées)
- La température initiale de l'échantillon avant irradiation est égale à la température ambiante
- A l'instant initial, la vitesse de déplacement de la section est nulle
- Le composé de la deuxième couche, dès qu'il est forme et avant formation du compose 3, se retrouve à la surface exposée au rayonnement sans résistance à son transfert. Cette hypothèse se justifie par la nature poreuse du premier composé ainsi que par sa très faible épaisseur aux alentours de la surface irradiée.
- La même hypothèse est faite concernant le composé 3 qui, dès sa formation, se retrouve à la surface de la deuxième couche et donc exposé au rayonnement.
- La densité du flux est supposée uniforme sur toute la surface exposée au rayonnement
- Les pertes convectives au voisinage de la surface irradiée sont prises en compte
- Les échanges thermiques dans le solide se font par conduction
- Les gaz et vapeurs s'évacuent sans contrainte
- La valeur de la surface du solide soumise au flux incident est constante au cours de la conversion
- Les capacités calorifiques (Cp), les conductivités thermiques (λ), les masses volumiques (ρ) de la biomasse de départ et des produits formés ne dépendent pas de la température et sont constantes au cours de la conversion
- Les constantes cinétiques de réaction suivent une loi du type Arrhenius
- Les réactions secondaires telles que les réactions de craquage sont négligées

V-I-5- Les équations du modèle, résolution numérique

Dans ce paragraphe, nous allons détailler les équations (bilans de matière et de chaleur) qui régissent les trois différentes couches du modèle. L'indice 1 est associé à la couche de biomasse, 2 à la couche d'ILC et 3 à la couche de charbon (Figure V.2). L'élément

d'épaisseur dx est suivi dans son déplacement dans les trois couches, sa vitesse de déplacement est $(u)_{x,t}$ (exemple u1 sur la Figure V.2). On note alors :

- L_1 l'épaisseur de la couche de biomasse vierge, $(L_1)_0$ désigne l'épaisseur initiale
- L_2 l'épaisseur de la couche d'ILC
- L_3 l'épaisseur de la couche de charbon

Un bilan de matière sur un élément dx est alors dressé pour chaque couche en respectant le modèle suivant : flux entrant + création = flux sortant + accumulation [Boutin, 1999]

Un bilan de chaleur est écrit sur un élément de volume dV pour chaque couche selon le modèle suivant : flux entrant = flux sortant + flux enthalpie + accumulation [Boutin, 1999]

V-I-5-1 Bilans de matière et de chaleur pour la couche 1

Pour $x \in [0, L_1]$

Bilan de matière :

$$\frac{\delta(u_1)_{(x,t)}}{\delta x} = -k_{ILC} \qquad (V.1)$$

Avec : $\forall t, \quad (u_1)_{x=0,t} = 0$

$(k_{ILC})_{x,t} = k_{0,ILC} \exp(-E_{a,\,ILC}/(R(T)_{x,t}))$

On obtient : $$\frac{dL_1}{dt} = (u_1)_{(L1,t)} \qquad (V.2)$$

Bilan de chaleur :

$$\frac{\lambda_1}{\rho_1 Cp_{,1}}\left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2}\right)_{x,t} - (k_{ILC})_{x,t}\frac{\Delta H_{ILC}}{Cp_{,1}} - (u_1)_{x,t}\left(\frac{\delta T}{\delta x}\right)_{x,t} - \left(\frac{\delta T}{\delta t}\right)_{x,t} = 0 \qquad (V.3)$$

V-I-5-2 Bilans de matière et de chaleur pour la couche 2

Pour $x \in [L_1, L_1+L_2]$

Bilan de matière :

$$\frac{\delta(u_2)_{(x,t)}}{\delta x} = -(k_{gaz})_{x,t} - (k_{vap})_{x,t} - (k_{char})_{x,t} \qquad (V.4)$$

Avec : $\forall t, (u_2)_{x=L1,t} = 0$

$(k_{ILC})_{x,t} = k_{0,ILC} \exp(-E_{a,\,ILC}/(R(T)_{x,t}))$

$(k_{gaz})_{x,t} = k_{0,gaz} \exp(-E_{a,\,gaz}/(R(T)_{x,t}))$

$(k_{vap})_{x,t} = k_{0,vap} \exp(-E_{a,\,vap}/(R(T)_{x,t}))$

$(k_{charbon})_{x,t} = k_{0,char} \exp(-E_{a,\,charbon}/(R(T)_{x,t}))$

On obtient : $$\frac{dL_2}{dt} = -(u_1)_{(L1,t)} + (u_2)_{(L1+L2,t)} \qquad (V.5)$$

Bilan de chaleur :

$$\frac{\lambda_2}{\rho_2 Cp_{,2}}\left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2}\right)_{x,t} - \left(k_{gaz}\right)_{x,t}\frac{\Delta H_{gaz}}{Cp_{,2}} - \left(k_{vap}\right)_{x,t}\frac{\Delta H_{vap}}{Cp_{,2}} - \left(k_{char}\right)_{x,t}\frac{\Delta H_{charbon}}{Cp_{,2}} - \left(u_2\right)_{x,t}\left(\frac{\delta T}{\delta x}\right)_{x,t} - \left(\frac{\delta T}{\delta t}\right)_{x,t} = 0 \qquad \text{(V.6)}$$

V-I-5-3 Bilans de matière et de chaleur pour la couche 3

Pour x ∈ $[L_1+L_2, L_1+L_2+L_3]$

Il n'y a pas de bilan de matière dans la troisième couche car pas de réaction. Le bilan de chaleur s'écrit :

$$\frac{\lambda_3}{\rho_3 Cp_{,3}}\left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2}\right)_{x,t} - \left(\frac{\delta T}{\delta t}\right)_{x,t} = 0 \qquad \text{(V.7)}$$

La couche 2 donne formation à la troisième couche. L'épaisseur de la couche 3 est alors calculée avec :

$$\frac{dL_3}{dt} = -\left(u_{2,\text{charbon}}\right)_{(L1+\,L2,t)}$$
$$\frac{\delta\left(u_{2,charbon}\right)_{(x,t)}}{\delta x} = -\left(k_{charbon}\right)_{x,t} \qquad \text{(V.8)}$$

V-I-5-4 Conditions aux limites et constantes physico-chimiques

On assure la continuité du flux aux interfaces par :

$$\left(\frac{\delta T}{\delta x}\right)_{x=0,t} = 0$$
$$\left(\frac{\delta T}{\delta x}\right)_{x=L_1^-,t} = \frac{\lambda_2}{\lambda_1}\left(\frac{\delta T}{\delta x}\right)_{x=L_1^+,t} \qquad \text{(V.9)}$$
$$\left(\frac{\delta T}{\delta x}\right)_{x=(L_1+L_2)^-,t} = \frac{\lambda_3}{\lambda_2}\left(\frac{\delta T}{\delta x}\right)_{x=(L_1+L_2)^+,t}$$

Condition aux limites pour la surface irradiée :

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

(V.11)

Avec h = 50 $W.m^{-2}.K^{-1}$ (valeur déterminée en interne dans l'équipe)

<u>Remarque :</u> Les masses sont reliées aux équations précédentes par la relation suivante :

dm / dt = u × ρ × S_p avec Sp : la surface de la pastille

V-I-5-5 Résolution numérique et optimisation des constantes cinétiques

Un programme écrit sous fortran 90 ® permet la résolution des équations numériques. Il est basé sur une résolution couche par couche utilisation une cyclisation. Le code de calcul DASSL est utilisé pour résoudre les équations différentielles.

La littérature ne fournissant pas de valeurs des paramètres cinétiques (énergies d'activation et facteurs pré-exponentiels) adaptées à nos biomasses, une optimisation de ces valeurs a alors été effectuée avec l'aide de Monique Ferrer (LSGC, GREATER). La méthode de Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS) a été choisie pour cette optimisation puisqu'elle permet de résoudre un problème d'optimisation non linéaire. La méthode minimise, par itération à partir d'une valeur initiale, une fonction définie par l'utilisateur : le critère f. Adaptée à notre problème cette fonction est alors définie selon l'équation suivante (V.12) :

$$f = \left(\frac{pdm_{\exp} - pdm_{calc}}{pdm_{\exp}} \right)^2 + \left(\frac{m_{charbon,\exp} - m_{charbon,calc}}{m_{charbon,\exp}} \right)^2 + \left(\frac{m_{vap,\exp} - m_{vap,calc}}{m_{vap,\exp}} \right)^2 + \left(\frac{m_{gaz,\exp} - m_{gaz,calc}}{m_{gaz,\exp}} \right)^2 \quad \text{(V.12)}$$

V-I-6- Choix des constantes cinétiques associées au schéma cinétique et des constantes physicochimiques

V-1-6-1 Enthalpies de réactions

La littérature fournit peu de valeurs d'enthalpie pour les réactions impliquées dans la pyrolyse de la biomasse. Des données sont disponibles pour le bois et la cellulose (cf Chapitre I). Il est beaucoup plus difficile d'en trouver pour la lignine et l'hémicellulose.

Ce travail s'inscrivant dans la continuité de celui de Kohler [Kohler, 2009], nous avons choisi les mêmes hypothèses. Après avoir réalisé un travail méthodique de bibliographie (cf chapitre I), ces enthalpies ont été choisies car elles ont été déterminées par des auteurs reconnus dans le domaine et qu'elles permettent des comparaisons avec les travaux antérieurs réalisés dans l'équipe [Boutin, 1999 ; N'Diaye , 2008 ; Kohler , 2009] :

- L'enthalpie ΔHr_{ILC} est la même pour toutes les biomasses (40 kJ.mol^{-1}) [Lédé, 1994]
- Pour toutes les biomasses, $\Delta Hr_{gaz} = \Delta Hr_{vap} = \Delta Hr_{char}$ (418 kJ.mol^{-1} [Chan *et al*, 1985])

Nous en ajouterons une autre :

- L'ajout d'un minéral ou le lavage d'une biomasse n'a pas d'incidence sur les valeurs des variations d'enthalpies des réactions, seules les énergies d'activations et facteurs pré-exponentiels sont modifiés.

V-1-6-2 Constantes physicochimiques

Les choix des valeurs des constantes physicochimiques utilisées dans notre modèle sont identiques à ceux fait par Kohler [Kohler, 2009]. Ses choix sont résumés dans le tableau V.1 et sont inspirés par la littérature (voir tableau I.7) :

- Certaines constantes utilisées pour les charbons sont fixes quelque soit la biomasse :
    - La réflectivité est choisie nulle
    - La valeur utilisée pour la masse volumique (ρ) est celle mesurée et utilisée par Hesse [Hesse, 2006] et par Le Dirach [Le Dirach, 2008]: ρ=150 kg/m^3
    - La conductivité thermique (λ) est choisie égale à 0,1 W/m/K, cette valeur étant fréquemment trouvée dans la littérature pour le charbon de bois [Babu *et al*, 2004a et b ; Grönli *et al*, 2000 ; Alves *et al,* 1989] mais aussi pour le charbon de cellulose [Boutin, 1999, Luo *et al*, 2004].

- En l'absence de données pour l'ILC de lignine, l'ILC de xylane et l'ILC de bouleau, les valeurs sont choisies identiques à celles du composé pur, sauf pour la valeur de la masse volumique qui est choisie identique à celle de l'ILC de cellulose (on suppose que les masses volumiques sont faibles.

- Pour la cellulose, la valeur moyenne de Cp calculée par Boutin [Boutin, 1999] est utilisée (plage de température adaptée à la pyrolyse de la cellulose). Les valeurs de ρ, λ, ε et α de la cellulose ainsi que toutes les valeurs associées à l'ILC de cellulose sont extraites de la thèse de Boutin [Boutin, 1999].

- Pour la lignine :
    - La capacité calorifique (Cp) et la réflectivité (α) ont été mesurées par le Laboratoire d'Énergétique et de Mécanique Théorique et Appliquée (LEMTA) de Nancy
    - ρ a été mesurée au LSGC [Kohler, 2008]
    - λ choisie est celle du polystyrène dont la structure est proche de la lignine[1]
    - L'émissivité (ε) est inconnue, on suppose qu'elle est identique à celle du bois donnée par la littérature [Grönli *et al*, 2000]
    - Cp du charbon de lignine (Kraft) est donné par la littérature [Caballero *et al*, 1996]

- Pour le xylane :
    - α a été mesurée par le LEMTA
    - ρ a été déterminée au LSGC [Kohler, 2009]
    - Les autres valeurs inconnues seront choisies identiques à celles de la cellulose car ces deux matériaux ont des structures proches

- Pour le bouleau :
    - ρ a été déterminée au LSGC [Kohler, 2009]
    - ε est choisi identique à celui de la cellulose (composé majoritaire)
    - Les autres valeurs sont tirées de la littérature : Cp [Alves *et al*, 1989], α est donnée pour du bois [Boutin, 1999], λ [Grönli *et al*, 2000]

[1] http ://www.goodfellow.com/csp/active/STATIC/E/Polystyrene.HTML

Tableau V.1 Valeurs des constantes physicochimiques utilisées dans le modèle pour la cellulose, la lignine, le xylane et le bouleau (lavé ou non)

	ρ ($kg.m^{-3}$)	Cp ($J.kg^{-1}.K^{-1}$)	λ ($W.m^{-1}.K^{-1}$)	α	ε
cellulose	1400	2237	0,57	0,46	0,92
ILC cellulose	170	4007	0,52	0,46*	0,92*
Charbon cellulose	150	2300	0,1	0	0,92*
lignine	980	927	0,1*	0,5	0,78*
ILC lignine	170*	927*	0,1 *	0,5*	0,78*
Char lignine	150*	1900	0,1 *	0	0,78 *
xylane	1180	2237*	0,57*	0,1	0,92*
ILC xylane	170*	4007*	0,52*	0,1*	0,92*
Char xylane	150*	2300*	0,1*	0	0,92*
bouleau	1270	1950	0,35	0,45	0,78*
ILC bouleau	170*	1950*	0,35*	0,45*	0,78*
Charbon bouleau	150 *	1390*	0,1*	0	0,78*

* Ces valeurs ont été estimées, voir Kohler [Kohler, 2009]

V-1-6-3 Energies d'activation et facteurs préexponentiels

L'optimisation a permis d'obtenir des valeurs des énergies d'activations et des facteurs préexponentiels dans le cas de la formation des gaz, des vapeurs et du charbon pour la cellulose, la lignine et le xylane. Dans le cas de la formation du composé liquide intermédiaire, l'optimisation n'a pas pu être réalisée. En effet, les ILC de cellulose de bouleau, de xylane et de lignine n'ont pas pu être isolés et par conséquent nous (comme Kohler) ne possédions pas de données expérimentales pour réaliser les optimisations. Ces valeurs ont été calculées à partir d'une corrélation générale établie par Lédé *et al* [Lédé *et al*, 1993], cette relation étant valable pour toute réaction de décomposition de solides.

$$\frac{1}{T_{réaction}} = \frac{R}{E_a} \ln\left(\frac{k_0 \Delta Hr L \rho F}{h T_p}\right) \quad \text{(V.13)}$$

avec
L : épaisseur supposée de la biomasse (m), $L=10^{-5}$ m (régime chimique)
$T_{réaction}$: température de la réaction qui est supposée être la température de la fusion de la biomasse (T_{fusion}= 740K pour la cellulose de bouleau, 570K pour le xylane et 460K pour la lignine [Kohler, 2009])
ρ: masse volumique de la biomasse ($kg.m^{-3}$)
R : constante des gaz parfaits, R= 8,314 $J.mol^{-1}.K^{-1}$
h : coefficient externe de transfert de chaleur ($W.m^{-2}.K^{-1}$),
T_p : température de la source chaude (K)
ΔHr : enthalpie de réaction, ΔHr= 40 $kJ.K^{-1}$
F : facteur de correction, ici F=1,5
E_a et k_0 : énergie d'activation et facteurs préexponentiels.
hT_p = 2,5 $MW.m^{-2}$ (soit la densité maximale de flux incident)
(On suppose comme Kohler [Kohler 2009]que le rapport E_a/ $T_{réaction}$ est constant)

Le tableau V.2 regroupe les résultats des optimisations et de ces calculs pour les composés suivants :

- cellulose, lignine, xylane, bouleau, bouleau lavé bruts. Les résultats sont issus de la thèse de Kohler pour la lignine et le xylane bruts [Kohler, 2009])
- cellulose imprégnée par KCl, lignine imprégnée par KCl, xylane imprégné par KCl, bouleau imprégné par KCl, bouleau lavé imprégné par KCl.

Ces optimisations ont été réalisées pour les manipulations complètes, c'est-à-dire pour lesquelles, la perte de masse, la masse de charbon, la masse de liquide et la masse de gaz ont été mesurées.

Tableau V.2 Valeurs des facteurs pré exponentiels (k_0 en s-1) et des énergies d'activations (Ea en J.mol-1)

	$k_{0,ILC}$	$k_{0,gaz}$	$k_{0,vap}$	$k_{0,char}$	$Ea_{,ILC}$	$Ea_{,gaz}$	$Ea_{,vap}$	$Ea_{,char}$
Cellulose	2,8e19	2,63e11	3,43e15	1,99e11	242000	157874	203138	155413
Cellulose +KCl	2,8e19	6,19e13	3,89e15	1,75e10	242000	199470	198139	130024
Lignine	5,23e20	1,05e12	9,59e11	2,04e10	150432	136417	136074	121350
Lignine +KCl	5,23e20	3,5e11	3,79e11	2,59e10	150432	136641	135169	122260
Xylane	4,27e19	2,28e11	4,9e11	4,23e10	186405	134161	131270	119754
Xylane +KCl	4,27e19	1,05e11	1,78e11	7,51e10	186405	133017	133471	130514
Bouleau	2,8e19	1,08e13	7,85e15	2,00e12	242000	160943	200053	160318
Bouleau + KCl	2,8e19	1,22e13	8,77e15	2,30e12	242000	160943	199972	160318
Bouleau lavé	2,8e19	7,09e12	7,83e15	2,00e12	242000	159005	201032	161312
Bouleau lavé +KCl	2,8e19	8,41e12	5,68e15	1,86e12	242000	160414	199396	159800

V-II- Modélisation pour les composés purs et imprégnés par KCl

Dans ce paragraphe, les résultats de la modélisation pour les composés purs et imprégnés par KCl sont commentés et comparés. Les points expérimentaux apparaissent également sur les graphiques, ils sont de deux types : les valeurs expérimentales utilisées lors des optimisations et les valeurs expérimentales incomplètes (voir précision ci-après). Le choix d'étude de ce catalyseur en particulier plutôt qu'un autre n'est pas arbitraire et est basé sur plusieurs critères :

- les sels de potassium sont essentiels à la croissance et à la survie des plantes. Toutes les plantes en contiennent et il est souvent un des éléments majoritaires de cendres.
- l'effet de KCl sur les produits (rendements et compositions) observés expérimentalement issus de la dégradation de la biomasse est visible et significatif
- la procédure de lavage que nous avons appliquée est très efficace pour l'élimination du potassium. En effet nous éliminons plus de 97% du potassium initialement présent (voir tableau II.5b). Ceci est en accord avec Abdullah *et al* [Abdullah *et al*, in press] qui utilisent une procédure de lavage similaire (lavages successifs à l'eau froide qui retire 90% du potassium initialement présent).

Les échelles des graphiques présentés dans ce paragraphe sont dans un premier temps identiques afin de faciliter les comparaisons, ensuite les graphiques seront agrandis si nécessaire pour en faciliter la lecture. Ces graphiques présentent plusieurs types de données. Ils donnent les évolutions des pertes de masses, des masses de gaz, de liquides et de charbons.

Des exemples de notations sont donnés uniquement pour la perte de masse (nous aurons des notations analogues pour les gaz, les liquides et les charbons):

- les valeurs estimées par le modèle, notées « pdm modèle » pour perte de masse estimée par le modèle par exemple
- les valeurs expérimentales utilisées pour minimiser le critère lors de l'optimisation, notées « pdm exp bilan complet » pour perte de masse expérimentale correspondant à des manipulations complètes (estimation de la perte de masse, de la masse de charbon, de la masse de gaz et de la masse de liquide)
- les valeurs expérimentales incomplètes, notées « pdm exp tous points », pour perte de masse expérimentale correspondant à des manipulations incomplètes (seules la perte de masse et la masse de charbon ont pu être mesurées)

Contrairement aux chapitres III et IV, ou nous avions deux critères de comparaison pour mettre en avant une action catalytique (quantité et pentes des droites), nous n'aurons dans ce chapitre que les quantités. Nous pourrons déterminer également les temps de début de réaction (t_0).

V-II-1- Résultats de la modélisation pour la cellulose pure et imprégnée par 1% de KCl (en cation)

La perte de masse expérimentale donnée dans ce paragraphe est la perte de masse apparente totale. En effet, lorsqu'une faible quantité de catalyseur est ajoutée, nous assimilerons la perte de masse apparente à la perte de masse organique réelle.

La production de charbon est bien estimée pour la cellulose imprégnée ou non. Il semble que dans les deux cas, la modélisation sous-estime la production de liquide et donc également la perte de masse. En effet, les figures V.4 a et b montrent que le modèle estime que la perte masse associée à la pyrolyse de la cellulose imprégnée par 1% de KCl (en cation) correspond exactement à la masse de liquide produite. Les expériences montrent une production de gaz mais ces valeurs expérimentales sont dispersées, or la modélisation s'appuie sur ces valeurs expérimentales. Il est donc normal que l'accord ne soit pas bon.

Les valeurs expérimentales des masses d'ILC correspondent assez bien aux estimations données par le modèle, même si le premier point expérimental (à 0,1s) semble éloigné de la modélisation par effet d'une forte dilatation de l'échelle (figure V.5). Le modèle est donc validé. Ceci valide également les valeurs des constantes physicochimiques associées à l'ILC choisies pour le modèle. La modélisation dans le cas de la cellulose brute permet d'estimer un retard, pouvant correspondre à un temps de chauffage (Figure V.3 c), au début de production des produits issus de la pyrolyse : 0,14s, ce retard est plus court lors de l'imprégnation de KCl : 0,12s. Ce résultat n'est sans doute pas significatif (voir reproductibilité/incertitude dans la synthèse du chapitre III). Les expériences traduisent des formations de produits moins « abruptes » que celles prévues par la modélisation (Figure V.3 a, b et c).

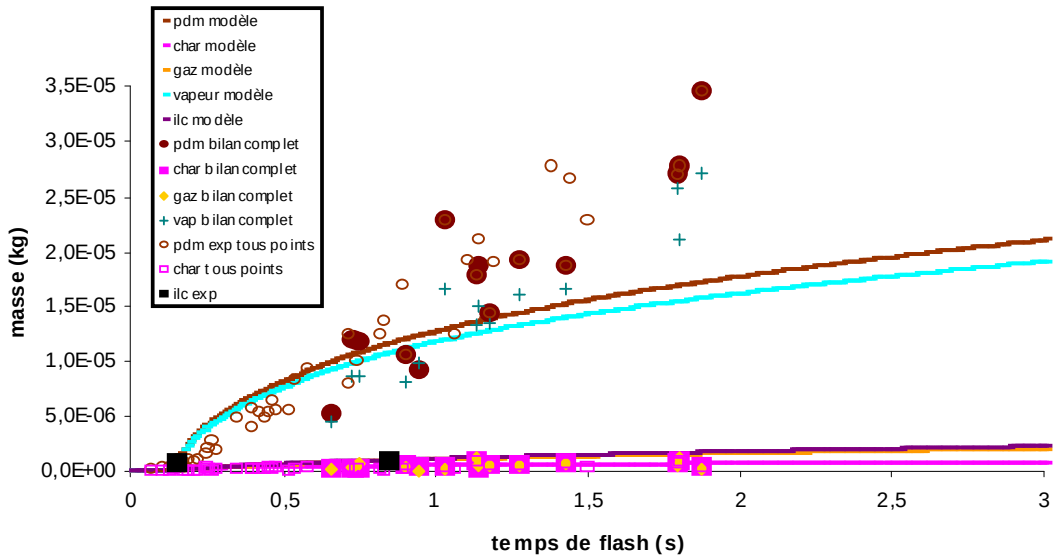


Figure V.3 a Comportements pyrolytiques expérimental et modélisé de la cellulose brute

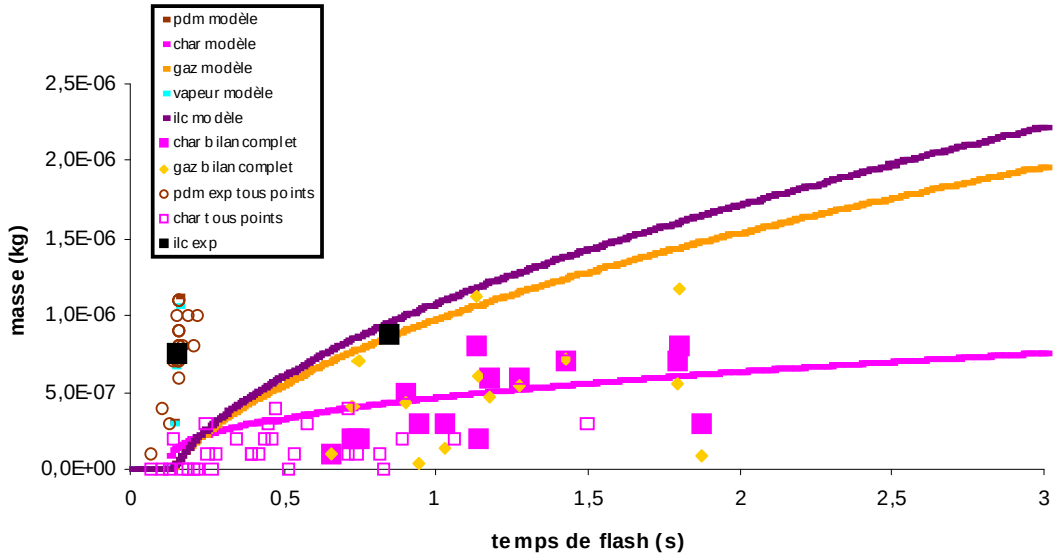


Figure V.3 b Comportements pyrolytiques expérimental et modélisé de la cellulose brute (zoom)

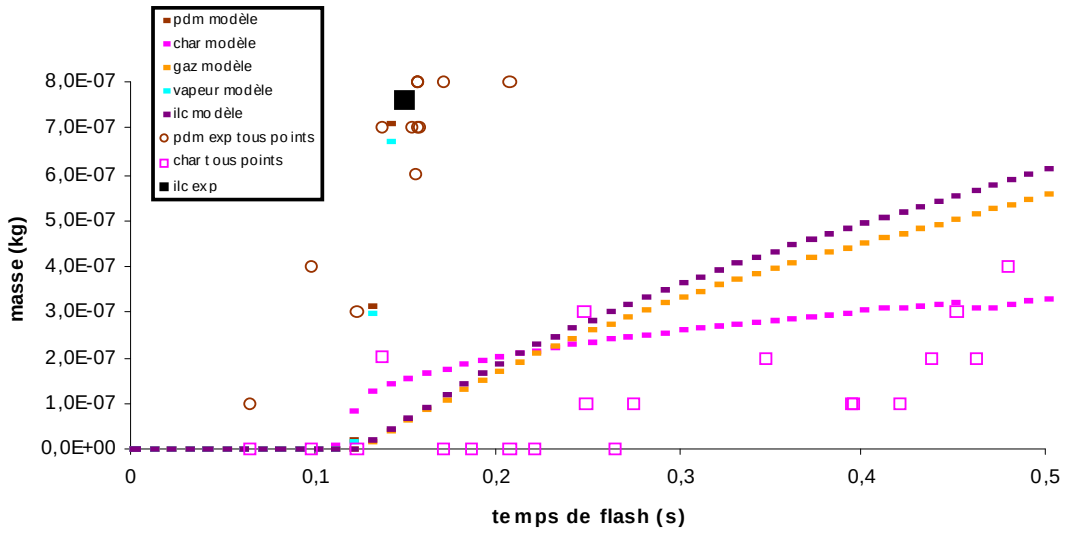


Figure V.3 c Comportements pyrolytiques expérimental et modélisé de la cellulose brute (zoom aux petits temps de flash)

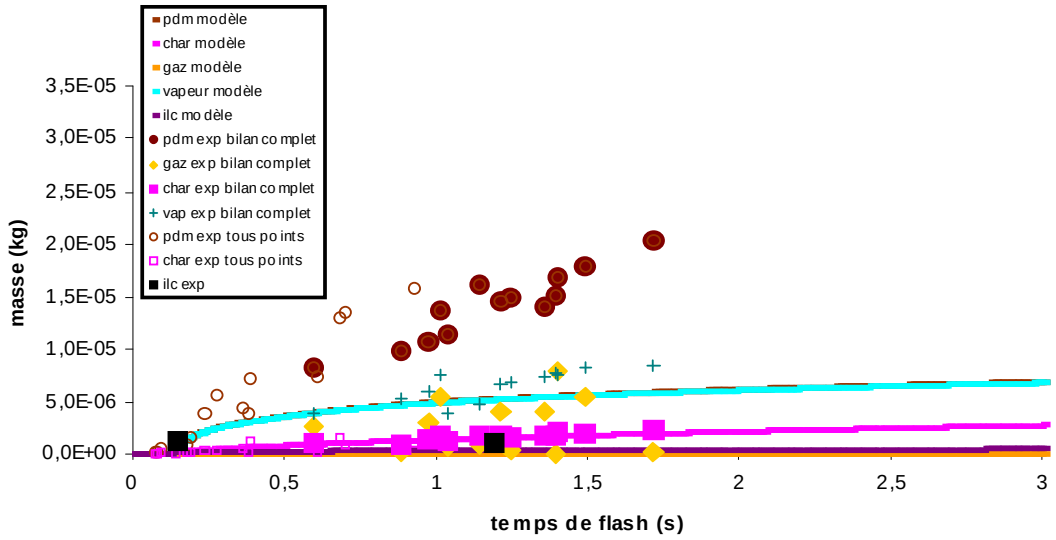


Figure V.4 a Comportements pyrolytiques expérimental et modélisé de la cellulose imprégnée par KCl (1%)

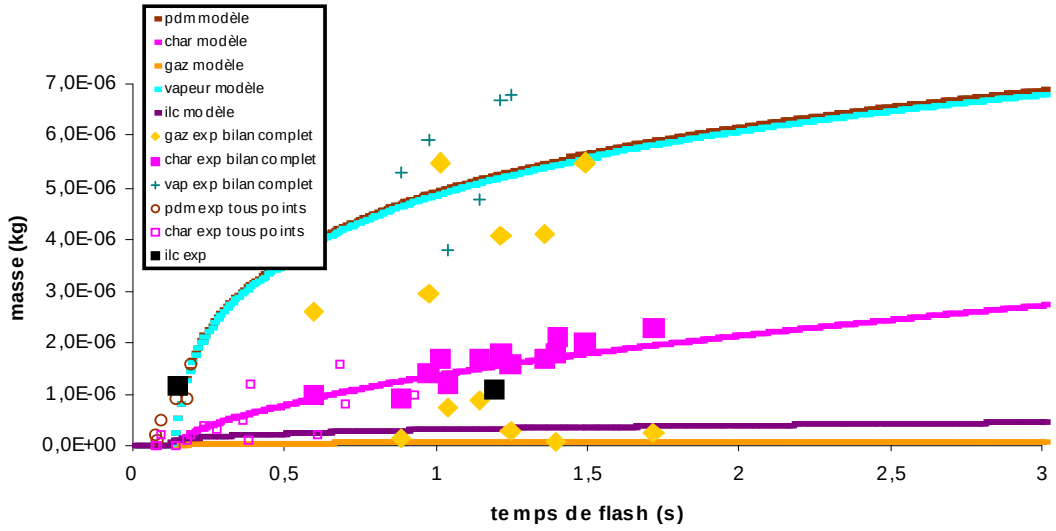


Figure V.4 b Comportements pyrolytiques expérimental et modélisé de la cellulose imprégnée par KCl (1%) (zoom)

Les courbes obtenues par modélisation (Figures V.3 et 4) ne représentent donc pas parfaitement les résultats expérimentaux. Plusieurs facteurs peuvent en être la cause :

- Paramètres physicochimiques non idéaux (mesure des constantes physico-chimiques non précises)
- Mauvais bilans de matière venant en particulier de la mauvaise estimation de cetaines masses (gaz)
- On considère que les valeurs des constantes physico chimiques ne varient pas lorsqu'un catalyseur est imprégné sur la biomasse, ceci n'a pas été vérifié et n'est surement pas rigoureusement exact.

Le modèle donne également accès aux températures de surfaces de la biomasse irradiée, des interfaces ILC/charbon et ILC/biomasse. Ces températures sont données, Figures V.5 et 6.

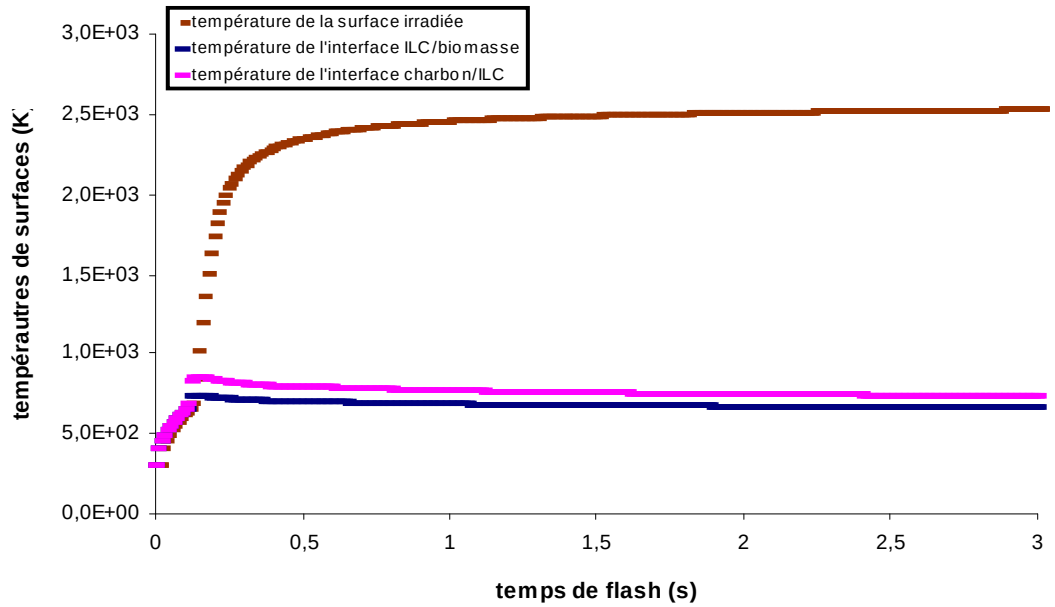


Figure V.5 Evolution des températures de surfaces et d'interface pour la cellulose brute

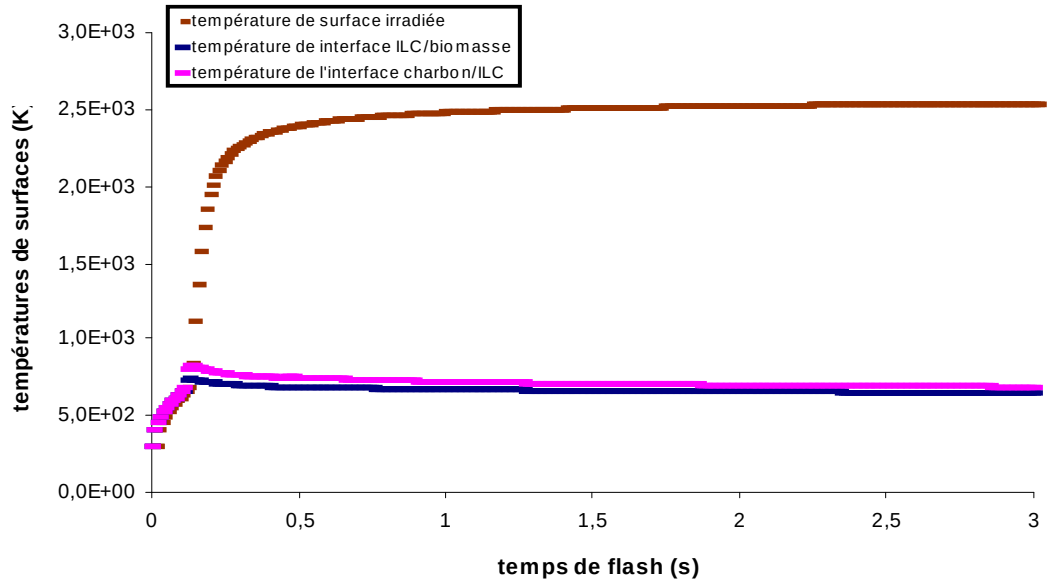


Figure V.6 Evolution des températures de surfaces et d'interface pour la cellulose imprégnée par KCl

L'imprégnation de KCl sur la cellulose ne semble pas avoir d'influence sur les températures de surfaces données par le modèle. Nos résultats sont analogues à ceux de Kohler [Kohler, 2009]. Nous constatons que la température de la surface irradiée donnée par le modèle n'est pas réaliste car trop élevée. La température à l'interface ILC/cellulose est inférieure à la température de fusion de celle-ci (740K [Boutin, 1999]). En effet, si nous considérons que le système met environ 1s pour se stabiliser, la température indiquée par le modèle est environ de 70K inférieure à la valeur de la température de fusion. Une amélioration pourrait être apportée en connaissant de manière plus précise les valeurs des paramètres physico-chimiques (ils influencent les valeurs des températures dans le programme).

Dans la suite, nous ne présenterons plus les résultats des températures de surface car les catalyseurs ne semblent pas influencer ces résultats de modélisation. Nous mentionnons toutefois qu'il est possible d'améliorer les valeurs de températures de surface en considérant un modèle à flux variable. Kohler [Kohler, 2009] applique un modèle à flux variable, dont la représentation dans l'espace est représenté sous forme d'une gaussienne. Ceci lui permet d'obtenir des valeurs de températures de surfaces beaucoup plus réalistes.

V-II-2- Résultats de la modélisation pour la lignine pure et imprégnée par KCl

La production de charbon, gaz, liquide et ILC commence très rapidement pour la lignine brute (vers 0,01s après exposition au flux) [Kohler, 2009]. L'imprégnation de KCl sur la lignine n'a pas d'influence sur ce temps de début de réaction (comparaison Figures V.7b et V.8c).

Les modélisations de la lignine (Figure V.7) et de la lignine imprégnée par du chlorure de potassium (Figure V.8) présentent globalement de bons accords avec les résultats expérimentaux.

La modélisation traduit bien les fortes augmentations de la production de charbon et diminutions de la perte de masse et de la production de liquide lorsque KCl est imprégné (Comparaison Figures V.7a et 8b). Par exemple, pour un temps de flash de 1,5s, la perte de masse est de $1{,}8.10^{-5}$kg pour la lignine brute alors qu'elle n'est que de $0{,}8.10^{-5}$kg pour la lignine imprégnée par KCl (1% en cation) soit quasiment deux fois moins. Pour le même temps de flash, on note que la production de liquide est aussi divisée par deux. Cette production est dans les deux cas très bien estimée par le modèle.

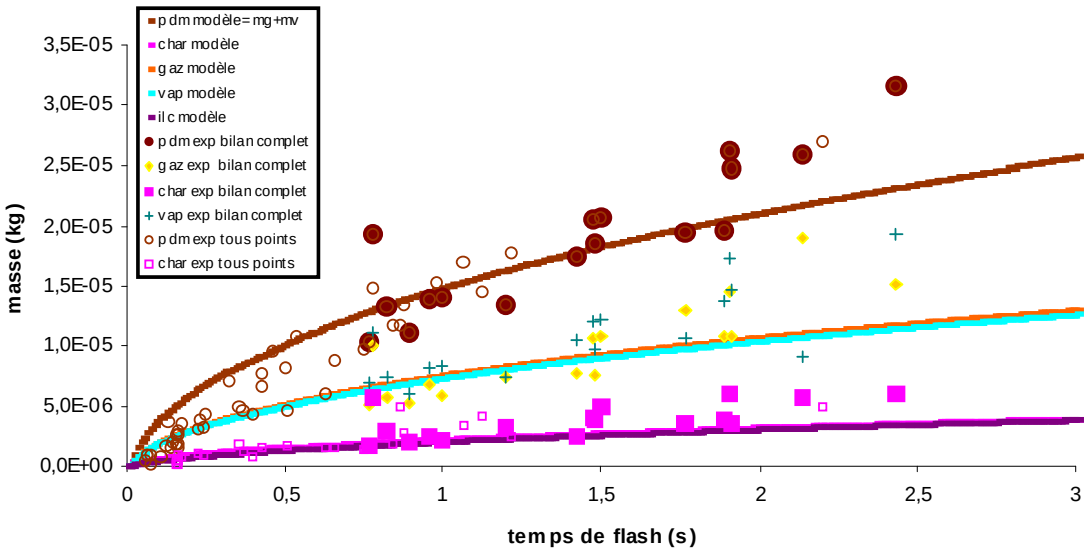


Figure V.7 a Comportements pyrolytiques expérimental et modélisé de la lignine brute

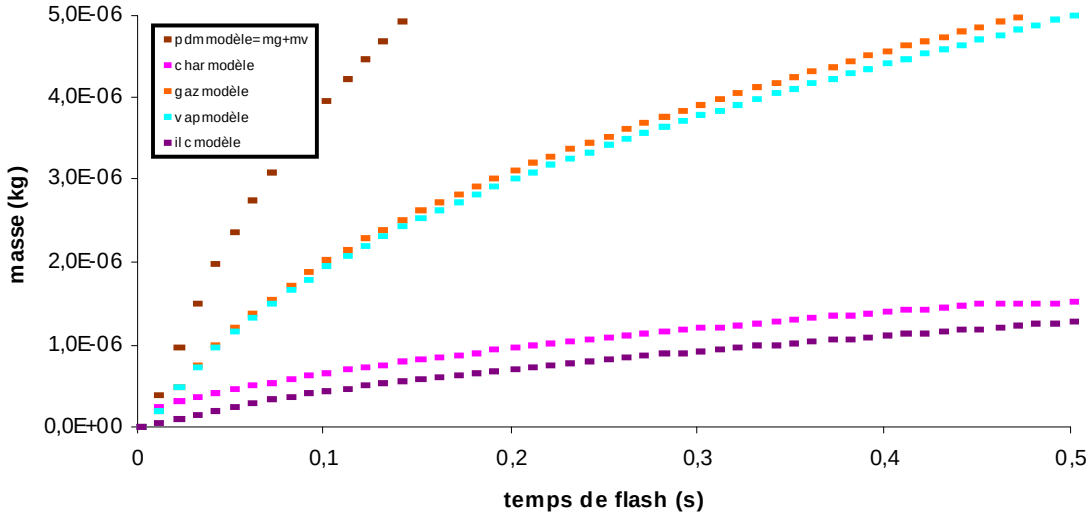


Figure V.7 b Comportements pyrolytiques expérimental et modélisé de la lignine brute (zoom aux petits temps de flash)

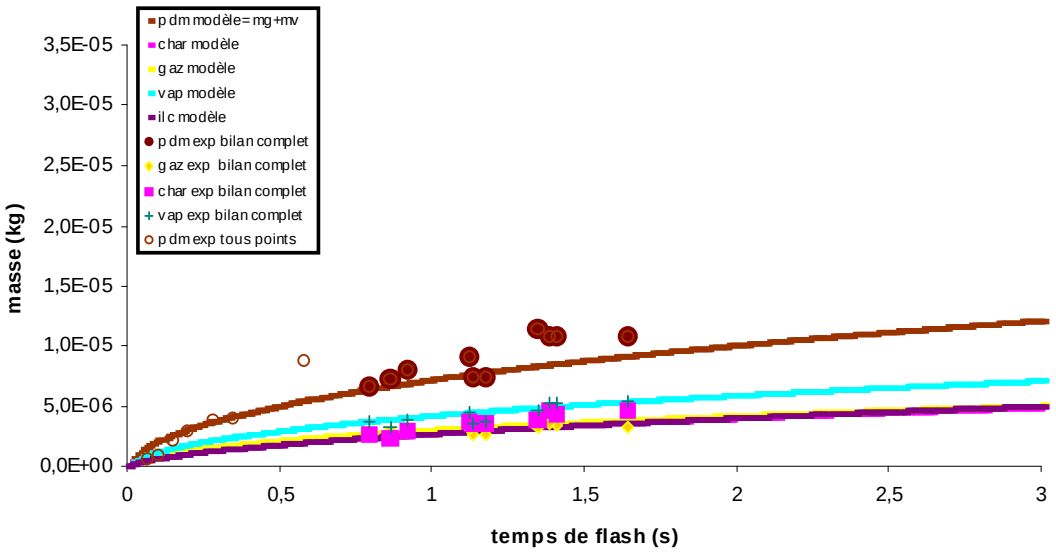


Figure V.8 a Comportements pyrolytiques expérimental et modélisé de la lignine imprégnée par KCl (1%)

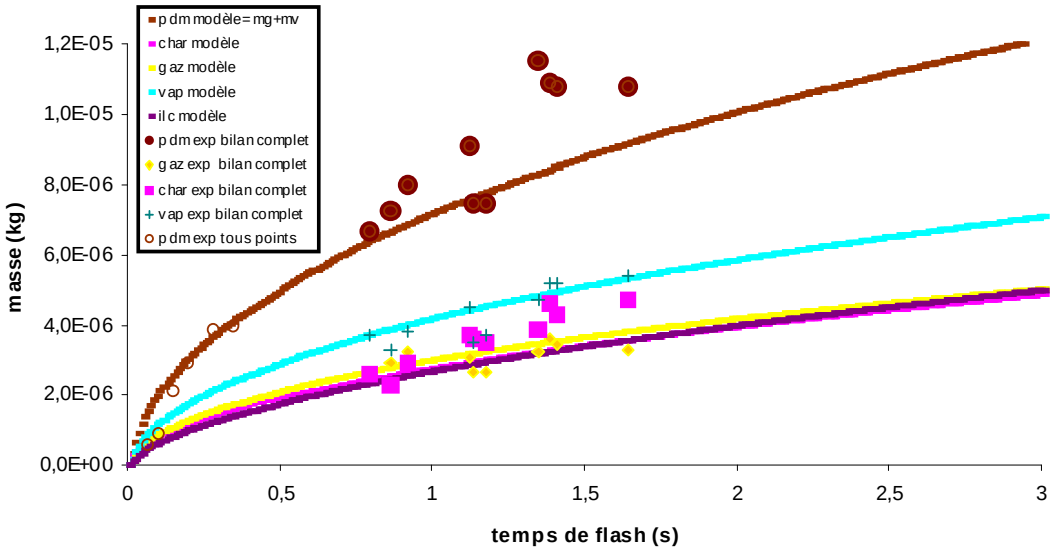


Figure V.3 b Comportements pyrolytiques expérimental et modélisé de la lignine imprégnée par KCl (1%) (zoom)

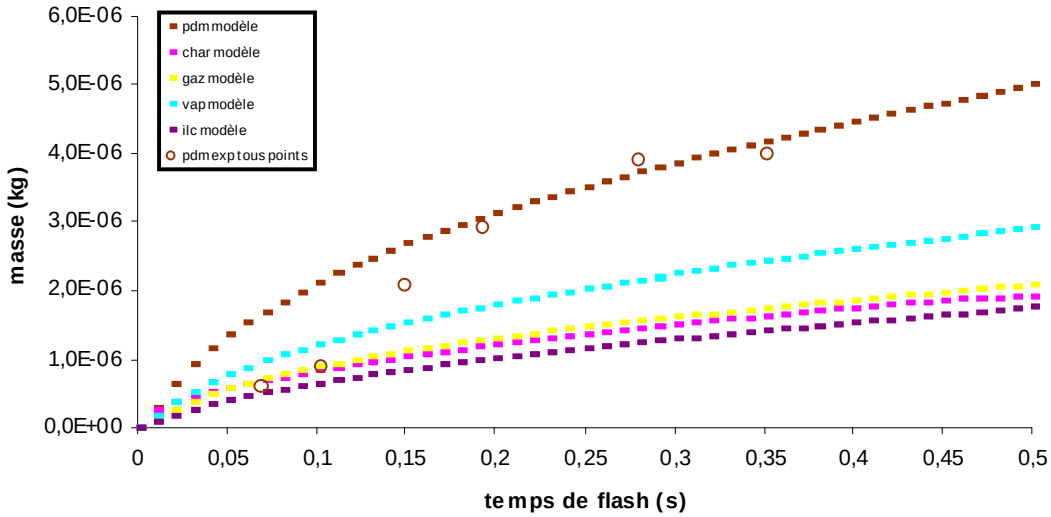


Figure V.8 c Comportements pyrolytiques expérimental et modélisé de la lignine imprégnée par KCl (zoom aux petits temps de flash)

V-II-3- Résultats de la modélisation pour le xylane pur et imprégné par KCl

Les modélisations des pyrolyses du xylane pur (Figures V.9a et b) et du xylane imprégné par KCl (Figure V.10a, b c) ne sont pas exactement en accord avec les résultats expérimentaux. Les difficultés de manipulation que nous avons eues pour cette biomasse n'y sont sans doute pas étrangères (cf mauvais bilans de matière annexe A6). La modélisation est plus fidèle aux résultats expérimentaux pour le xylane imprégné par KCl et un très bon accord est obtenu pour l'estimation de la production du charbon pour le xylane non imprégné. Elle est légèrement sous estimée pour le xylane imprégné par KCl (1% en cation). La modélisation estime le début de la formation des produits issus de la pyrolyse du xylane vers 0,02s [Kohler, 2009]. Le résultat est de 0,01s pour le xylane imprégné, cette différence n'est sans doute pas significative (voir Figure V.10c).

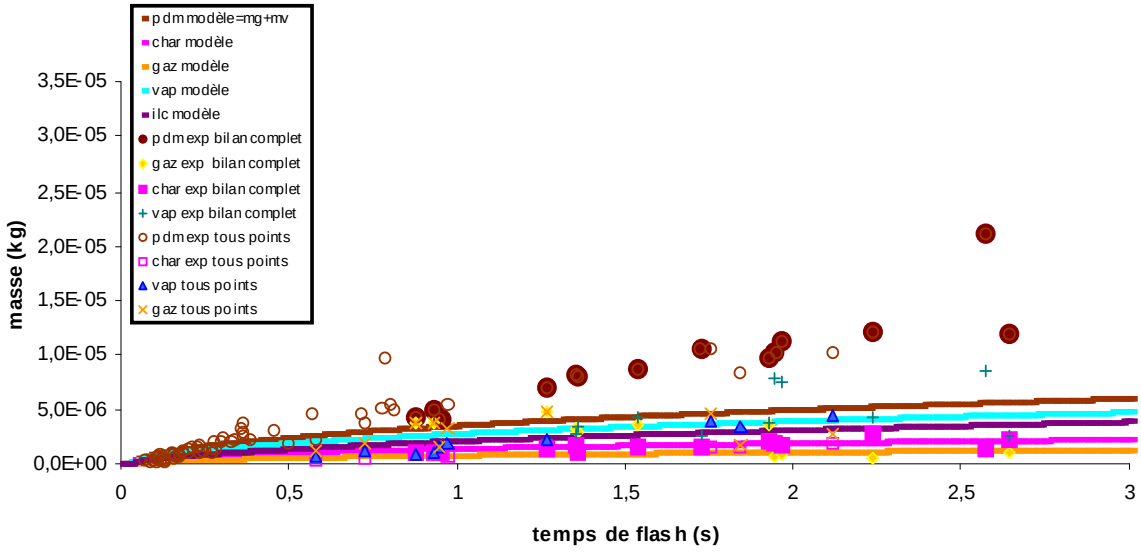


Figure V.9 a Comportements pyrolytiques expérimental et modélisé du xylane brut

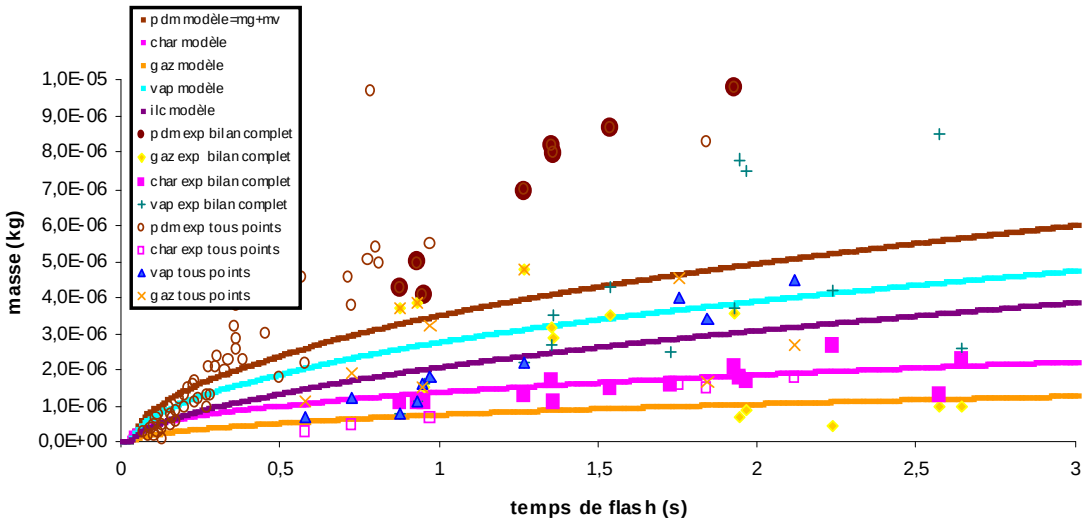


Figure V.9 b Comportements pyrolytiques expérimental et modélisé du xylane brut (zoom)

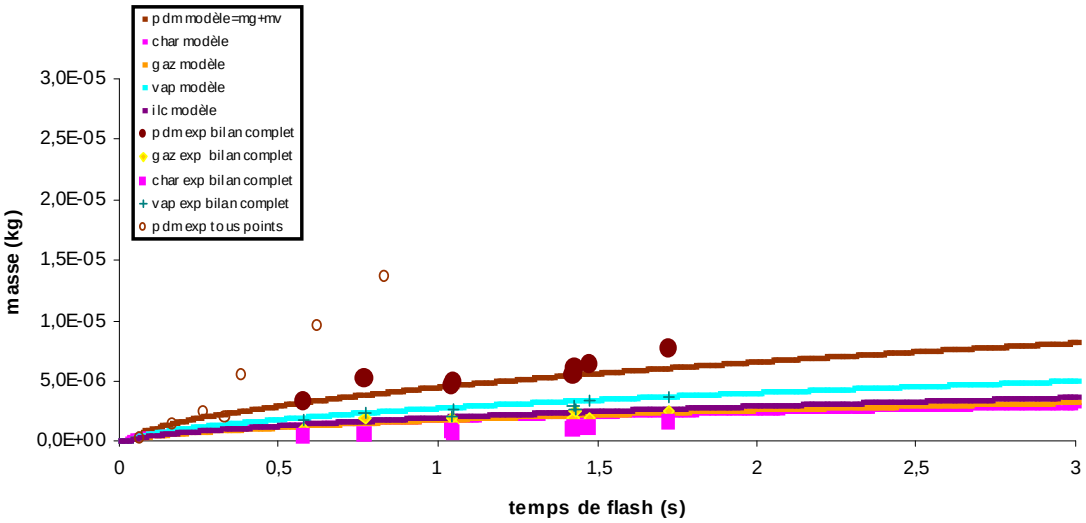


Figure V.10 a Comportements pyrolytiques expérimental et modélisé du xylane imprégné par KCl (1%)

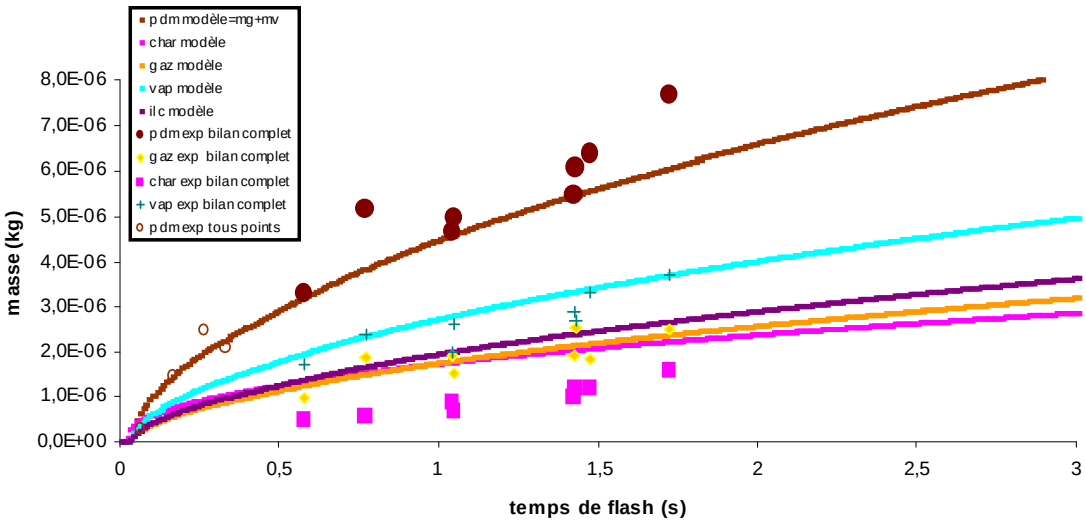


Figure V.10 b Comportements pyrolytiques expérimental et modélisé du xylane imprégné par KCl (zoom)

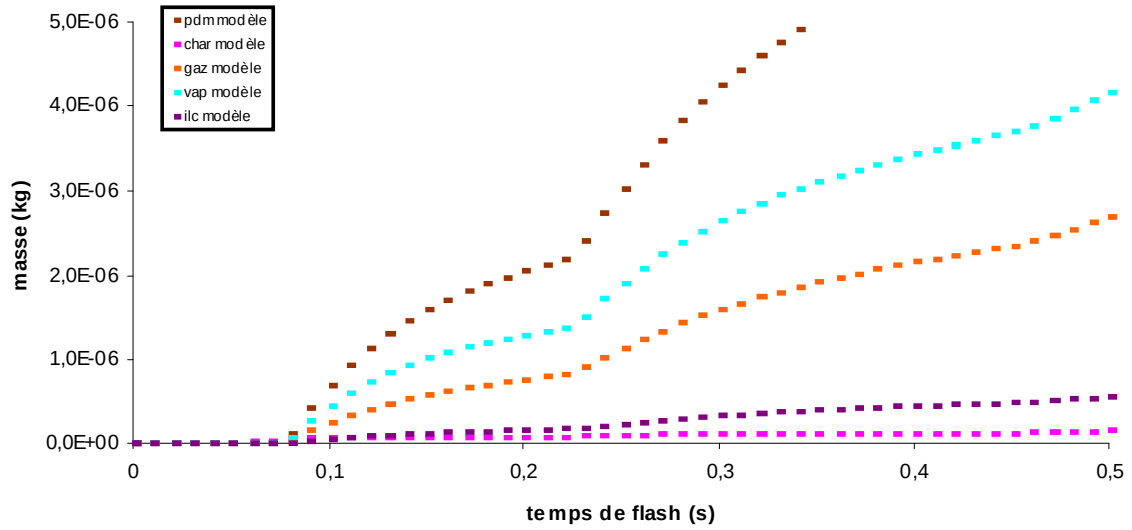


Figure V.10 c Comportements pyrolytiques expérimental et modélisé du xylane imprégné par KCl (zoom aux petits temps de flash)

V-III- Modélisation pour des biomasses réelles : cas des bouleaux pur et lavé imprégnés ou non par KCl

V-III-1- Résultats de la modélisation pour le bouleau brut et le bouleau imprégné par KCl

Le comportement pyrolytique expérimental du bouleau (Figure V.11a et b) et du bouleau imprégné par KCl (Figure V.12a, b et c) est assez bien représenté par la modélisation. On peut estimer le début de la formation des produits issus de la pyrolyse du bouleau brut et du bouleau imprégné par KCl vers 0,06s (Figure V.12c). C'est-à-dire que le modèle met en évidence un retard ou un temps de chauffage pour le bouleau imprégné ou non. Nous rappelons qu'un très faible retard avait été observé pour la lignine et le xylane (de l'ordre de 0,01s) alors que nous observions un retard de 0,12s pour la cellulose. Ainsi nous pouvons dire que le comportement pyrolytique de la cellulose contrôle celui du bouleau.

Toutefois, l'estimation des masses de vapeur et de gaz pour le bouleau brut donnée par le modèle ne correspond pas exactement aux valeurs obtenues par l'expérience. En effet, le bouleau brut est la seule biomasse pour laquelle la pyrolyse donne expérimentalement une masse de gaz plus importante que la masse de liquide.

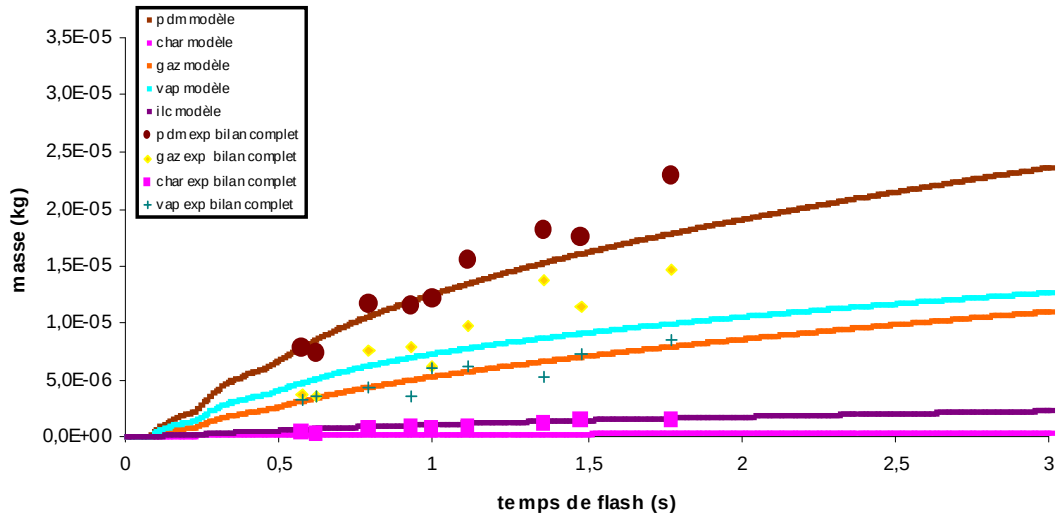


Figure V.11 a Comportements pyrolytiques expérimental et modélisé du bouleau brut

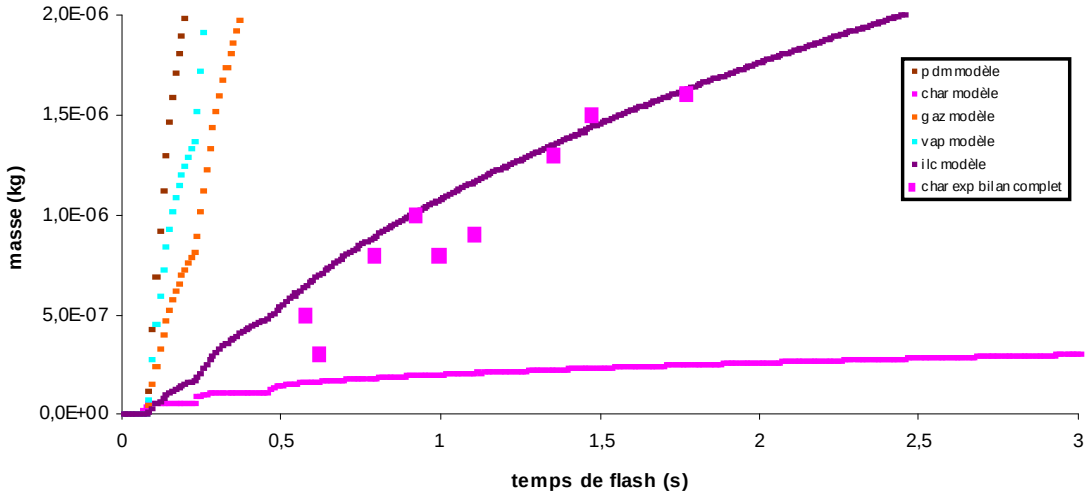


Figure V.4 b Comportements pyrolytiques expérimental et modélisé du bouleau brut (zoom)

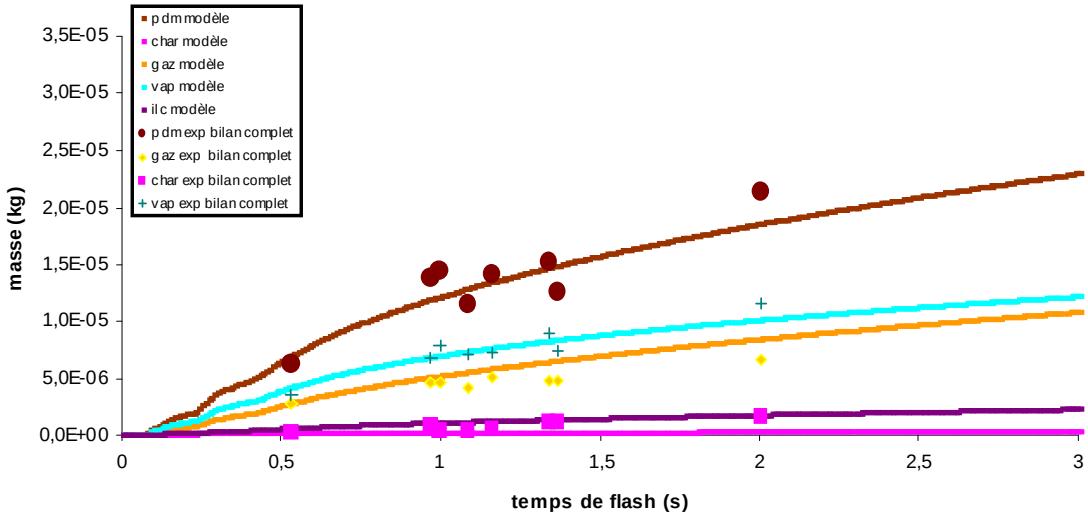


Figure V.12 a Comportements pyrolytiques expérimental et modélisé
du bouleau imprégné par KCl

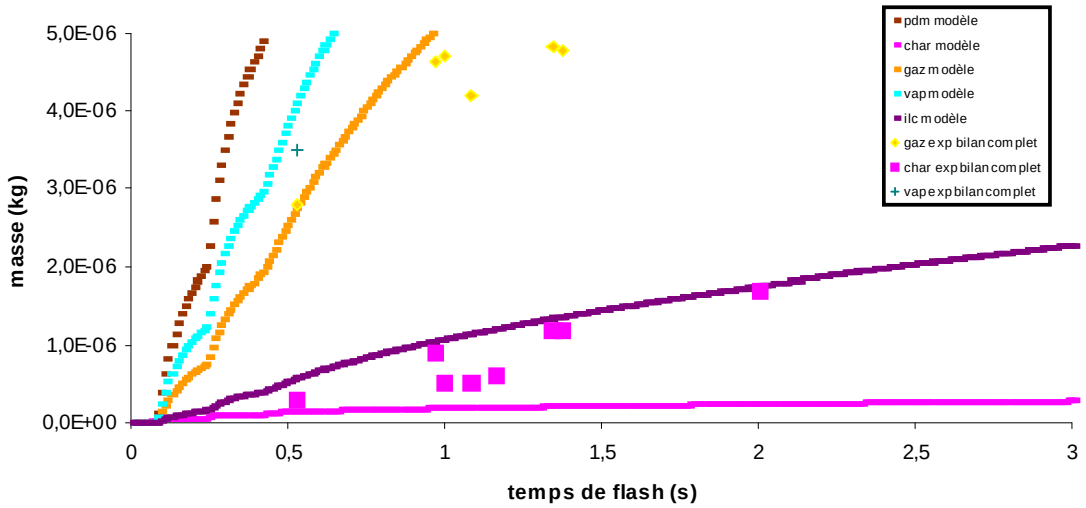


Figure V.12 b Comportements pyrolytiques expérimental et modélisé du bouleau imprégné par KCl (zoom)

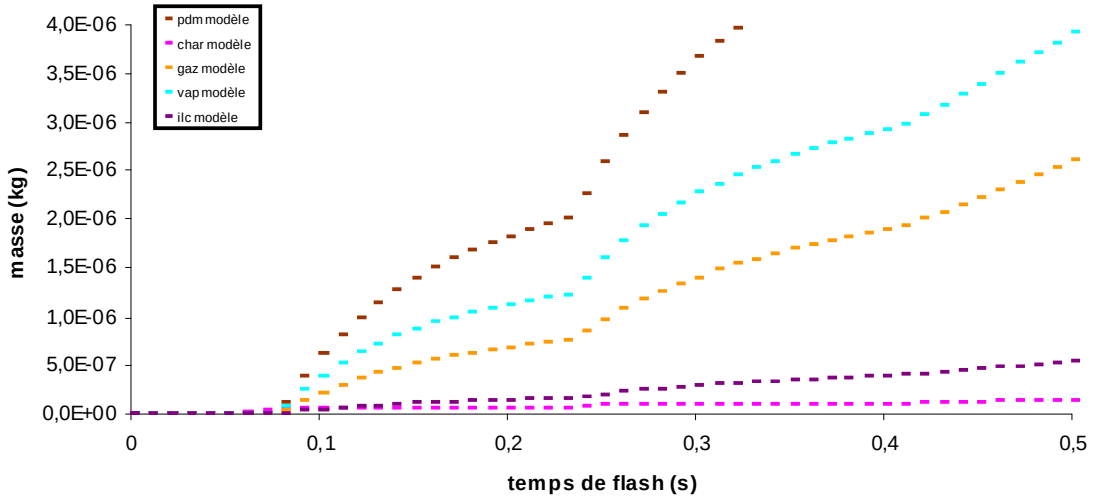


Figure V.12 c Comportements pyrolytiques expérimental et modélisé du bouleau imprégné par KCl (zoom aux petits temps de flash)

V-III-2- Résultats de la modélisation pour le bouleau lavé brut et le bouleau lavé imprégné par KCl

Le comportement expérimental du bouleau lavé brut est parfaitement représenté par la modélisation (Figure V.13a et b). La modélisation du bouleau lavé imprégné par du KCl (Figure V.14a, b et c) présente globalement de bons accords avec les résultats expérimentaux. La modélisation et les expériences montrent que la production des vapeurs est la plus importante parmi celles des différents produits ans le cas du bouleau lavé imprégné ou non. Il semble que dans le cas de l'imprégnation de KCl sur le bouleau lavé, la modélisation surestime légèrement les productions de vapeurs et de gaz, alors qu'elle sous-estime la production de charbon. Dans les deux cas, la production de charbon, gaz et liquide commence vers 0,06s (Figure V.13 c), comme pour le bouleau brut et le bouleau imprégné par KCl. C'est-à-dire, que selon les résultats obtenus en modélisation, ni le lavage, ni l'imprégnation de KCl sur le bouleau n'a d'influence sur ce temps de début de réaction.

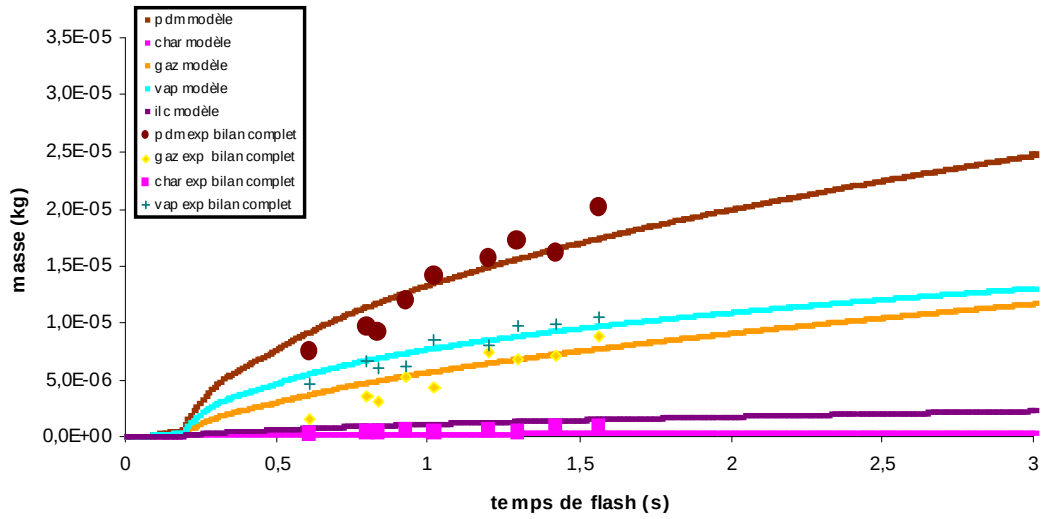


Figure V.13 a Comportements pyrolytiques expérimental et modélisé du bouleau lavé

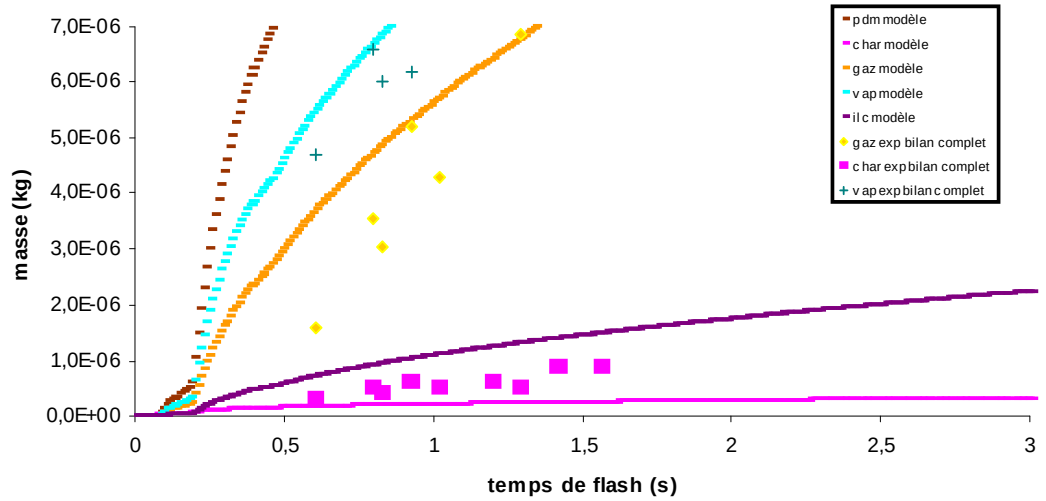


Figure V.13 b Comportements pyrolytiques expérimental et modélisé du bouleau lavé (zoom)

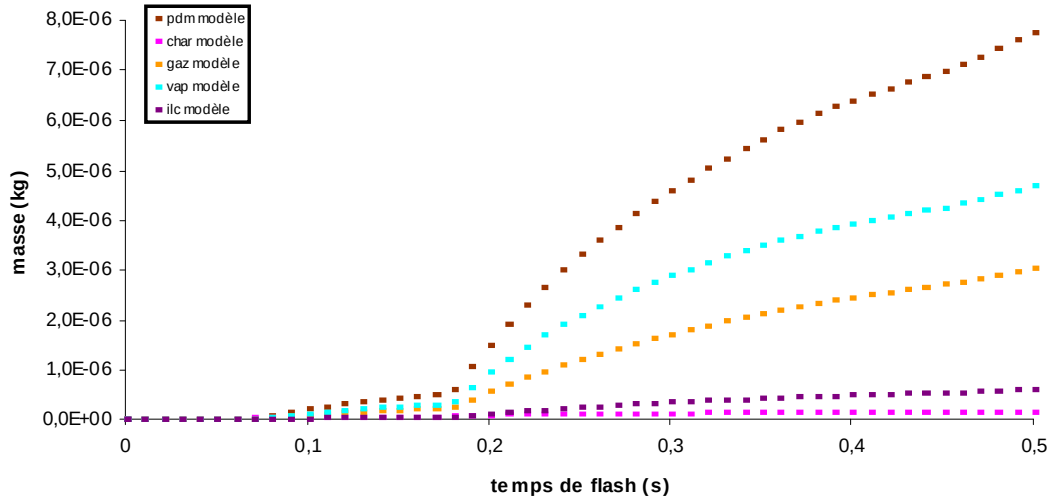


Figure V.13 c Comportements pyrolytiques expérimental et modélisé du bouleau lavé (zoom aux petits temps de flash)

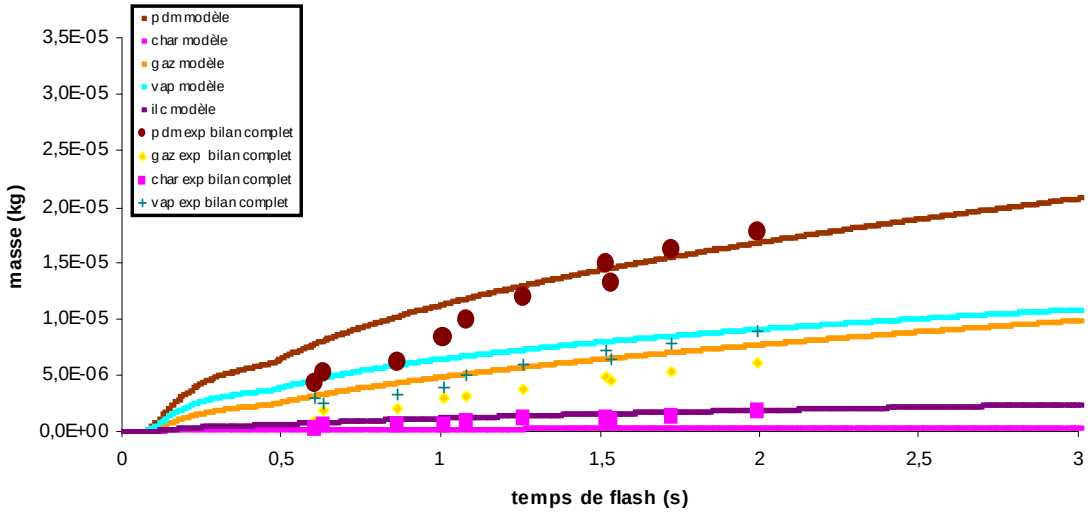


Figure V.14 a Comportements pyrolytiques expérimental et modélisé du bouleau lavé imprégné par KCl

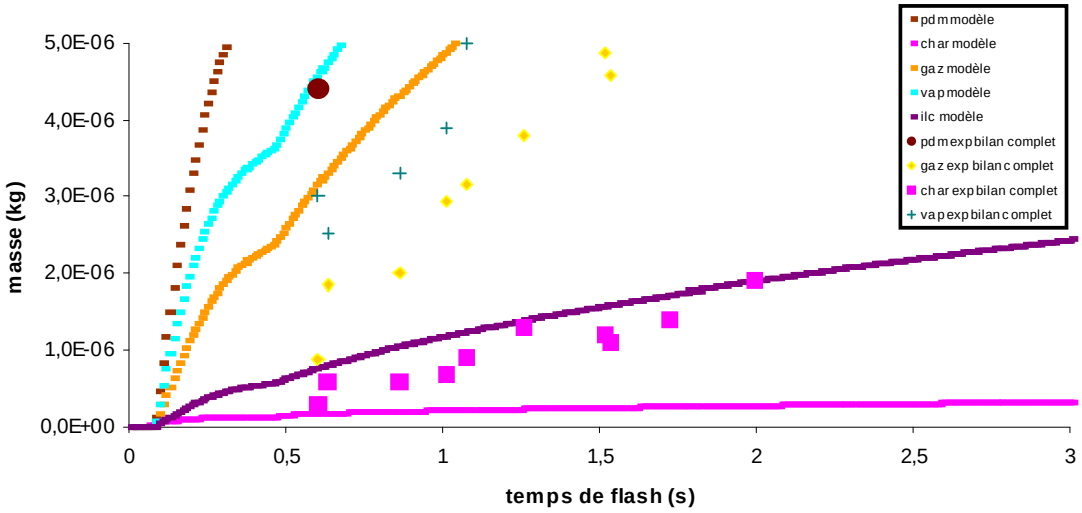


Figure V.14 b Comportements pyrolytiques expérimental et modélisé du bouleau lavé imprégné par KCl (zoom)

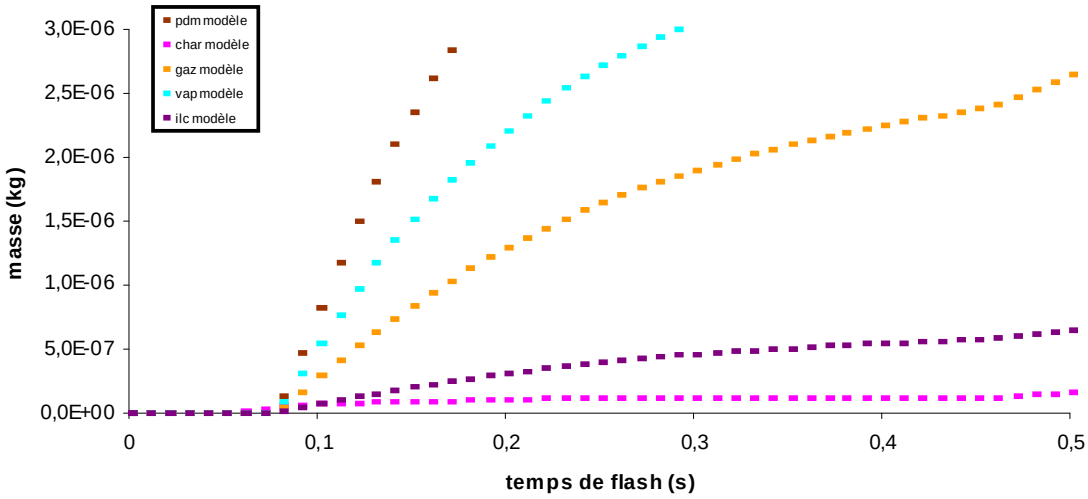


Figure V.14 c Comportements pyrolytiques expérimental et modélisé du bouleau lavé imprégné par KCl (zoom aux petits temps de flash)

V-IV- Lois prévisionnelles de comportement pyrolytique

Un des buts de notre travail est de déterminer une loi de prédiction du comportement pyrolytique de tous types de biomasse.

Dans ce paragraphe nous allons appliquer la loi définie par l'équation (I.2) dans le chapitre I. Nous rappelons cette loi :

$$|\text{biomasse}| = a\,|\text{cellulose}| + b\,|\text{lignine}| + c\,|\text{hémicelluloses}| \qquad \text{(I.2)}$$

a, b et c représentent respectivement les fractions massiques de cellulose, de lignine et d'hémicellulose de la biomasse étudiée (dans notre cas le bouleau). Elles ont été définies pour le bouleau dans le chapitre II :

a = 0,40
b = 0,21
c = 0,39

Nous allons appliquer cette loi pour les biopolymères imprégnés par KCl. La perte de masse et les masses de produits (gaz, charbon, vapeur) sont nos critères d'étude (Fig V.15). Nous allons ajouter de manière pondérée et point par point les données obtenues à partir des précédentes modélisations. Les données issues de cette loi d'addition sont appelées par exemple « pdm calculée » pour perte de masse calculée à partir de la loi d'addition. Kohler [Kohler, 2009] a effectué le même type de calcul pour les polymères seuls.

Soit : pdm calculée = 0,40 pdm modèle cellulose + 0,21 pdm modèle lignine
+ 0,39 pdm modèle xylane (V.14)

Nous pourrons obtenir de la même façon les masses de liquide, de charbon, de gaz et d'ILC calculées à partir de la loi (V.14) en l'adaptant et appelée respectivement « vap calculée », « char calculée », « gaz calculée » et « ilc calculée ».

L'addition pondérée par les fractions massiques des biopolymères est comparée :

- aux valeurs obtenues pour le bouleau synthétique imprégné par KCl (Figures V.15a et b)
- aux valeurs obtenues pour le bouleau imprégné par KCl (Figures V.16 a et b)
- aux valeurs obtenues pour le bouleau lavé imprégné par KCl (Figures V.17a et b)

Le résultat de la l'addition pondérée des modélisations aux petits temps de flash est donnée Figure V.18

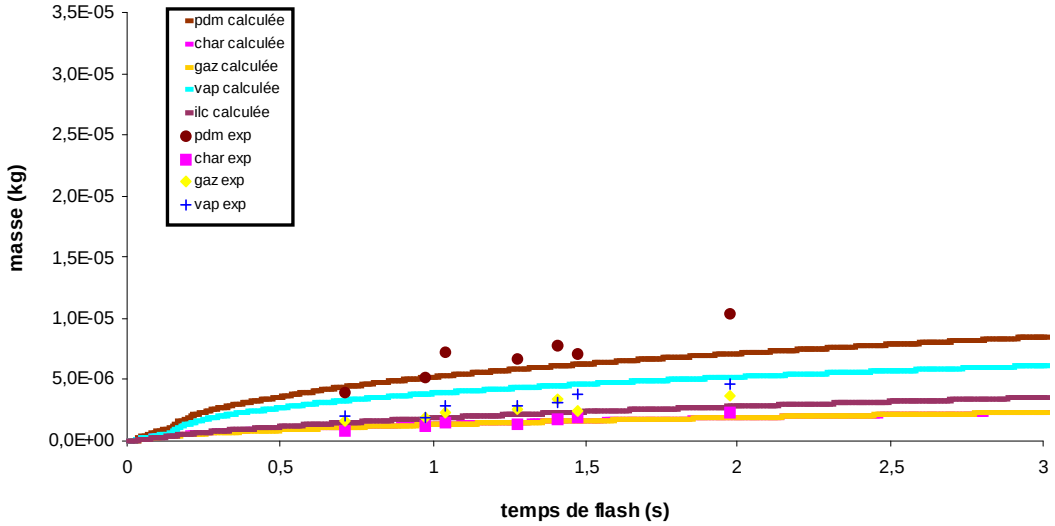


Figure V.15 a Comparaison du comportement pyrolytique du bouleau synthétique imprégné par KCl et des résultats de la loi d'addition (calculée)

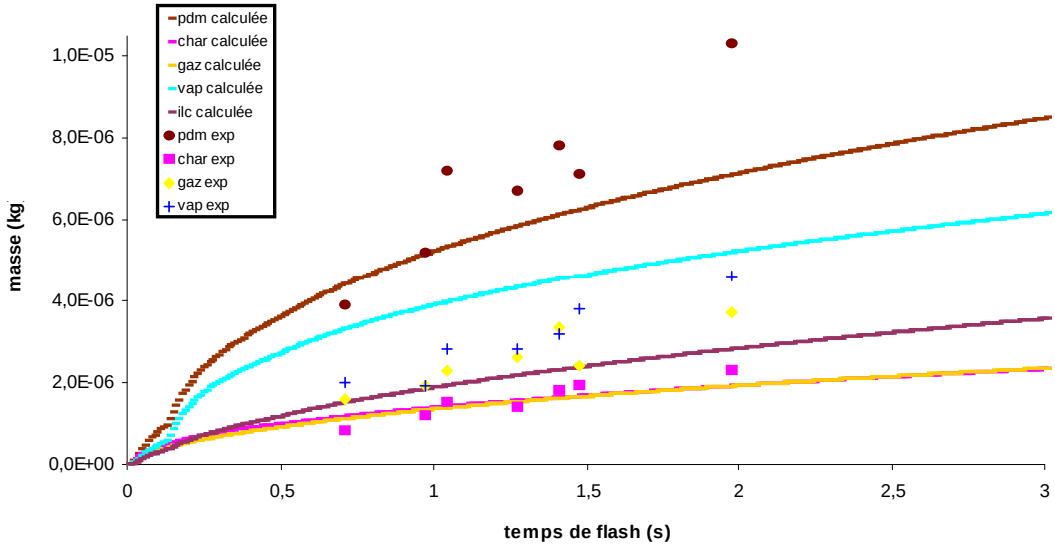


Figure V.15 b Comparaison du comportement pyrolytique du bouleau synthétique imprégné par KCl et des résultats de la loi d'addition (calculée) (Zoom)

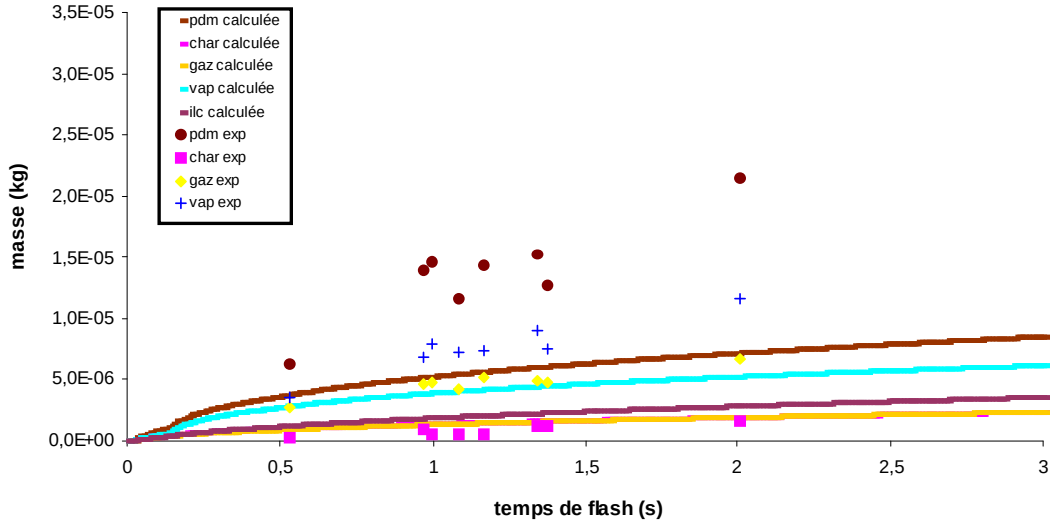


Figure V.16 a Comparaison du comportement pyrolytique du bouleau brut imprégné par KCl et des résultats de la loi d'addition (calculée)

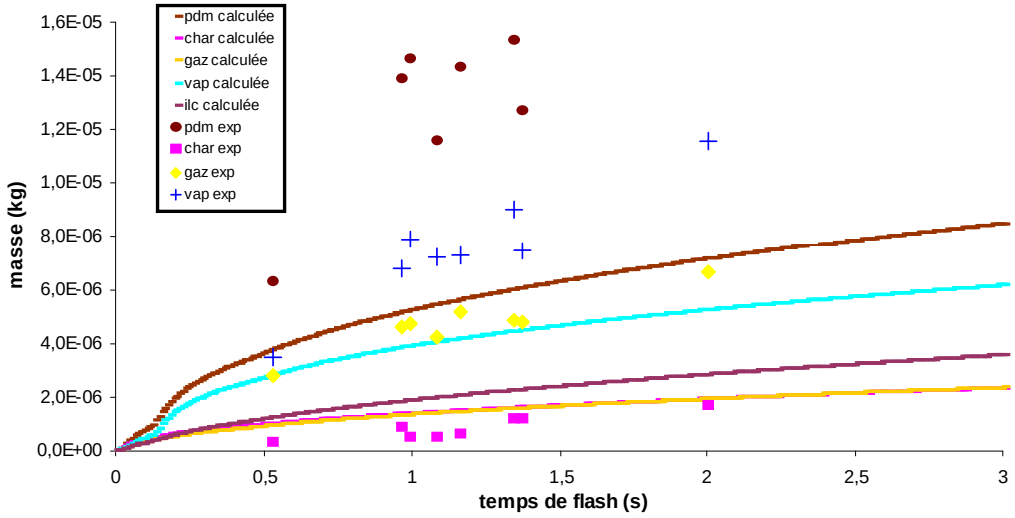


Figure V.16 b Comparaison du comportement pyrolytique du bouleau brut imprégné par KCl et des résultats de la loi d'addition (calculée) (zoom)

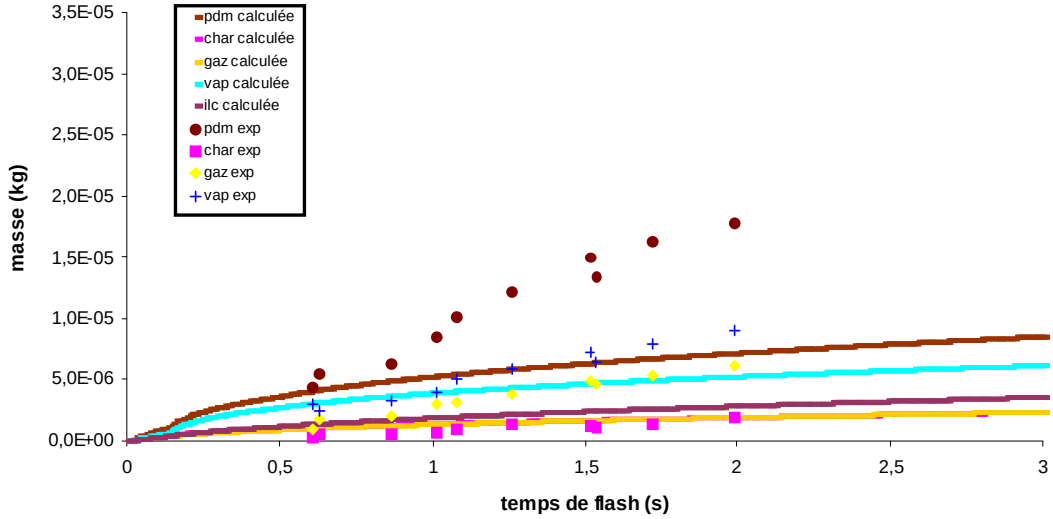


Figure V.17 a Comparaison du comportement pyrolytique du bouleau lavé imprégné par KCl et des résultats de la loi d'addition (calculée)

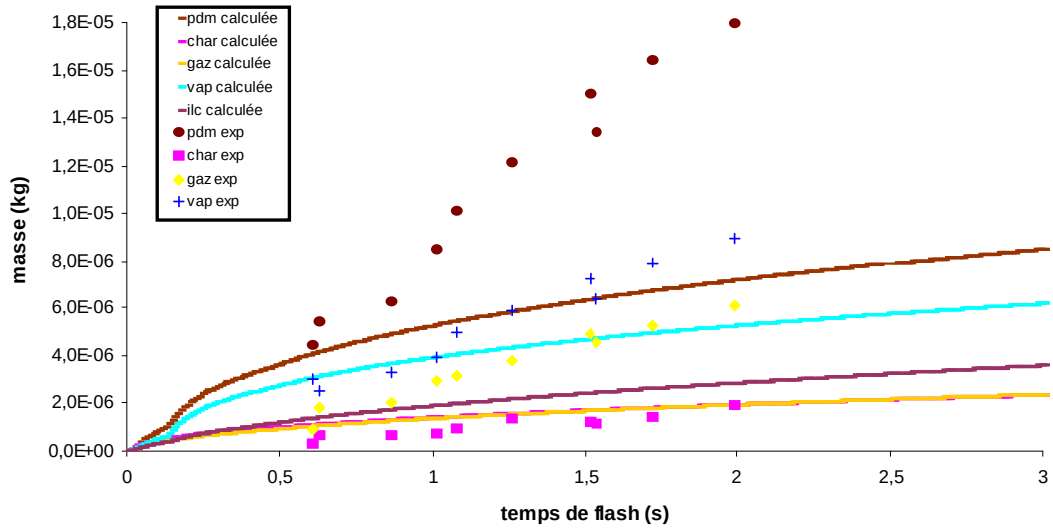


Figure V.17 b Comparaison du comportement pyrolytique du bouleau lavé imprégné par KCl et des résultats de la loi d'addition (calculée) (zoom)

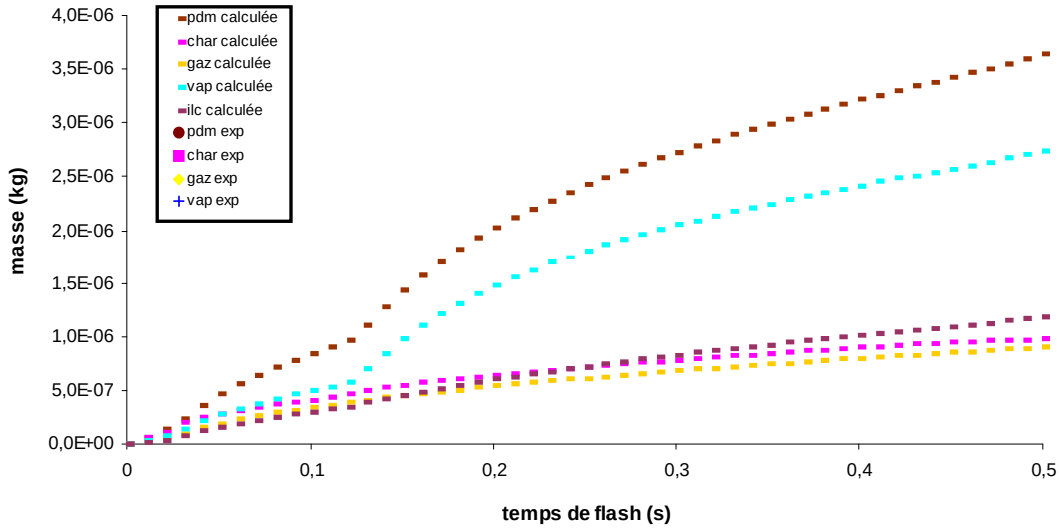


Figure V.18 Résultat des calculs à petits temps de flash

La meilleure association est obtenue pour la loi d'addition et le bouleau synthétique, bien que les résultats issus de la modélisation des comportements pyrolytiques de la cellulose et du xylane imprégnés par KCl ne traduisent pas exactement les résultats expérimentaux. Ces résultats issus de la loi d'addition en présence de minéraux sont conformes à ceux de Kohler effectués en l'absence de minéraux [Kohler, 2009] car nous retrouvons les mêmes observations qu'elle en l'absence de catalyseur :

- la valeur du temps de début de formation des produits résulte de l'addition pondérée des comportements de la lignine, du xylane et de la cellulose. La lignine commence à se dégrader la première vers à 0,01s. Ainsi le calcul donne pour temps de début le même que celui de début de dégradation de la lignine (0,01s)
- la courbe des gaz issue de la loi d'addition sous-estime les valeurs obtenues expérimentalement

Toutefois, il faut noter que l'accord entre les courbes issues de la loi d'addition que nous avons choisie avec imprégnation de KCl et les valeurs expérimentales du bouleau synthétique imprégné par KCl est bien meilleur que celui du cas « sans catalyseur » étudié par Kohler [Kohler, 2009].

Aux petits temps de flash, le calcul pondéré montre que les masses de gaz, de charbon et d'ILC sont du même ordre (Figure V.18). Ensuite, la prévision de la masse d'ILC est supérieure à celle du charbon et du gaz (les droites masse de charbon et masse de gaz se confondent). C'est pourquoi le résultat du calcul pondéré s'avère très proche du résultat du bouleau reconstitué car c'est la seule biomasse pour laquelle nous obtenons expérimentalement des masses de gaz très proches des masses de charbon.

Le bouleau synthétique étudié est imprégné par la méthode 1, c'est-à-dire que l'imprégnation de chaque constituant séparé à été réalisée puis ces constituants imprégnés ont été mélangés. C'est pourquoi nous obtenons la meilleure corrélation avec les biomasses ajoutées de manière pondérée (séparément). Il semble donc que dans notre bouleau reconstitué, nous n'ayons pas d'interaction entre les biopolymères et ceci ne représente pas la réalité.

La loi d'addition ne peut pas être utilisée pour traduire le comportement pyrolytique du bouleau lavé ou non et imprégné par KCl car elle sous-estime nettement les valeurs associées à la perte de masse, à la formation des liquides et des gaz. En modélisation, nous n'observons pas de différence significative entre les résultats associés au bouleau réel brut et au bouleau réel lavé. Ceci signifie donc qu'au-delà de l'influence des minéraux, l'influence de la cohésion et de l'arrangement des biomatériaux au sein d'une biomasse réelle ne peut pas être négligée pour traduire son comportement pyrolytique. Nous ne pouvons également pas estimer l'influence du mode d'imprégnation choisi. En effet, il faudrait imprégner les biomasses réelles de façon optimale pour la lignine pour pouvoir conclure complètement. Ici nous pouvons juste dire que le comportement pyrolytique de la cellulose imprégné ne contrôle pas le comportement pyrolytique d'une biomasse réelle imprégnée.

V-V- Récapitulatif des résultats

Beaucoup de résultats ont été énoncés. Le tableau V.3 récapitule ce qu'il faut retenir pour le chapitre V. Il présente l'accord entre la modélisation et les expériences et donne les temps de début des réactions.

Tableau V.3 : Récapitulatif des résultats de la modélisation-accord modélisation/expérience

biomasse	accord avec la modélisation	t_0 (s)
cellulose	moyen	0,14
cellulose + KCl 1% imp	moyen	0,12
lignine	très bon	0,01
lignine + KCl 1% imp	très bon	0,01
xylane	moyen	0,02
xylane + KCl 1% imp	moyen	0,01
bouleau brut	bon	0,06
bouleau brut + KCl 1% imp	bon	0,06
bouleau lavé	très bon	0,06
bouleau lavé + KCl 1% imp	bon	0,06

Les critères sont définis de la façon suivante :

- Moyen : certains résultats expérimentaux (perte de masse et/ou masse de liquide, masse de char, masse de gaz) décrivent bien la modélisation mais pas tous
- Bon : les résultats expérimentaux sont relativement proches des résultats de la modélisation et les tendances évoluent dans le même sens
- Très bon : Les résultats de la modélisation « calquent quasiment » les résultats expérimentaux

V-VI- Analyse et conclusion

La modélisation montre clairement que l'approche linéaire que nous avions eue dans les chapitres précédents n'était pas correcte pour décrire nos comportements pyrolytiques. La meilleure preuve est que nous observions des temps de début de réaction négatif avec une approche linéaire, ce problème est résolu ici.

La modélisation donne des résultats éloignés des valeurs expérimentales pour la cellulose et le xylane. Ce mauvais accord est sans doute dû aux manipulations elles mêmes (mauvais bilans de matière) ou bien à une mauvaise estimation des paramètres physicochimiques. Ainsi, une mesure rigoureuse des paramètres physicochimiques de chaque biomasse s'avère nécessaire ainsi qu'une amélioration des bilans de matière. Pour résoudre le problème des bilans, il faudrait pouvoir minimiser les erreurs sur les pesées et donc pyrolyser une plus grande quantité de biomasse pour obtenir plus de produits.

La modélisation donne des résultats satisfaisant pour la lignine brute et imprégnée par KCl et pour le bois de bouleau brut et imprégné par KCl.

L'addition pondérée des résultats de modélisation des biopolymères imprégnés par KCl présente de nombreuses similitudes avec le comportement expérimental du bouleau reconstitué. Ces similitudes ne se retrouvent pas dans les comportements expérimentaux des bouleaux réels brut et lavé imprégnés par KCl.

La loi d'addition est en accord avec les valeurs expérimentales du bouleau synthétique bien que les comportements pyrolytiques de la cellulose et du xylane imprégnés par KCl ne traduisent pas exactement les résultats expérimentaux. Tout ceci indique que le comportement pyrolytique de lignine doit jouer un rôle important dans celui des biomasses réelles, bien qu'il soit le composé minoritaire de la biomasse.

Il serait intéressant de réaliser l'imprégnation des biomasses réelles de manière à avoir une imprégnation optimale pour la lignine. Ceci nous permettrait de savoir si c'est le comportement pyrolytique de la lignine qui contrôle le comportement général des biomasses ou bien si les interactions entre les biopolymères au sein d'une biomasse réelles sont tellement fortes qu'elles ne peuvent être négligées. Auquel cas, il sera très difficile d'essayer de traduire le comportement général d'une biomasse à partir d'une loi d'addition élaborée à partir des comportements pyrolytiques de ses constituants de base.

Bibliographie du Chapitre V

Alves S.S., Figueirido J.L., Kinetics of cellulose pyrolysis modelled by three consecutive first-order reactions, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 17, 37-46,1989.

Abdullah N., Gerhauser H., Bio-oil derived from empty fruit bunches, Fuel, in press

Babu B.V., Chaurasia A.S., Dominant design variables in pyrolysis of biomass particles of different geometries in thermally thick regime, Chemical Engineering Science, 59, 6611-622, 2004a

Babu B.V., Chaurasia A.S., Pyrolysis of Biomass: Improved Models for Simultaneous Kinetics & Transport of Heat, Mass, and Momentum, Energy Conversion and Management, 45, 1297-1327, 2004b

Baumlin S., Craquage thermique des vapeurs de pyrolyse-gazéification de la biomasse en réacteur parfaitement auto-agité par jets gazeux, Thèse INPL, LSGC-CNRS, Nancy, 2006

Bonne A., Mise en place d'un modèle de pyrolyse de biomasse, DEA, ENSIC-LSGC, Nancy 2005.

Boutin O., Analyse des processus primaires de dégradation thermochimique de la biomasse, thèse INPL, LSGC-CNRS, Nancy, 1999

Broust F., Le cyclone : un réacteur multifonctionnel. Application à la pyrogazéification et à la pyroliquéfaction de la biomasse**,** Thèse INPL, LSGC-CNRS, Nancy, 2003

Caballero J.A., Font R., Marcilla A., Comparative study of almond shells and their fractions, holocellulose and lignin. Product yields and kinetics. Thermochimica Acta, 276, 57-77, 1996.

Chan W.R., Kelbon M., Krieger B.B., Modelling and experimental verification of physical and chemical processes during pyrolysis of a large biomass particle, Fuel, 64, 1505−1513, 1985

Grönli M.G., Melaaen M.C., Mathematical model for wood pyrolysis - comparison of experimental measurements with model predictions. Energy & Fuels, 14, 791-800, 2000.

Hesse B., Modèle de pyrolyse de biomasse, DEA, ENSIC-LSGC, Nancy 2006.

Kilzer F.J., Broido A., Speculation on the nature of cellulose pyrolysis. Pyrodynamics, 2, 151-163, 1965

Kohler S., Pyrolyse rapide de biomasses et de leurs constituants. Application à l'établissement de lois prévisionnelles, thèse INPL, LSGC-CNRS, Nancy, 2009

Lédé J., Panagopoulos J., Li H.Z., Villermaux J., Fast pyrolysis of wood : direct mesurement and study of Ablation rate, Fuel, 64, 1514-1520, 1985

Lédé J., Li H.Z., Villermaux J., Martin H., Fusion-like behaviour of wood pyrolysis, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 10, 291-308, 1987

Lédé J., Villermaux J., Comportement thermique et chimique de particules solides subissant une réaction de décomposition endothermique sous l'action d'un flux de chaleur externe. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 71, 1993

Lédé J., Reaction temperature of solid particles undergoing an endothermal volatilization. Application to the fast pyrolysis of biomass, Biomass and Bioenergy, 7, 49-60, 1994

Le Dirach J., Contribution à l'industrialisation d'un procédé de gazéification, thèse INPL, LSGC-CNRS, Nancy, 2008

Luo Z., Wang S., Liao Y., Cen K., Mechanism Study of Cellulose Rapid Pyrolysis, Industrial & Engineering Chemistry Research, 43, 5605-5610, 2004

Villermaux J., Lédé J. Comportement thermique et chimique de particules solides subissant une réaction de décomposition endothermique sous l'action d'un flux de chaleur externe. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 71, 1993.

Nomenclature du chapitre V

a fraction massique de la cellulose dans une biomasse
b fraction massique de la lignine dans une biomasse
c fraction massique de l'hémicellulose dans une biomasse
char charbon
Cp capacité calorifique ($J.kg^{-1}.K^{-1}$)
E_a énergie d'activation ($J.mol^{-1}$)
F facteur de correction
h coefficient de transfert de chaleur externe ($W.m^{-2}.K^{-1}$)
k_0 facteur préexponentiel (s^{-1})
k constante de vitesse (s^{-1})
L épaisseur supposée de la biomasse (m)
L_1 épaisseur de la couche de biomasse vierge (m)
$(L_1)_0$ épaisseur initiale de la couche de biomasse vierge (m)
L_2 épaisseur de la couche d'ILC (m)
L_3 épaisseur de la couche de charbon (m)
m masse (kg)
pdm perte de masse (kg)
q densité de flux incidente sur la surface exposée au rayonnement ($W.m^{-2}$)
R constante des gaz parfaits, ($R= 8,314\ J.mol^{-1}.K^{-1}$)
t temps (s)
T température (K)
T_p température de la source chaude (K)
$T_{réaction}$ température de la réaction (K)
$(u)_{x,t}$ vitesse de déplacement d'un élément d'épaisseur dx ($m.s^{-1}$)
vap vapeurs ou liquide
x endroit auquel se trouve l'élément dx

1 indice désignant la biomasse vierge
2 indice désignant l'ILC
3 indice désignant le charbon

α réflectivité
ε émissivité
ΔHr : enthalpie de réaction ($J.kg^{-1}$)
λ conductivité thermique ($W.m^{-1}.K^{-1}$)
ρ masse volumique ($kg.m^{-3}$)

Conclusion générale et perspectives

Ce travail avait pour buts :

- d'étudier les comportements pyrolytiques des biopolymères (cellulose, lignine et hémicellulose) associés à des minéraux
- de mettre en avant les propriétés catalytiques des minéraux présents dans la biomasse naturelle ou ajoutés
- d'établir des lois de comportements générales pour des biomasses connaissant leurs compositions

Une étude bibliographique a permis dans un premier temps de faire le point sur les structures chimiques de la biomasse et de ses principaux constituants (cellulose, l'hémicellulose, la lignine) et de mettre en évidence que les biopolymères sont non seulement intimement liés entre eux mais aussi à des minéraux naturellement présents. Dans un second temps, la diversité et la multitude des travaux déjà effectués dans ce domaine ont été mises en évidence. Cette étude a également montré les difficultés engendrées par d'éventuelles comparaisons entre les travaux des différents auteurs, difficultés dues à :

- des biomasses de natures très différentes
- de multiples appareillages (four à images, four tubulaires, fours à chute…)
- des conditions opératoires très différentes (conditions de transfert thermique et niveaux de température différents qui entrainent des modifications des propriétés physicochimiques des biomasses et des cinétiques contrôlantes…)
- des paramètres non pris en compte par les auteurs (craquage, procédures agressives d'ajout ou de retrait des minéraux…)
- des procédés d'extraction de la lignine et/ou de l'hémicellulose entrainant de fortes dégradations

Cette étude a également permis de lister les principaux schémas cinétiques de dégradation par pyrolyse du bois, de la cellulose, de la lignine et de l'hémicellulose. Elle met en avant les différentes valeurs calculées pour les constantes cinétiques des principaux processus de décomposition envisagés lors d'une pyrolyse en présence ou non de minéraux ainsi que les lacunes associées à la connaissance des constantes physico-chimiques des différentes biomasses (surtout pour la lignine et l'hémicellulose). Dans la littérature, des lois prévisionnelles de comportement de la biomasse lors d'une pyrolyse ont été estimées (en fonction de celui de la cellulose, de la lignine et de l'hémicellulose) mais sans résultats probants.

Une démarche précise et systématique est alors appliquée pour atteindre les trois buts exposés précédemment.

La pyrolyse rapide de cellulose, lignine, xylane et de bouleau reconstitué, réel et lavé imprégnés par différents catalyseurs a été étudiée dans un four à image. Ce dispositif permet, entre autre, de s'intéresser aux seuls phénomènes primaires de la pyrolyse. La pyrolyse constitue le premier processus décrivant la gazéification et la combustion. Une meilleure compréhension de cette étape pourrait donc permettre une amélioration des procédés industriels de pyrolyse mais aussi de combustion et de gazéification développés aujourd'hui.

Nous avons montré que l'ajout de KCl, $MgCl_2$, $NiCl_2$ et $ZnCl_2$ avait une influence sur les comportements pyrolytiques des trois biopolymères. L'influence la plus marquée est observée pour la cellulose. La production de liquide et la vitesse de production de ces liquides engendrés par la pyrolyse de la cellulose imprégnée par des minéraux (quelle que soit leur nature) diminuent considérablement.

La nature et la morphologie des charbons issus des pyrolyses de cellulose, lignine, xylane, biomasse réelle et reconstitué est également influencée par la présence de minéraux. Une étude plus poussée de ces charbons pourrait permettre d'améliorer les recherches sur la gazéification de charbon obtenus à partir de la biomasse. L'action de certains catalyseurs sur les biopolymères se distingue. Par exemple la présence de $MgCl_2$ lors de la pyrolyse de la cellulose augmente de façon très importante les quantités de charbon produites. L'étude de ces morphologies a aussi permis de valider clairement le choix de notre schéma cinétique. La pyrolyse de toutes les biomasses étudiées passe par un intermédiaire réactionnel liquide (ILC) qui se redécompose ensuite en liquide, charbon et gaz.

Notre étude a mis en avant que l'ajout de ces minéraux avait une influence sur les quantités et les compositions du composé intermédiaire liquide de la cellulose. Ainsi, les minéraux agissent en phase solide. La nature et les quantités d'ILC produites dépendent aussi du temps de flash et du flux auquel la cellulose a été exposée. A haut flux et petit temps de flash, il ne contient pas d'oligosaccharides anhydres.

Les évolutions des différentes masses mesurées lors de la pyrolyse de bouleau reconstitué, brut et lavé et imprégnées par différents catalyseurs montre que globalement l'ajout d'un catalyseur favorise la diminution de la perte de masse et de la formation des liquides et des gaz alors que la production de charbon augmente (sauf cas particuliers).

L'étude de la composition et de la production des gaz a montré que de manière générale (et cela pour toutes les biomasses étudiées), la présence de catalyseurs favorise l'augmentation de la fraction volumique d'hydrogène et entraine une diminution de celle de monoxyde de carbone au sein des gaz. La pyrolyse de certaines biomasses (lignines notamment) peut être intéressante dans le but de produire et valoriser le gaz (synthèse Fisher-Tropsch) puisqu'elles offrent un bon rapport H_2/CO avec peu d'hydrocarbures et de CO_2 (gaz parasites), ceci est le cas pour toutes les lignines imprégnées et pour les biomasses

reconstituées et réelles par KCl. Il pourrait être alors intéressant de poursuivre ce travail par une étude plus approfondie des catalyseurs sur les lignines et autres déchets de l'industrie papetière.

Les résultats obtenus pour les biopolymères seuls et le bouleau reconstitué, brut ou lavé montrent les mêmes tendances évolutives des pertes de masse, des liquides et des charbons. La question de l'évolution des gaz reste plus complexe. Des structures et morphologies de charbon similaires sont observées au MEB.

Nous avons également montré que le mode d'association des catalyseurs (imprégnation ou mélange) avait une influence sur les résultats, la manière d'imprégner également. Dans ce travail nous avons mis en avant la difficulté à imprégner correctement lignine et nous avons choisi d'imprégner les biomasses reconstituées et réelles comme la cellulose (même protocole expérimental). Une imprégnation choisie de manière à imprégner correctement la lignine contenue dans les biomasses pourrait aussi être intéressante et pourrait apporter des réponses aux questions concernant un éventuel contrôle pyrolytique d'un des biopolymères sur le comportement pyrolytique global.

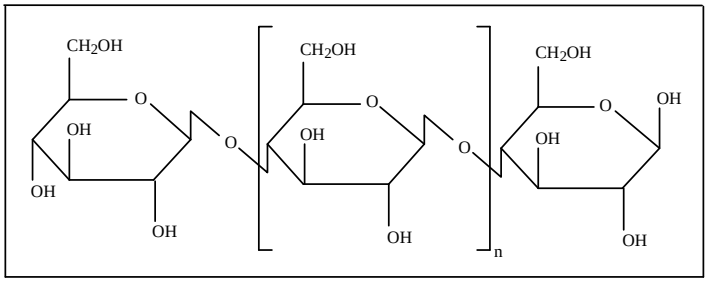
L'approche linéaire considérée en première approximation (évolution de la masse en fonction du temps de flash sur la totalité de la plage des temps de flash est mal adaptée mais semblerait assez correcte pour des temps de flash compris entre 0,5 et 3s. Ainsi, le comportement pyrolytique (c'est-à-dire l'évolution des masses en fonction du temps de flash) des biopolymères et des biomasses reconstituées et réelles (lavées ou non) bruts et imprégnés ne peut être traduit par une loi linéaire systématique. Une modélisation a été effectuée sur la base de l'écriture de bilans matière-énergie au niveau des pastilles. Le premier résultat a été de montrer que, conformément aux résultats expérimentaux, l'évolution temporelle des phénomènes n'est pas linéaire.

La modélisation a également permis de montrer la difficulté à élaborer des lois d'additions simples pouvant déterminer le comportement pyrolytique des biomasses à partir de la connaissance de leurs compositions en cellulose, lignine, hémicellulose et minéraux. Il a été démontré que l'influence des minéraux ne peut être négligeable. Toutefois, la prise en compte de cette influence ne suffit pas à expliquer les écarts. Il semble que les interactions des biopolymères entre eux au sein même de la biomasse ne puissent pas être négligées.

La modélisation est également difficile à effectuer car les constantes physicochimiques associées aux biomasses et aux biopolymères sont mal connues. De plus, la modélisation est basée sur les études expérimentales qui comportent des erreurs. Ces erreurs sont notamment mises en avant par de mauvais bilans de matière. Il serait donc possible d'obtenir de meilleurs résultats en améliorant les bilans de matière et en ayant une meilleure connaissance des constantes physicochimiques associées aux différentes biomasses testées et à leurs produits de pyrolyse (charbon). Pour améliorer les bilans, il faudrait pouvoir travailler avec de plus grosses masses pour s'affranchir des erreurs de pesée, ou du moins qu'elles aient moins d'influence.

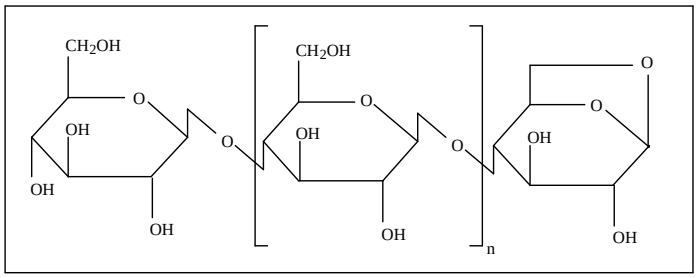
A0 Quelques composés : formules chimiques

Famille des oligosacharrides hydratés (n=0 : cellobiose ...; n grand : cellulose)



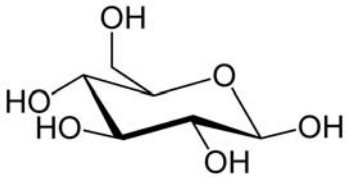
(suffixe –ose)

Famille des oligosacharrides anhydres (n=0 : cellobiosane ; n=1 : cellotriosane...)

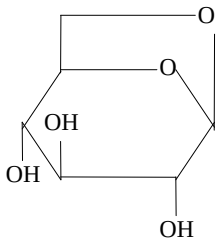


(suffixe –ane)

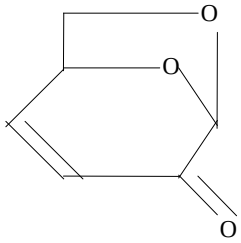
Glucose



Lévoglucosane aussi appelé anhydroglucose, glucosane et en nomenclature systématique : 1,6-anhydro-ß-D-glucopyranose



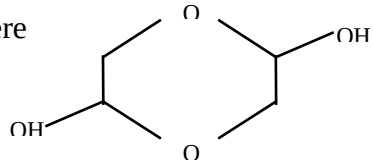
Lévoglucosénone ou glucosénone



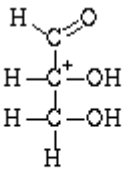
Glycolaldéhyde = hydroxyethanal= hydroxyacétaldéhyde= HAA



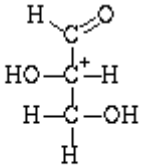
Sous forme d'1 dimère



Glycéraldéhyde :

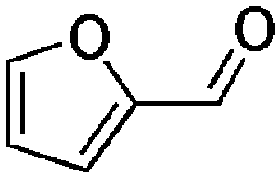


D-Glyceraldehyde



L-Glyceraldehyde

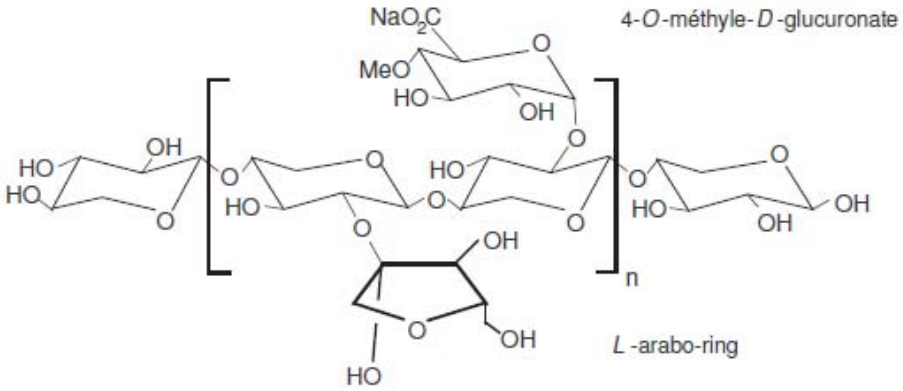
Furfural :



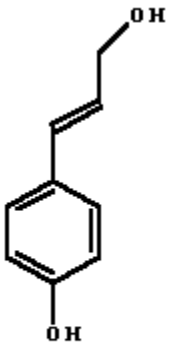
Furane :



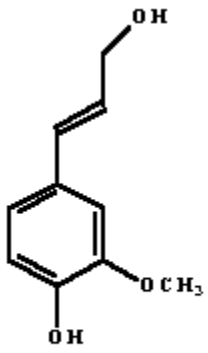
Xylane de Bouleau :



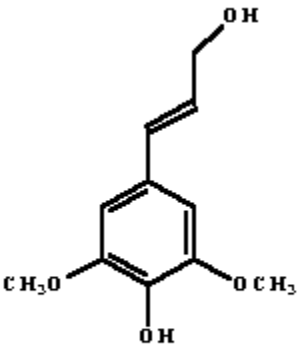
Polymères unité des lignines :



alcool coumarique



alcool coniférylique



alcool sinapylique

A1 Diversité des constantes cinétiques associées aux processus de pyrolyse de la biomasse

Les constantes cinétiques des différents processus de décomposition de la biomasse sont souvent très dispersées. Les auteurs utilisent des biomasses différentes, des appareillages différents avec des conditions opératoires différentes. Il est alors difficile de faire un choix pertinent lorsque des valeurs de constantes cinétiques sont recherchées. Pour illustrer notre propos nous prendrons l'exemple des travaux en pyrolyse rapide du bois de Gronli[1], Thurner[2] et Di Blasi[3] [Gronli, 2000 ; Thurner, 1981 ; Di Blasi, 2001]. Le point commun de ces travaux est le choix du schéma cinétique considéré. Di Blasi et Gronli considère strictement le même schéma cinétique quant à Thurner, son schéma est certes un peu plus complexe mais s'appuie sur celui-ci. En effet, il étudie les mêmes réactions que celles de Di Blasi et Gronli et y ajoute des réactions de craquage et de repolymérisation des vapeurs (cf Figure I.19). Le schéma cinétique comporte trois réactions parallèles dont les lois de vitesses suivent une loi de type Arrhenius (chaque réaction est d'ordre 1) :

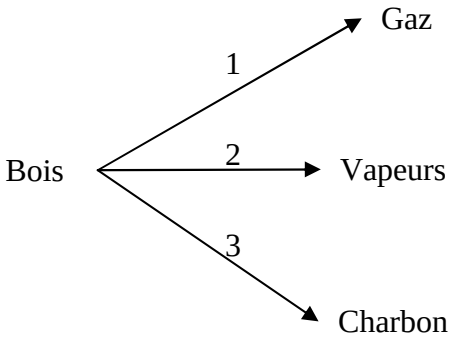


Figure A1.1 Schéma cinétique de Gronli et Di Blasi
[Gronli, 2000 ; Thurner, 1981 ; Di Blasi, 2001]

Le tableau A1.1 met en évidence les difficultés rencontrées lors de la recherche bibliographique. Chaque auteur réalise des expériences avec une biomasse qu'il a choisie et son appareillage, ce qui entraine des différences selon les auteurs.

[1] Grönli M.G., Melaaen M.C., Mathematical model for wood pyrolysis-comparison of experimental measurements with model predictions, Energy & Fuels, 14, 791-800, 2000
[2] Thurner F., Mann U., Kinetic investigation of wood pyrolysis, Industrial and Engineering Chemistry, Process Design and Development, 20, 482-488, 1981
[3] Di Blasi C., Branca C., Santoro A., Gonzalez Hernandez E., Pyrolytic behaviour and products of some wood varieties, Combustion and Flame, 124, 165-177, 2001

Tableau A1.1 : Résultats d'expériences utilisant un même schéma cinétique

Essence	Conditions opératoires	Source	Facteur préexponentiel	Energie d'activation ($kJ.mol^{-1}$)
Epicéa	Pyrolyse par rayonnement (lampe Xe)	Gronli, 2000	$A_1=1,3.10^8\ s^{-1}$	140
			$A_2=2,0.10^8 s^{-1}$	133
			$A_3=1,1.10^7 s^{-1}$	121
Non précisée	Four tubulaire, 300 à 400°C,	Thurner, 1981	$A_1= 8,6.10^5\ s^{-1}$	89
			$A_2=2,5.10^8\ s^{-1}$	113
			$A_3=4,4.10^7\ s^{-1}$	107
Pin	Pyrolyse par rayonnement	Di Blasi, 2001	$A_1= 4,4.10^9\ s^{-1}$	153 +ou- 18
			$A_2=1,5.10^{10}\ s^{-1}$	149 +ou- 17
			$A_3=3,3.10^6\ s^{-1}$	112 +ou- 14

Pour une température donnée, les constantes cinétiques sont différentes (la loi de compensation entre les valeurs des facteurs préexponentiels et les énergies d'activation pouvant engendrer des égalités des lois de vitesse pour une même température a été vérifiée, voir chapitre I). Puisque les résultats énoncés sont différents, il apparait que nous ne puissions pas nous affranchir de ces paramètres, c'est pourquoi nous prendrons soin dans notre étude d'utiliser le même appareillage et les mêmes conditions opératoires pour comparer les comportements des biomasses étudiées. Enfin, nous voyons ici la nécessité de déterminer nous même les facteurs préexponentiels et les énergies d'activations des réactions de pyrolyse réalisées avec notre appareillage.

A2 Extraction des lignines

A2/1 Choix du procédé d'extraction des lignines

A l'heure actuelle, les principaux procédés d'extraction des lignines et leurs avantages et inconvénients respectifs sont les suivants :

- les lignines de type organosolves. Leur procédé d'extraction consiste à solubiliser et extraire la lignine et les hémicelluloses dans un solvant organique (en général méthanol ou éthanol). Un catalyseur acide (HCl ou H_2SO_4) est souvent ajouté quand la température utilisée est inférieure à 185 °C. Le solvant organique est ensuite extrait par évaporation puis recyclé. Ce procédé correspond à un procédé industriel abandonné, ces lignines ne sont plus disponibles commercialement. Elles présentaient l'avantage de contenir moins de composés inorganiques que les autres sources industrielles, par contre elles étaient généralement estérifiées/éthérifiées, ce qui pouvait modifier leurs propriétés pyrolytiques.

- les lignines préparées à l'aide d'un procédé au bisulfite sont sulfonées dès la phase de cuisson. Ce sont les plus utilisées actuellement par l'industrie papetière. La proportion de soufre résiduel dans ces préparations avoisine les 7%. Des quantités non négligeables de calcium, de magnésium ou de sodium sont également présentes car elles sont associées au bisulfite.

- les lignines issues du procédé Kraft sont de plus en plus rarement élaborées. Ce procédé fait intervenir du sulfure de sodium et ne conduit pas, contrairement au précédent, à la sulfonation des lignines pendant la cuisson. Les lignines obtenues selon la méthode Kraft ne contiennent donc que très peu de soufre (1,8%) et sont insolubles dans l'eau. Mais les producteurs procèdent ensuite à une sulfonation plus ou moins prononcée, qui solubilise les lignines pour satisfaire les différentes applications industrielles envisagées. Ainsi, ces lignines peuvent contenir une quantité importante de résidus minéraux, tel que le sodium (jusqu'à 25%).

Ces trois procédés ne semblent donc pas adaptés à nos besoins puisqu'ils contiennent beaucoup de composés inorganiques ou bien sont difficilement disponibles. De plus, ces procédés ont une influence non négligeable sur les structures des lignines obtenues. Des recherches pour identifier des procédés d'extraction alternatifs modifiant le moins possible les lignines ont été menées.

Une extraction dans des conditions douces a alors été sélectionnée dans le cadre des exigences du projet BIOMASTERS. Le traitement utilisé est un procédé nommé AVIDEL. La méthode a été mise au point par Lam *et al*[4] [Lam *et al*, 2001]. Elle permet de libérer les lignines de la paroi sans provoquer de modifications profondes dans la structure du polymère.

[4] Lam H.Q., Le Bigot Y., Delmas M., Avignon G., A new procedure for the destructuring of vegetable matter at atmospheric pressure by a catalyst/solvent system of formic acid/acetic acid. Applied to the pulping of triticale straw , Industrial Crops and Products 14, 139-144, 2001

Ce procédé d'extraction a été mis au point en partie par la société CIMV (Compagnie Industrielle de la Matière Végétale) dans une optique de valorisation de différents sous-produits agricoles (pailles, bagasse). Outre la préparation de lignines, il permet également l'obtention de cellulose pour la pâte à papier et de résidus d'hydrolyse d'hémicelluloses convertis en dérivés d'intérêt industriel (tensio-actifs, additifs alimentaires...).

A2/2 Extraction de lignines de bois de bouleau par le procédé AVIDEL

Le bois débité en copeaux est imprégné pendant 2h à température ambiante dans un mélange d'acide formique, d'acide acétique et d'eau (40:40:20, v/v/v). La cuisson se déroule ensuite pendant 3h à reflux (T=107°C) dans ce même mélange, sous agitation dans un réacteur. La liqueur de cuisson obtenue, contenant les lignines, est alors concentrée sous vide. Les lignines sont précipitées par ajout d'eau puis lavées et séchées.

Rappel : La composition élémentaire massique de cette lignine est donnée dans le tableau II.3 du chapitre II.

Tableau II.2 Composition élémentaire de la lignine AVIDEL (% massique)

	C	H	N	O	Résidu
Lignine	60,94	6,13	< 0,3	31,73	0,9

A3 Compléments sur le montage

A3-1- Détermination des temps de flash au four à image

A3-1-1 Description du système

Le flash auquel est soumis l'échantillon à pyrolyser est effectué à l'aide d'un système de balancier fixé sur le dispositif d'occultation (Figure A3.1), c'est-à-dire que le système est composé d'une partie mobile : le balancier (ou pendule) et une partie fixe (pied fixe). Le balancier a la forme d'un demi-arc de cercle évidé en son centre et centré sur le trou du dispositif d'occultation.

Le flux peut varier en fonction de la position du dispositif sur l'axe optique. La plus grande valeur du flux est obtenue lorsque le dispositif d'occultation se trouve au foyer commun, dans ce cas toute la lumière passe par l'orifice. Le déplacement du dispositif sur l'axe optique entraine l'occultation d'une partie des rayons lumineux (ils sont coupés dans leur course). Il est egalement possible de faire varier le flux en plaçant des grilles d'occultation au niveau du trou du dispositif.

Le temps de flash est mesuré grâce à un dispositif qui connecte le système du balancier à l'ordinateur, dans notre cas des cellules émettrices et réceptrices (capteurs). Le programme informatique (piloté par Testpoint) indique la valeur du temps de flash en ms.

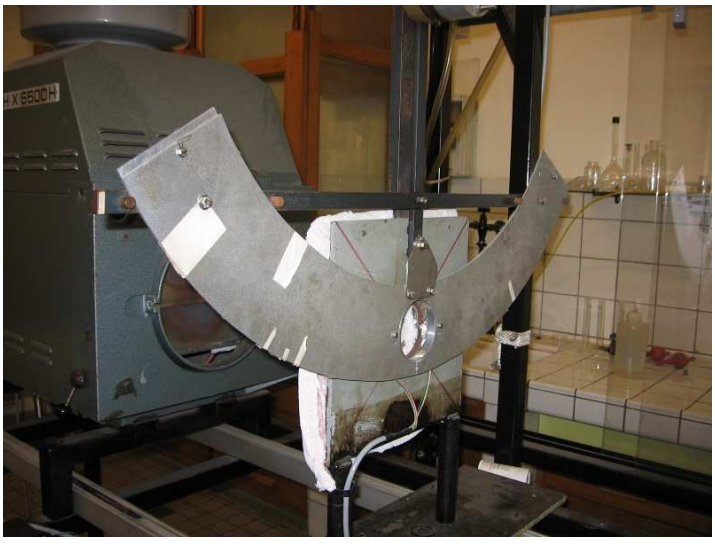


Figure A3.1: photographie du balancier du four à image et du dispositif d'occultation

A3-1-2 Calcul du temps de flash

Dans de précédents travaux réalisés dans l'équipe[5] [Boutin,1999 ; Bourdeaux, 2001; Bazer-Bachi, 2002 ; Herbinet 2003], une cellulose photoélectrique était utilisée pour mesurer le temps de flash. Cette méthode nécessitait des réglages délicats et un décalage au niveau du réglage de sa position pouvait entrainer une erreur sur la mesure du temps de flash. Kohler[6] [Kohler, 2009] a choisi de mettre en place une méthode plus facile à mettre en œuvre et qui permet d'effectuer des manipulations aux très petits temps de flash entre 10 et 50ms) ce que l'ancien système ne permettait pas[7]. Cette méthode de mesure du temps de flash est décrite ci après.

Le temps de flash est la durée durant laquelle les rayons lumineux peuvent passer à travers l'espace crée par l'alignement des trous du pied fixe et du balancier. Deux capteurs (cellules émettrices, capteurs 1' et 2') sont situés sur la partie fixe (pied fixe). Deux capteurs (cellules réceptrices) sont situés sur la partie mobile, le balancier (capteurs 1 et 2) (Figure A3.2).

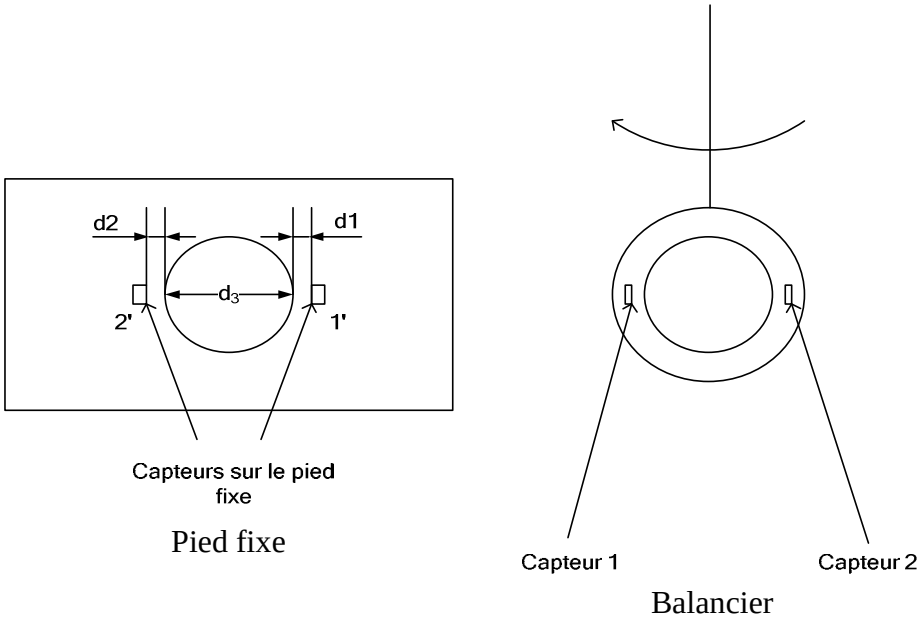


Figure A3.2 : Les capteurs du système combiné balancier/pied fixe

[5] Bourdeaux T., La pyrolyse flash de la lignine dans un four à image. Master Nancy, ENSIC, LSGC-CNRS, 2001
Boutin O., Analyse des processus primaires de dégradation thermochimique de la biomasse, Thèse INPL, LSGC-CNRS, Nancy, 1999
Bazer-Bachi F., Pyrolyse flash de la lignine, Master Nancy, ENSIC, LSGC-CNRS, 2002
Herbinet O., Pyrolyse flash de la lignine kraft au four à image. Master Nancy, ENSIC, LSGC-CNRS, 2003

[6] Kohler S., Pyrolyse rapide de biomasses et de leurs constituants. Application à l'établissement de lois prévisionnelles, Thèse INPL, Nancy, LSGC-CNRS, 2009

[7] Kohler a réalisé un étalonnage du nouveau système de mesure par rapport à l'ancien et a constaté que la valeur du temps de flash mesurée à l'aide de l'ancien système est plus petite d'un facteur 0,6. Ainsi les valeurs obtenues avec le nouveau système sont rapportées aux valeurs qu'aurait donné l'ancien système (il suffit de multiplier les valeurs obtenues par 0,6) afin de pouvoir comparer nos résultats avec ceux précédemment publiés.

L'alignement de la cellule émettrice 1'et du capteur 1 déclenche la mesure du temps de flash. L'alignement de la cellule émettrice 2 avec le capteur 2' termine cette mesure. Le temps de flash donné par l'ordinateur est appelé « t_{ord} ». Ce n'est pas le temps de flash que nous utilisons pour calculer les vitesses de formation des produits de la pyrolyse. Il faut considérer qu'entre les cellules sur le balancier et le trou qui laisse passer la lumière, il y a un certain espace d_1 (et d_2).

Pour calculer la vitesse « v_{ord} », on divise la distance totale parcourue par le dispositif par le temps donné par l'ordinateur (t_{ord}) (A3.1). La vitesse du mouvement du balancier doit être constante :

$$v_{ord} = \frac{d_1 + d_2 + d_3}{t_{ord}} \qquad \text{(A3.1)}$$

avec $d_1 = 1{,}2.10^{-2}$ m, $d_2 = 1{,}7.10^{-2}$ m, $d_3 = 8{,}0.10^{-2}$ m

Pour calculer le temps de flash réel nous n'utilisons que l'espace d_3 (A3.2), donc :

$$t = \frac{d_3}{v_{ord}} \qquad \text{(A3.2)}$$

A3-2- Le débitmètre

Le débitmètre utilise lors des manipulations pour régler le débit du gaz vecteur est un débitmètre Brooks Instruments (série 5850). Ce débitmètre a été fourni par son constructeur pour être utilisé avec du méthane. Il est alors nécessaire de l'étalonner car nous l'utiliserons pour réguler un débit d'azote. Un étalonnage est réalisé à l'aise d'une colonne à bulles. L'équation d'étalonnage dans les conditions NTP est la suivante (A3.3) :

$$D(N_2) = 2.10^{-5} \times VA - 9.10^{-8} \qquad \text{(A3.3)}$$

Avec D (N_2) : le débit d'azote (en $m^3.s^{-1}$)
et VA : valeur affichée sur le débitmètre (en $L.min^{-1}$)

Cet étalonnage est valable pour des valeurs affichées sur le débitmètre (VA) comprises entre 1 et 5 $L.min^{-1}$. Nous nous sommes assuré que les valeurs de cet étalonnage ne variaient pas au cours du temps

A3-3- Le Komef

Le Komef est un système mis au point par Kohler [Kohler, 2009][8] à partir des travaux de Elorza Ricart [Elorza Ricart, 2002][9] pour mesurer la valeur du flux incident. Il s'agit d'un système qui va absorber de la chaleur. Ce système était basé sur la mesure de conductivités thermiques (COMEF).

Le Komef est constitué d'un cylindre creux en téflon rempli d'un mélange eau et encre de chine (masse du mélange : 3,44g) qui peut absorber de la chaleur. Il est fermé hermétiquement par un couvercle vissé. Il est possible d'adapter sur le couvercle une fenêtre circulaire en verre de diamètre variable. Le Komef est placé sur le trajet des rayons lumineux en F_2. La lumière pénètre par la fenêtre en verre et le mélange eau/encre monte en température. Un étalonnage permet de corréler la valeur du flux absorbé et la différence de température du mélange eau/ encre avant et après exposition. Les schémas et les différentes cotes de l'appareil sont donnés figure A3.3 et 4.

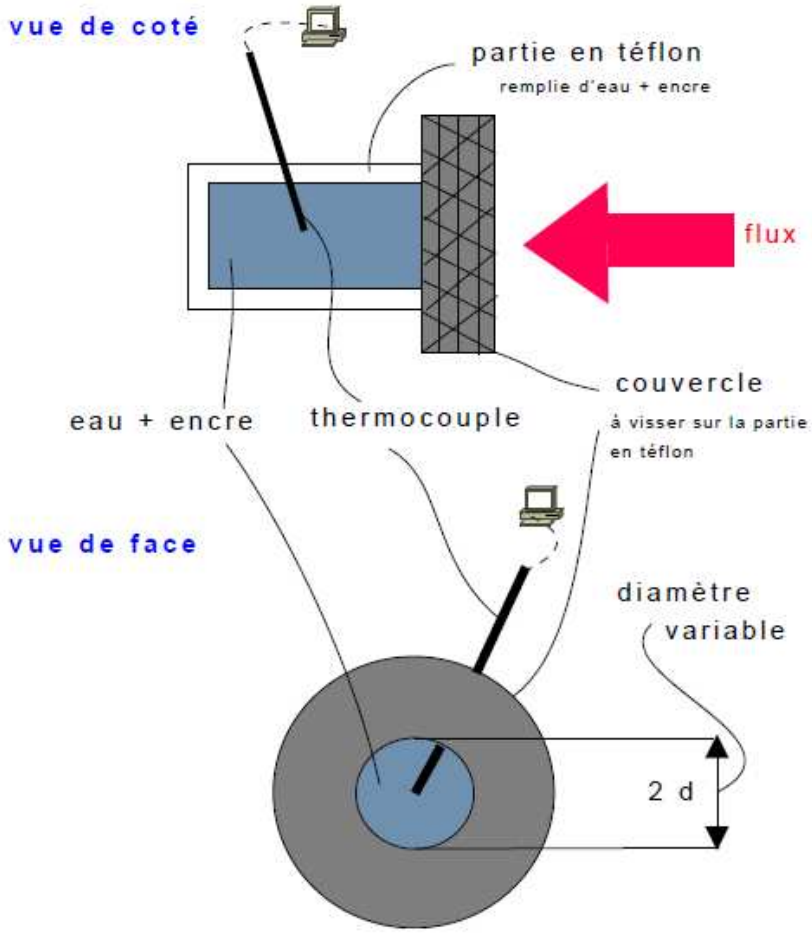


Figure A3.3 Schéma du Komef, extrait de la thèse de Kohler [Kohler, 2009]

[8] Kohler S., Pyrolyse rapide de biomasses et de leurs constituants. Application à l'établissement de lois prévisionnelles, Thèse INPL, LSGC-CNRS, Nancy, 2009

[9] Elorza Ricart E., Génie des procédés thermochimiques solaires. Application à la dissociation thermique, suivi de trempe, de l'oxyde de zinc. Thèse INPL, LSGC-CNRS, Nancy, 2002

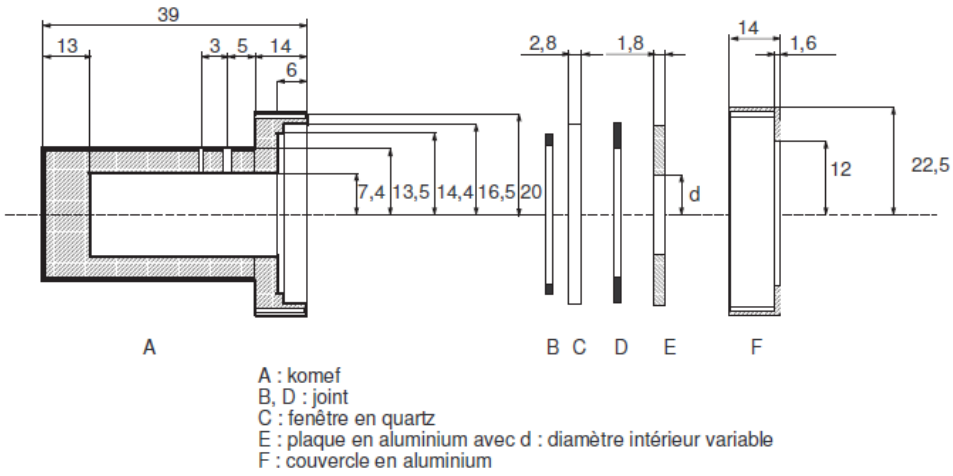


Figure A3.4 Cotes du Komef (en 10^{-3} m), extrait de la thèse de Kohler [Kohler, 2009]

A4 Compléments sur les méthodes d'analyse et de caractérisation

A4-1 Chromatographie en phase liquide

A4-1-1 Principe

La chromatographie en phase liquide haute performance : HPLC (high performance liquid chromatography) est une technique analytique qui permet la séparation des constituants d'un mélange en phase homogène liquide ou gazeuse. La technique que nous utilisons repose sur l'échange d'ions.

La chromatographie d'échange d'ions est basée sur l'affinité que les ions en solution ont pour les ions de charge opposée de la phase stationnaire (dans la colonne). La phase mobile (éluant) est une solution aqueuse tamponnée dans laquelle se trouvent les ions possédant les charges opposées à celles de la phase stationnaire. La rétention sur la colonne est dictée par la compétition qu'il existe entre le soluté et le contre-ion pour le site ionique, ainsi les différentes vitesses de migration des composés assurent leur séparation. L'échantillon est introduit en faible quantité et entrainé par l'éluant. Les divers constituants de l'échantillon migrent alors dans la colonne. Leurs vitesses de migration sont d'autant plus faibles que l'affinité des constituants pour la phase stationnaire est importante.

A4-1-2 Matériel

L'appareil utilisé est un Perkin Elmer Série 200 utilisant un détecteur à indice de réfraction Série 200. Un échantillonneur est associé à l'appareil et sera utilisé pour nos analyses.

L'éluant utilisé est de l'eau déionisée de résistivité 18 MΩ : ceci évite la présence d'ions qui pourraient perturber l'analyse. Une solution d'EDTA et d'ions calcium assure la régénération de la colonne à contre courant. La colonne utilisée est une « Waters, Sugar-Pack I Ca^{2+} » d'une longueur de 0,3m et d'un diamètre de 6,5mm. Elle est remplie de particules (10µm) de gel d'échange de cations sous la forme Ca^{2+} et maintenue à 363K dans un four. Le débit utilisé est de 0.6ml/mn, la pression est alors de 62 bars.

Le but de ces analyses était d'identifier les produits et non de les quantifier, les étalonnages n'ont pas été réalisés.

A4-1-3 Exemple de chromatogramme

Un exemple de chromatogramme est donné Fig A4-1. Chaque produit est caractérisé par un temps de rétention.

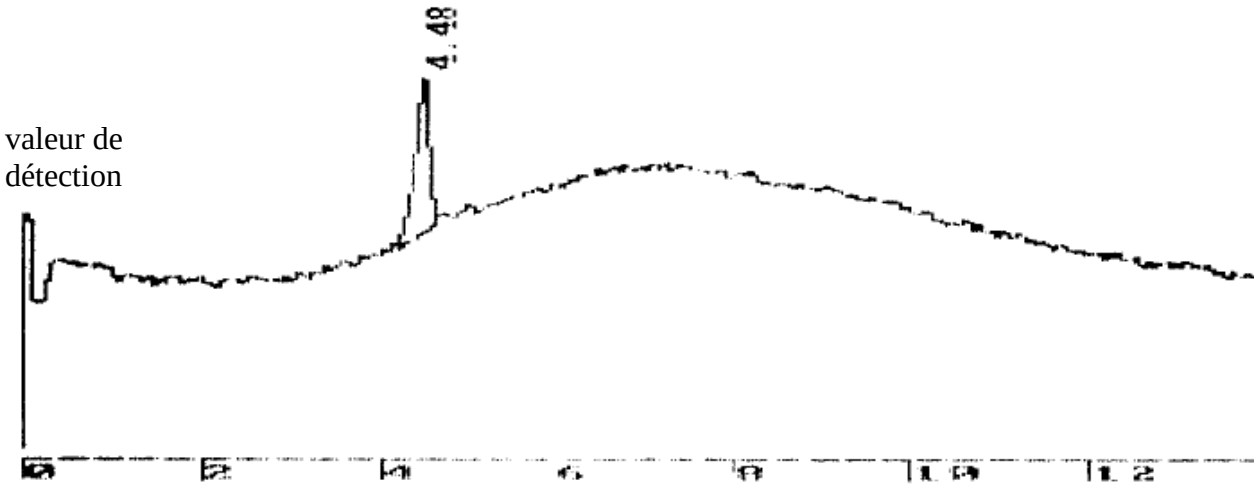


Fig A4-1 : Exemple de chromatogramme obtenu par HPLC pour l'analyse de l'ILC sans catalyseur (voir tableau III.7)

A4-2 Spectrométrie de masse

A4-2-1 Principe

La spectrométrie de masse (mass spectrometry ou MS) est une technique physique d'analyse permettant de détecter et d'identifier des molécules par mesure de leur masse mono-isotopique. Elle permet aussi de caractériser la structure chimique de molécules en les fragmentant. Elle est fondée sur la mesure de la déviation imposée à la trajectoire d'atomes ionisés, sous l'action d'un champ électromagnétique, cette déviation est d'autant plus faible que les ions sont lourds. Son principe réside dans la séparation en phase gazeuse de molécules chargées (ions) en fonction de leur rapport masse/charge (*m/z*). La masse *m* correspond au nombre de masse du composé exprimé en unité de masse atomique (uma), *z* est le nombre de charge(s). Les spectres obtenus sont fonctions de *m/z* et du pourcentage d'intensité.

A4-2-2 Matériel

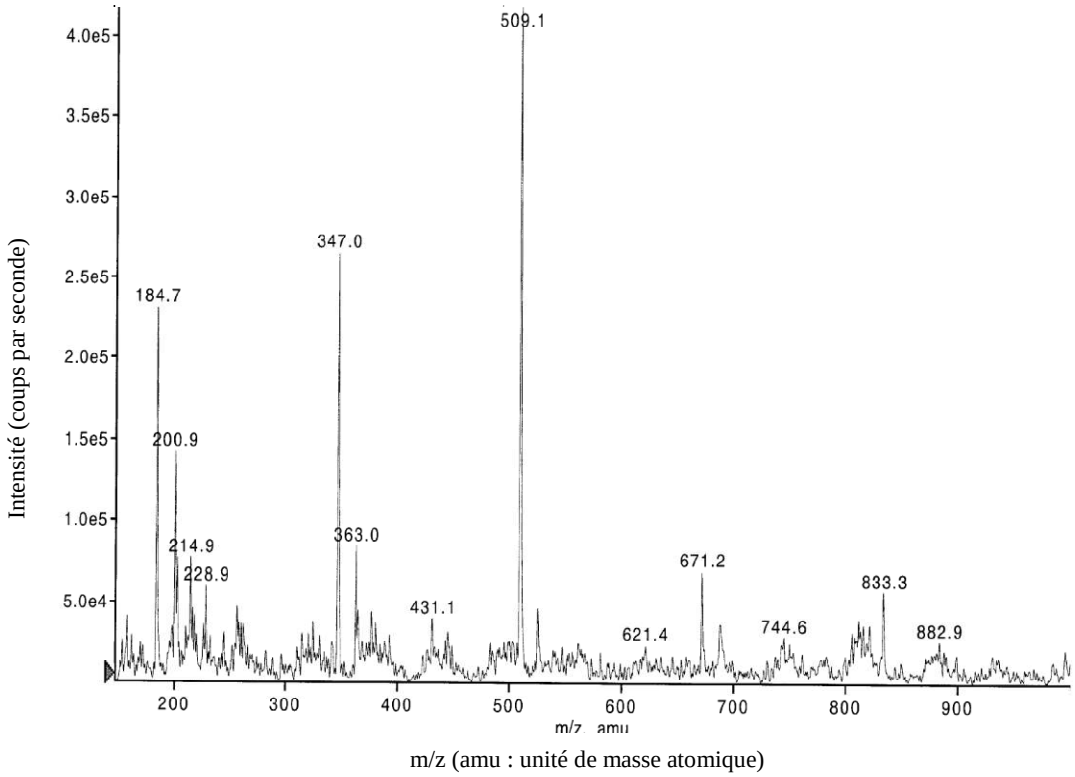
L'appareil utilisé est un Applied Biosystems SCIEX API 150EX équipé d'une source du type ESI (Electro-Spray-Ionisation). L'échantillon est introduit directement dans la source sous forme liquide à l'aide d'un pousse seringue à un débit de 50µl/mn (infusion directe). Le solvant de reprise de l'échantillon avant injection favorise l'ionisation des molécules. Le mélange méthanol/eau/acétate d'ammonium (2.10^{-3}mol/L^{-1}) (50/50, v/v) est utilisé pour les sucres. Le tout est ensuite ionisé par ESI (conditions de mesure : Orifice voltage 60V, Ring voltage 300V, Ionisation voltage 5.5kV, Step Size 0.2uma, Dwell Time 0.2ms).

Le fonctionnement de la source ESI est décrit comme tel : des gouttelettes de solutés sont formées à l'extrémité d'un fin capillaire de silice, métallisé en surface et porté à un potentiel élevé. Le champ électrique intense leur confère une densité de charge importante. Sous l'effet de ce champ et grâce à l'assistance éventuelle d'un courant d'azote co-axial, l'effluent liquide est transformé en nuage de fines gouttelettes (spray) chargées suivant le mode d'ionisation. Sous l'effet d'un second courant d'azote chauffé, les gouttelettes s'évaporent progressivement en perdant des molécules de solvant par des mécanismes complexes de désolvatation et d'évaporation. Leur densité de charge devenant trop importante, les répulsions électriques atteignant le niveau des tensions superficielles, les gouttelettes explosent en libérant des microgouttelettes constituées de molécules protonées ou cationisées de l'analyte, porteuses d'un nombre de charges variable. Les ions ainsi formés sont ensuite guidés à l'aide de potentiels électriques appliqués sur deux cônes d'échantillonnage successifs. Durant ce parcours à pression élevée, les ions subissent de multiples collisions avec les molécules de gaz et de solvant, ce qui complète leur désolvatation. En résumé, ce type de source permet de protoner ou déprotoner les molécules avec la possibilité de former des adduits (sodium et potassium en particulier).

L'analyseur permet ensuite de séparer les ions en fonction de leur rapport masse/charge (*m/z*). Enfin le détecteur transforme les ions en signal électrique. Plus les ions sont nombreux, plus le courant est important. Le signal obtenu est amplifié par le détecteur afin d'être traité informatiquement.

A4-2-3 Exemple de spectrogramme

Un exemple de spectrogramme est donné Figure A4-2.



m/z (amu : unité de masse atomique)

Fig A4-2 : Exemple de spectrogramme obtenu par MS pour l'analyse de l'ILC sans catalyseur correspond à un grand temps de flash (voir tableau III.10)

A4-3 Chromatographie en phase gazeuse

A4-3-1 Principe rapide et précautions

La chromatographie en phase gazeuse est une méthode d'analyse qui s'applique à des échantillons gazeux ou susceptibles d'être vaporisés sans dégradation. La phase mobile est un gaz appelé gaz vecteur qui balaie en permanence la colonne contenant la phase stationnaire. Le détecteur permet l'analyse sélective et l'identification des composés présents dans l'échantillon.

Le gaz choisi comme phase mobile doit posséder une grande inertie chimique, un grand degré de pureté, être adapté au détecteur et de coût pas trop élevé. Les gaz les plus couramment utilisés sont : azote, argon, hélium.

En général, toutes traces d'eau et d'oxygène doit être évitée, sinon la phase stationnaire risque de se dégrader rapidement (surtout pour des colonnes capillaire). Pour cela, un double système de purification (desséchant et fixant l'oxygène) est interposé entre la bouteille et le chromatographe. Dans notre système, trois chaînes d'analyse (gaz vecteur, colonne, détecteur) ont été mises en place. Elles sont décrites dans les paragraphes suivants.

A4-3-1 Les chaînes utilisant un détecteur catharomètre TCD

Un catharomètre est un détecteur électrique basé sur le principe du pont de Wheaststone : le passage des composants fait varier la tension. Cette variation, due à la différence de conductibilité de chaque composant, engendre un signal.

Comme nous l'avons expliqué dans le chapitre III, nous employons 2 catharomètres pour identifier et quantifier les quantités d'hydrogène, de monoxyde de carbone et de dioxyde de carbone.

A4-3-1-1 Détection de l'hydrogène (TCD1)

La détection de l'hydrogène se déroule sur un Varian 3900. La colonne associée au détecteur est une colonne remplie de type carbosphère (2m × 1/ 8''x2mSS). Le gaz vecteur est de l'argon qui circule avec un débit de 35 $ml.min^{-1}$.

La température de l'injecteur est fixée à 220 °C. Le bloc catharomètre est à une température de 200 °C et le filament à une température de 280 °C.

L'analyse se déroule de manière isotherme à 40°C pendant 9 minutes. En effet même si l'hydrogène sort dans les premiers instants, le système détecte également de manière non optimale les oxydes de carbone. Il faut alors leur laisser le temps d'être évacués.

Le signal du détecteur est ensuite envoyé vers un logiciel d'intégration (Star) qui permet d'obtenir les chromatogrammes donnant le temps de rétention et l'aire intégrée pour chaque gaz séparé. La colonne est régulièrement régénérée afin d'éliminer les traces éventuelles de composés lourds. Un exemple de chromatogramme est donné figure A4-3.

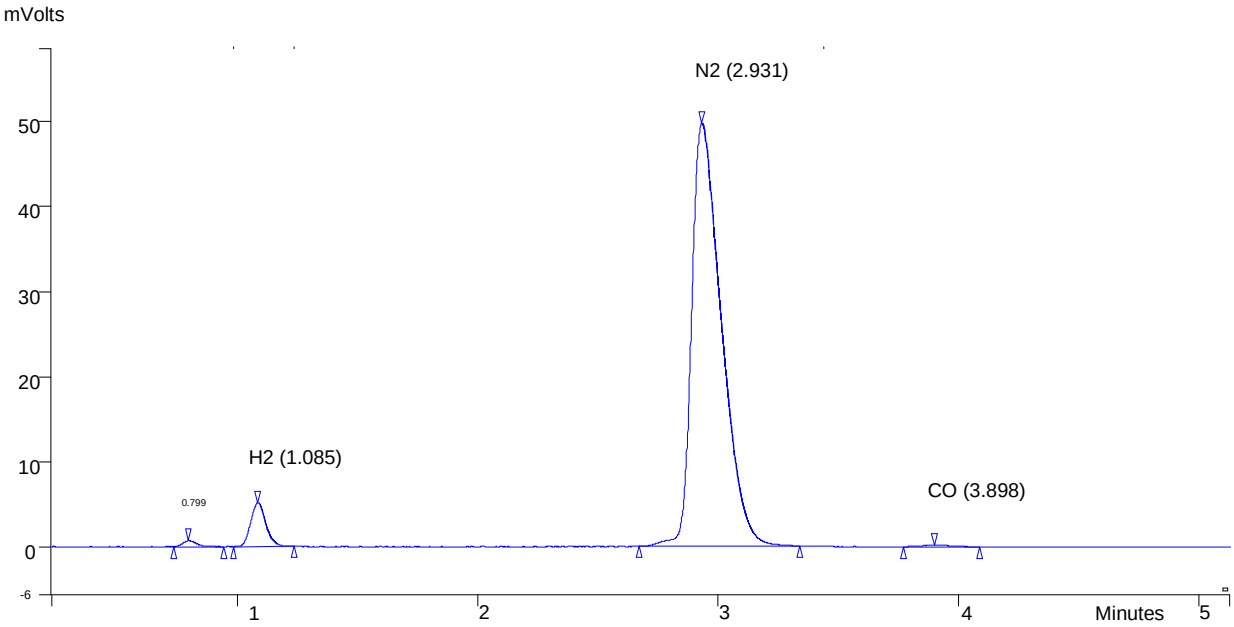


Fig A4-3 : Exemple de chromatogramme (catharomètre, analyse H_2)

A4-3-1-2 Détection des oxydes de carbone (TCD2)

Les détections du monoxyde et du dioxyde de carbone se déroulent sur un Varian 3900. La colonne et les procédures sont les même, seul le gaz vecteur change : l'hélium est utilisé à la place de l'argon. Un exemple de chromatogramme est donné figure A3-4

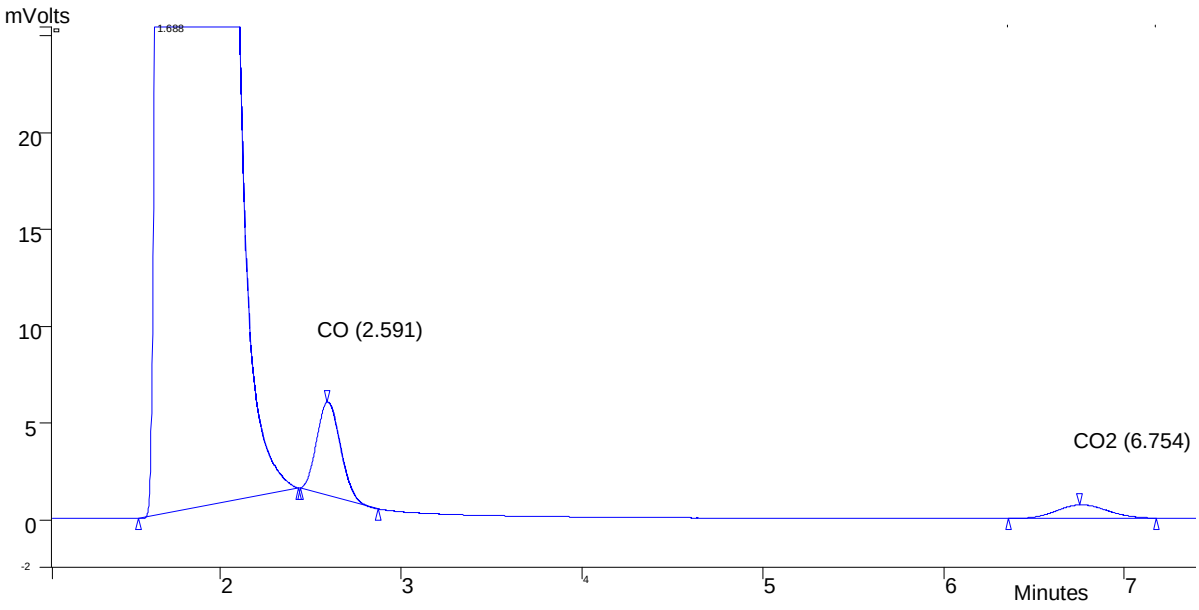


Fig A4-4 : Exemple de chromatogramme (catharomètre, analyse CO et CO_2)

A4-3-2 La chaine utilisant un détecteur à ionisation de flamme

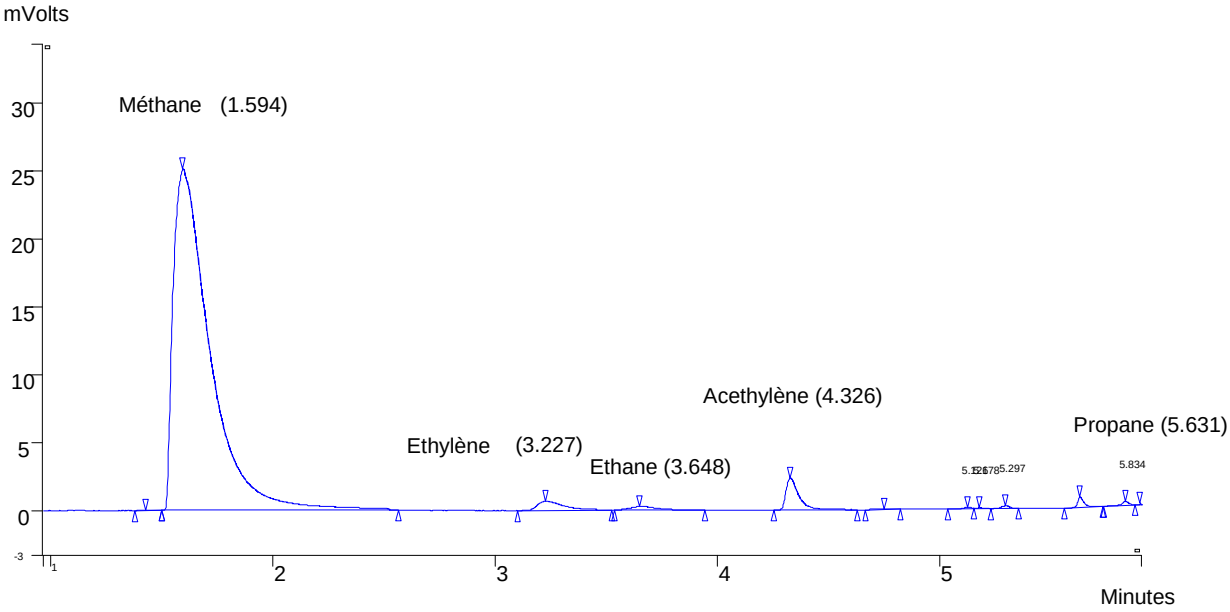
Dans un détecteur à ionisation de flamme : une tension de l'ordre de la centaine de volts est maintenue entre la buse de la flamme et une électrode entourant cette dernière. Lorsque les molécules traversent la flamme, elles sont ionisées ce qui provoque entre les électrodes un courant électrique qui est ensuite amplifié.

La détection des hydrocarbures se déroule sur le Varian 3800. La colonne associée au détecteur à ionisation de flamme est une colonne capillaire du type CP - Poraplot U (phase stationnaire : silice, $25 \times 0{,}53\ 10^{-3}$ m). Le gaz vecteur est de l'argon qui circule avec un débit de 3 $ml.min^{-1}$.

L'injection est réalisée en mode splitless. Cette méthode est utilisée quand l'échantillon à analyser est très dilué et sale (contenant des résidus non-volatils). La température de l'injecteur est fixée à 220 °C. Le bloc détecteur FID est à une température de 250 °C. Les débits d'hydrogène et d'air alimentant la flamme sont respectivement de 30 et 300 $ml.min^{-1}$. Le débit d'argon de compensation (make-up), ajouté en sortie de colonne est de 27 $ml.min^{-1}$.

Le programme de température du four de la colonne est : isotherme à 30 °C pendant 3 minutes, puis augmentation de la température de 40 °C min^{-1} jusqu'à 190°C, suivie d'une isotherme pendant 8 minutes. Les produits qui nous intéressent sont détectés dans les six première minute mais le programme continue quelques minutes de plus car cela permet de ne pas encrasser la colonne (d'autres composés plus lourds continuent d'être évacués de la colonne).

Le signal du détecteur est ensuite envoyé vers le logiciel d'intégration. De même, cette colonne est souvent régénérée afin d'éliminer les composés lourds qui pourraient rester accrochés sur la phase stationnaire. Un exemple de chromatogramme est donné figure suivante.



FigA4-5 : Exemple de chromatogramme (FID, analyse des hydrocarbures)

A4-3-3 Etalonnages

Le tableau suivant rassemble les gaz identifiés sur les chromatogrammes, leurs temps de rétention ainsi que les lois d'étalonnage obtenues. Les lois d'étalonnage sont des droites qui passent par l'origine.

Tableau A4-1 : Données utilisées pour l'étalonnage

Détecteur	Gaz détecté	Temps de rétention (min)	Domaine de variation de l'aire des pics	Droites d'étalonnage
TCD1	H_2	1,09	500-50000	$m_1 = m_{H2}$ (g) = $1,22.10^{-11}$ x Aire
TCD2	CO	2,60	500-80000	$m_2 = m_{CO}$ (g) = $5,23.10^{-11}$ x Aire
	CO_2	6,75	500-20000	$m_3 = m_{CO2}$ (g) = $1,25.10^{-10}$ x Aire
FID	CH_4	1,6	60000-2000000	$m_4 = m_{CH4}$ (g) = $2,14.10^{-14}$ x Aire
	C_2H_4	3,23	500-120000	$m_5 = m_{C2H4}$ (g) = $3,57.10^{-13}$ x Aire
	C_2H_6	3,65	500-120000	$m_6 = m_{C2H6}$ (g) = $2,50.10^{-13}$ x Aire
	C_2H_2	4,33	500-140000	$m_7 = m_{C2H2}$ (g) = $1,83.10^{-13}$ x Aire
	C_3H_8	5,63	500-90000	$m_8 = m_{C3H8}$ (g) = $2,12.10^{-13}$ x Aire

A4-3-4 Détermination des masses de gaz et des compositions

La loi d'étalonnage permet d'obtenir la masse du gaz ($m_{j,ser}$) analysé dans la seringue. La masse totale de gaz analysés ($m_{gaz,ser}$) dans la seringue est obtenue par une simple addition :

$$m_{gaz,ser} = \sum_j m_{j,ser} \qquad (A4.1)$$

La fraction volumique *(Vj)* des gaz dans la seringue, azote inclus, est obtenue par la relation suivante :

$$V_j = \frac{m_{j,ser} \times RT}{M_j \times p \times V_{ser}} \qquad (A4.2)$$

Avec $m_{j,ser}$: masse du gaz dans la seringue en kg
R : constante des gaz parfaits : 8,314 $J.mol^{-1}.K^{-1}$
T : température ambiante en K
p : pression ambiante en Pa
M_j : masse molaire en $kg.mol^{-1}$

La fraction volumique $(Vj)_{sans\ N_2}$ des gaz dans la seringue, azote exclus, est obtenue par la relation suivante :

$$V_{j\ sans\ N_2} = \frac{V_j}{\sum_{j=1}^{8} V_j}$$

Afin de déterminer la masse totale de gaz produits lors de la réaction ($m_{gaz,sac}$) il faut repasser à l'échelle du sac. Soit $m_{N2,sac}$, la masse d'azote dans le sac et $m_{N2,ser}$, la masse d'azote dans la seringue. La dilution est tellement forte qu'on estime que la masse totale des gaz dans le sac correspond à celle de l'azote. Une simple règle de 3 est utilisée.

$$m_{gaz,sac} = \frac{m_{N_2,sac}}{m_{N_2,ser}} \text{ x } m_{gaz,ser}$$

La masse d'azote dans la seringue est obtenue à l'aide de la loi des gaz parfaits et la masse d'azote dans le sac à partir du débit d'azote (loi d'étalonnage du débitmètre massique) et de la durée du prélèvement.

$$m_{N2,ser} = \frac{M_{N_2} \times p \times V_{ser}}{RT}$$

$$m_{N2,sac} = \frac{M_{N_2} \times p \times D_{N2} \times tV}{RT}$$

Avec tV: durée d'ouverture de la vanne en s
D_{N2}: débit volumique d'azote en $m^3.s^{-1}$

A4-4 Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage permet de visualiser la texture microscopique des matériaux, la forme et les dimensions des phases solides, les vides laissés par ces phases, etc…

Dans l'étude des catalyseurs monophasiques, cette technique permet de contrôler l'homogénéité des préparations étudiées et d'évaluer la fréquence et la répartition des différents facteurs morphologiques à l'échelle microscopique. Il est également possible d'étudier l'état des systèmes après les tests catalytiques et de mettre en évidence les modifications de texture ainsi que d'éventuels dépôts formés lors de la réaction, tels que des dépôts de carbone ou bien encore dans notre cas de mettre en évidence ou non le passage par une phase « fondue ».

Un canon à électrons soumis à une tension accélératrice de l'ordre de 20-30kV produit un faisceau d'électrons qui est ensuite focalisé sur l'échantillon grâce à un condenseur constitué de plusieurs lentilles électromagnétiques (Fig A4-6). Le balayage du faisceau (dans un plan parallèle à la surface étudiée) est assuré par un système de déflexion réalisé par quatre bobines électromagnétiques. L'échantillon est alors le siège de divers phénomènes donnant naissance à différents rayonnements électromagnétiques. En fait le MEB analyse les électrons réfléchis secondaires qui proviennent de la couche superficielle des échantillons (quelques dizaines d'angström d'épaisseur). L'émission des électrons secondaires augmente lorsque l'angle d'incidence des électrons sur la surface de l'échantillon diminue. Le nombre d'électrons réfléchis est plus important sur les reliefs en arêtes et en pointes, ces zones apparaîtront alors plus brillantes à l'écran. La technique permet alors d'obtenir une visualisation tridimensionnelle de la surface de l'échantillon.

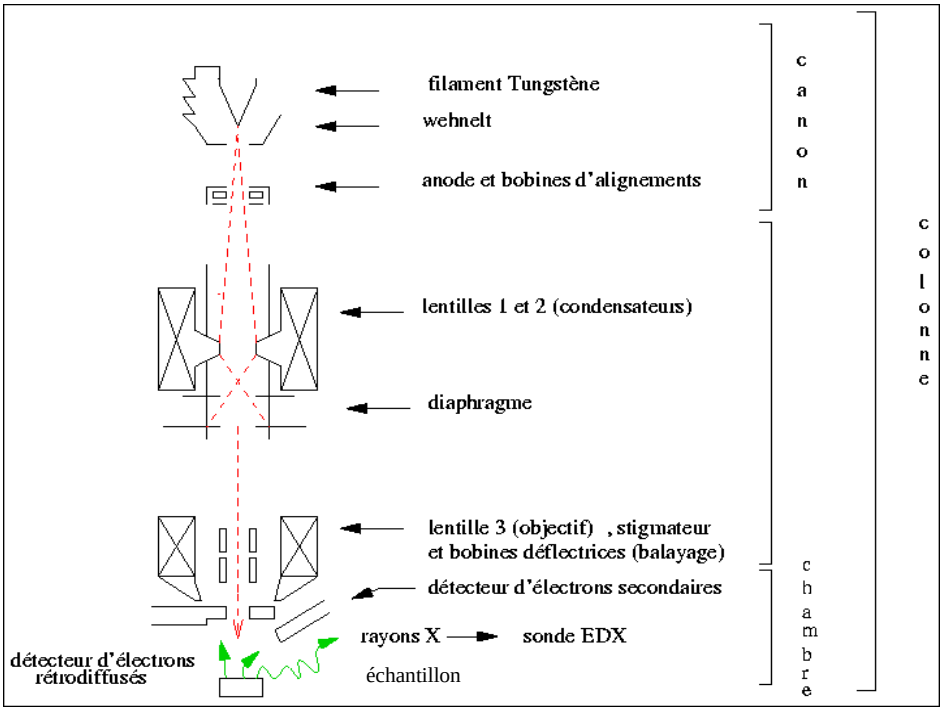


Fig A4-6 Schéma de principe du MEB[10]

A4-5 Oxydation en température programmée

Lors d'une oxydation en température programmée (TPO), les charbons s'oxydent et forment du CO_2, détecté par spectrométrie de masse.

L'identification et le suivi de formation des produits gazeux formés permettent de déterminer la nature chimique des carbones de la structure.

La charge introduite est de 1,7 mg. La plage de température étudiée est de 25°C à 800°C jusqu'au retour de la ligne de base.

La figure A4-7 donne le schéma du bâti de TPO.

[10] http://www.enpc.fr/cereve/HomePages/brigitte/MEB/PrincipeMEB/PrincipeMEB.html

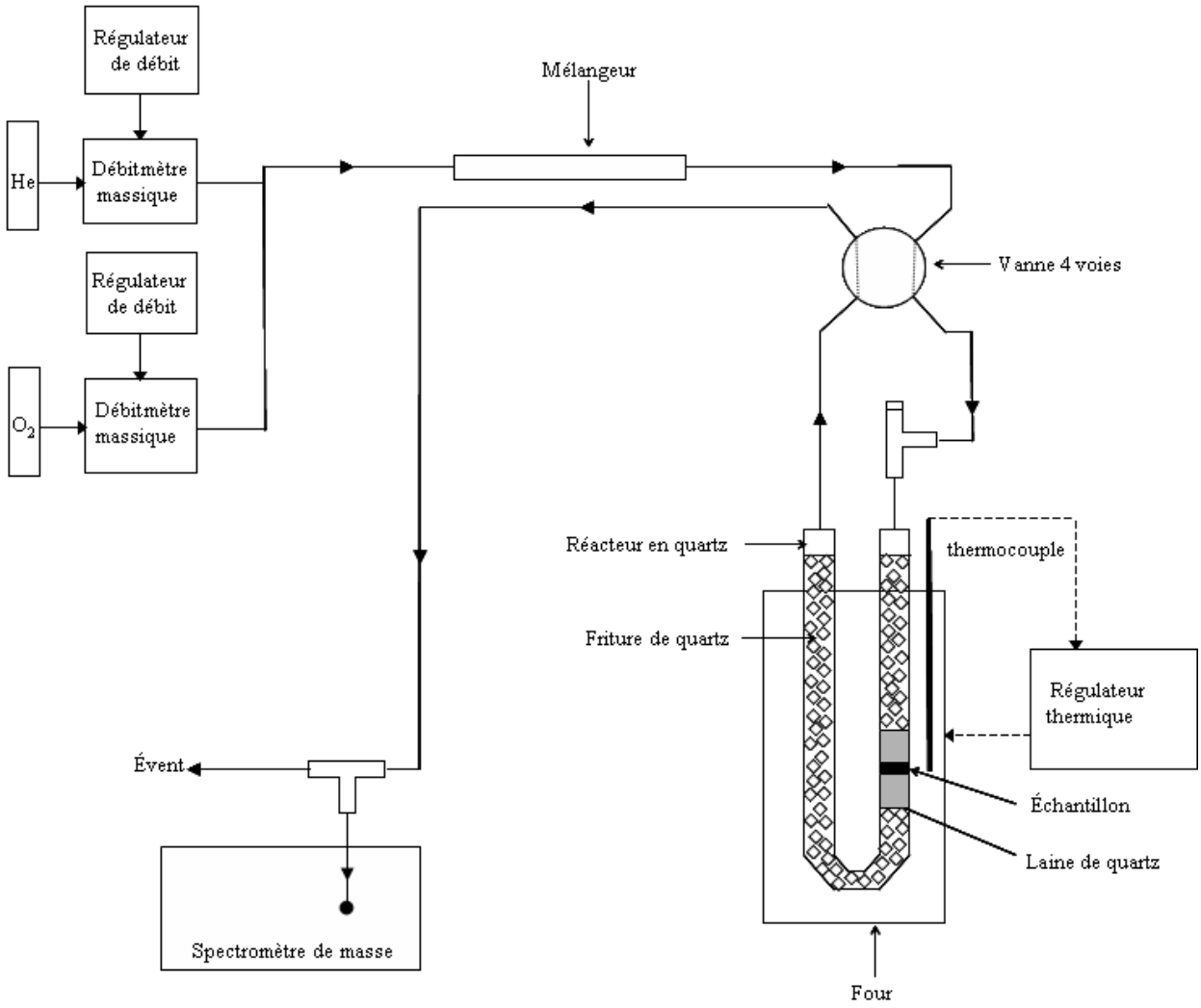


Fig A4-7 : Schéma du bâti de TPO

A5 Résultats préliminaires pour la cellulose

Des essais préliminaires ont été menés pour déterminer l'influence du mode d'association. Trois catalyseurs ont été choisis pour commencer : KCl, $NiCl_2$, $MgCl_2$.

Résultats de perte de masse

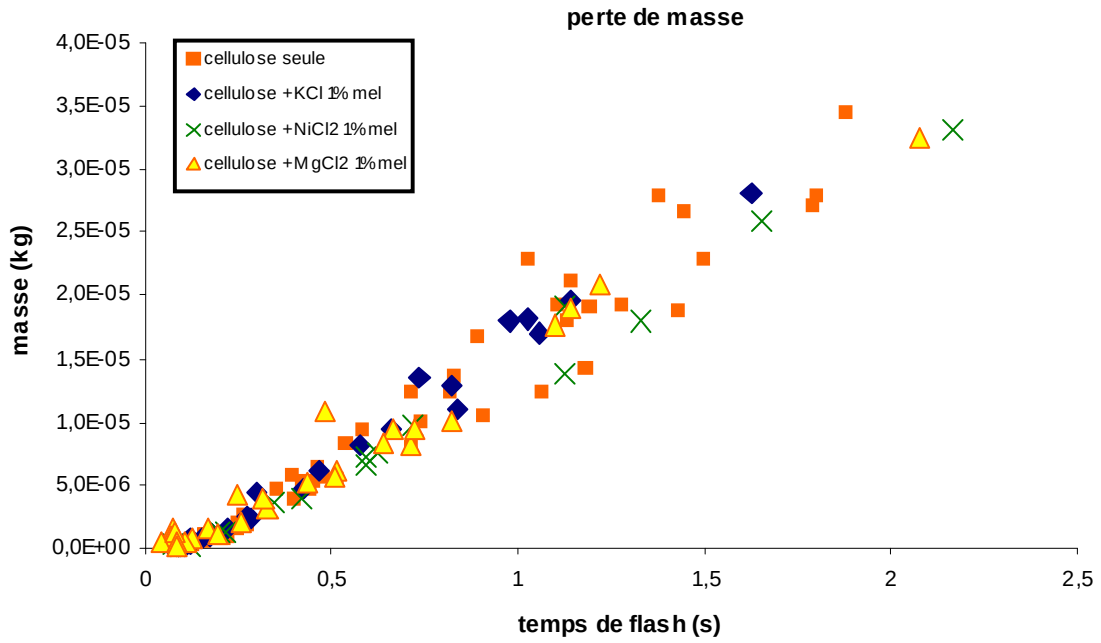


Figure A5.1: Pertes de masse après pyrolyse de cellulose seule et de cellulose imprégnée par différents catalyseurs en fonction du temps de flash

Ces expériences permettent de mettre en avant que l'action de ces catalyseurs mélangés mécaniquement à la cellulose est extrêmement faible, voire inexistante au niveau de la perte de masse (Figure A5.1). Une association plus intime entre la biomasse et le catalyseur est sans doute nécessaire pour observer un effet plus significatif. L'imprégnation pourrait être une solution.

Masses de liquides produits

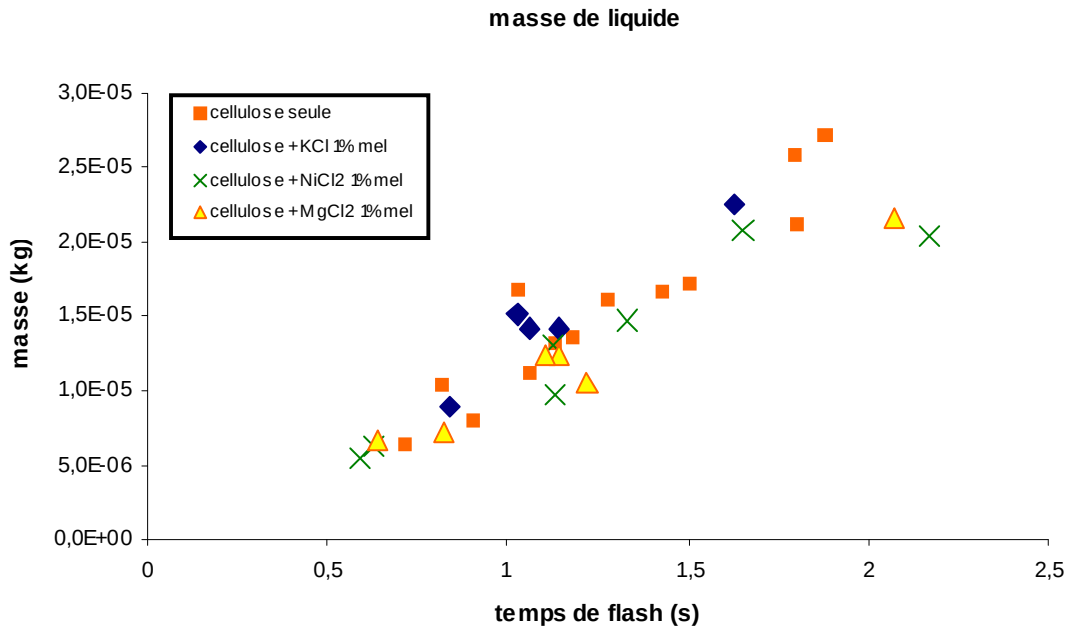


Figure A5.2 : Masses de liquides produits par pyrolyse de la cellulose seule et imprégnée par différents catalyseurs en fonction du temps de flash.

L'ajout de catalyseurs a tendance à diminuer la quantité de liquide produite lors de la pyrolyse.

Masse de charbon produit

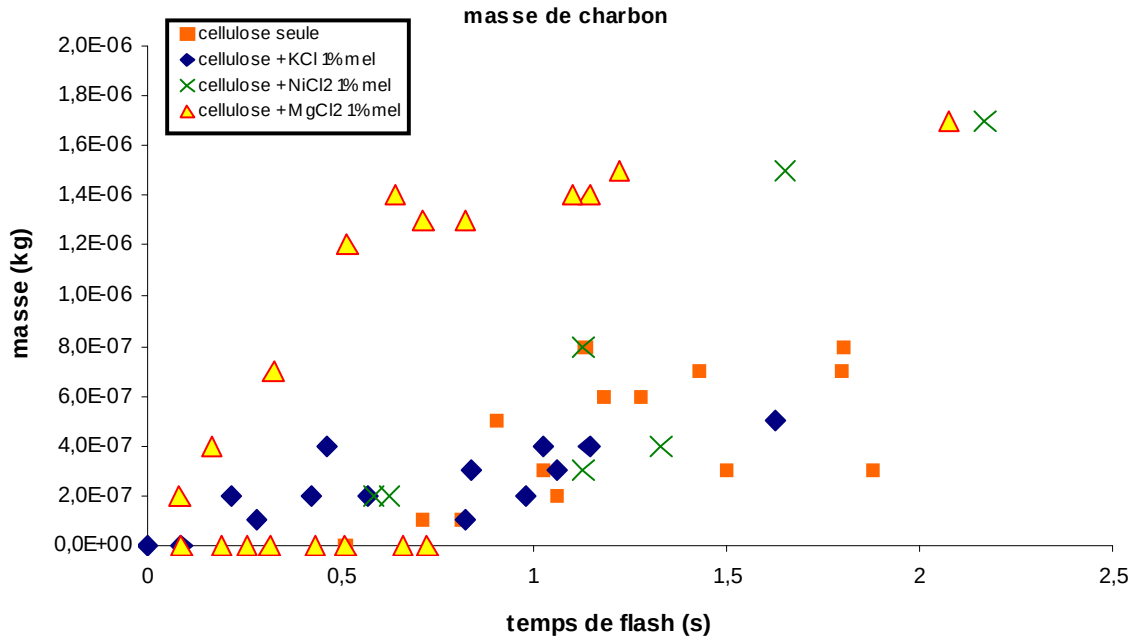


Figure A5.3 : Masses de charbon formé par pyrolyse de la cellulose seule et imprégnée par différents catalyseurs en fonction du temps de flash.

L'ajout de catalyseur semble avoir plus d'effet sur la quantité de charbon formée dans le cas de l'ajout de $MgCl_2$. Cette quantité semble tendre vers une limite ou du moins

augmenter de manière beaucoup moins rapide après 0,5s de temps de flash. Les autres catalyseurs ne semblent pas avoir d'effet.

Masse de gaz produits

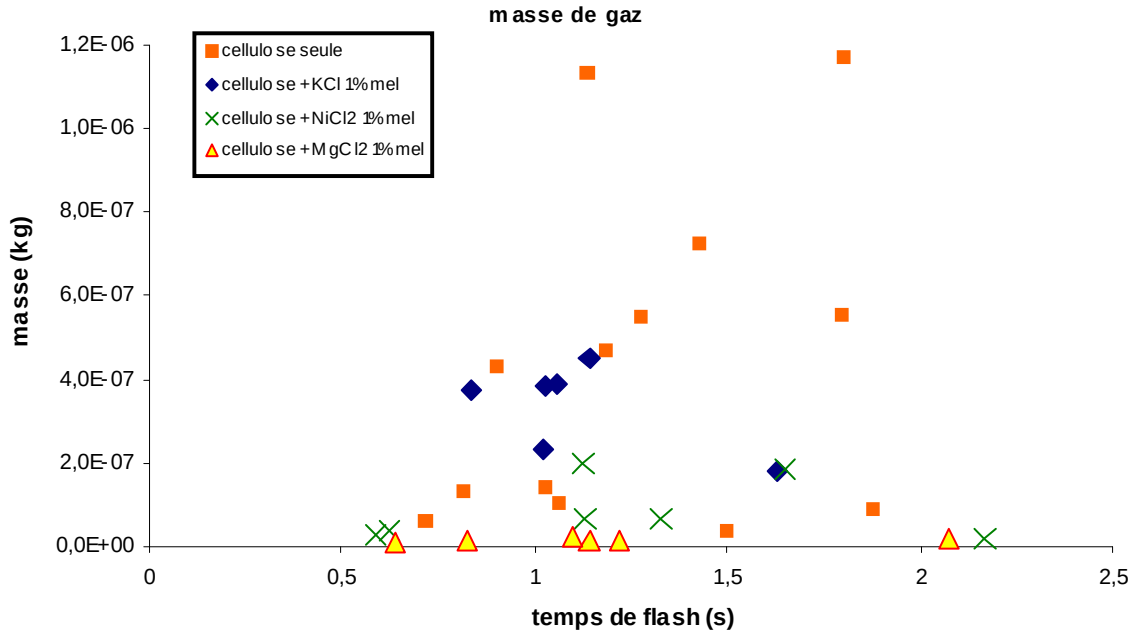


Figure A5.4 : Masses de charbon formé par pyrolyse de la cellulose seule et imprégnée par différents catalyseurs en fonction du temps de flash.

Conclusion :

Ce mode d'association donne une première idée de l'évolution des différentes masses au cours de la pyrolyse de la cellulose. Cependant, le mélange n'est pas une forme d'association intime entre la biomasse et le catalyseur. Les interactions entre le catalyseur et le support sont donc faible. Il est nécessaire de les renforcées. L'imprégnation permet d'avoir une meilleure intimité entre le catalyseur et la biomasse. Nos prochains essais seront donc effectués en imprégnation.

A6 Valeurs et Bilans

Cette annexe contient les valeurs issues des expériences de pyrolyse ainsi que les bilans massiques associés aux expériences dont les quantifications de charbon, des liquides et des gaz ont été réalisées.

Lorsque la perte de masse, les masses de gaz, liquides et charbon sont mesurées, on peut établir des bilans de matière théorique. Le bilan présenté dans cette annexe est le suivant :

Bilan 1 = (masse de liquide + masse de gaz) / perte de masse (exprimé en%)

Ainsi lorsque le bilan est de 100%, cela signifie que la perte de masse correspond à la somme des masses de liquide et de gaz produites.

Il est possible d'établir d'autres bilans :

Bilan 2 = masse de biomasse organique ayant réagi / (masse de charbon + perte de masse) (exprimé en %)

Bilan 3 = masse de biomasse organique ayant réagi / (masse de charbon + masse de gaz + masse de liquide) (exprimé en %)

Ces deux derniers types de bilan ont été écartés car ils sont complexes à établir lorsque des minéraux sont présents. En effet, lorsque des minéraux sont présents, nous les retrouvons dans le résidu solide. Ce résidu contient donc une partie des minéraux et le véritable charbon. Ainsi, le calcul de ce type de bilans engendre une erreur supplémentaire due au charbon. Les bilans 2 et 3 peuvent aussi être calculés à partir de la masse de biomasse ayant réagi (masse de biomasse organique + masse des minéraux contenus dans cette biomasse) et de la masse de résidu solide (masse de charbon + masse de minéraux contenus dans le charbon).

produit	cellulose															
n° expérience	1	2	3	4	5	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
perte de masse (g)	1E-04	0,0004	0,001	0,0008	0,0008	0,0003	0,0101	0,0048	0,0055	0,0169	0,0084	0,0016	0,0019	0,002	0,0048	0,0007
biomasse réagie[1]	1,00E-04	4,00E-04	1,00E-03	8,00E-04	8,00E-04	3,00E-04	1,02E-02	5,00E-03	5,50E-03	1,71E-02	8,50E-03	1,90E-03	2,00E-03	2,10E-03	5,00E-03	9,00E-04
masse résidu	0	0	0	0	0	0	0,0001	0,0002	0	0,0002	0,0001	0,0003	0,0001	0,0001	0,0002	0,0002
tps de flash (ms)	65	98	221	207	171	124	742	439	514	890	536	247	275	249	347	137

produit	cellulose																
n° expérience	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34
perte de masse (g)	0,001	0,0027	0,0058	0,0137	0,0064	0,0053	0,0039	0,0094	0,0056	0,0124	0,0053	0,0011	0,0009	0,0007	0,0007	0,0008	0,0009
biomasse réagie	1,00E-03	2,70E-03	5,90E-03	1,37E-02	6,60E-03	5,40E-03	4,00E-03	9,70E-03	6,00E-03	1,28E-02	5,60E-03	1,10E-03	9,00E-04	7,00E-04	7,00E-04	8,00E-04	9,00E-04
masse résidu	0	0	0,0001	0	0,0002	0,0001	0,0001	0,0003	0,0004	0,0004	0,0003	2,58E-01	2,63E-01	2,63E-01	2,56E-01	2,61E-01	2,58E-01
tps de flash (ms)	186	265	394	827	462	420	396	578	480	714	451	155	158	158	154	157	155

produit	cellulose												
n° expérience	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47
perte de masse	0,0008	0,0007	0,001	0,0006	0,0008	0,0009	0,0011	0,0011	0,0211	0,019	0,0192	0,0278	0,0266
biomasse réagie	8,00E-04	7,00E-04	1,00E-03	6,00E-04	8,00E-04	9,00E-04	1,10E-03	1,10E-03	2,11E-02	1,90E-02	1,92E-02	2,78E-02	2,66E-02
tps de flash (ms)	157	157	154	156	157	158	157	158	1145	1190	1105	1381	1443

[1] Biomasse réagi est l'abréviation de biomasse ayant réagi

produit	cellulose													
n° expérience	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61
perte de masse (g)	0,0345	0,0228	0,0106	0,0179	0,0271	0,0278	0,0192	0,0143	0,0187	0,0117	0,0092	0,0052	0,0119	0,0187
biomasse réagie	3,48E-02	2,31E-02	1,11E-02	1,87E-02	2,78E-02	2,86E-02	1,98E-02	1,49E-02	1,94E-02	1,19E-02	9,50E-03	5,30E-03	1,21E-02	1,89E-02
masse résidu	0,0003	0,0003	0,0005	0,0008	0,0007	0,0008	0,0006	0,0006	0,0007	0,0002	0,0003	0,0001	0,0002	0,0002
masse liquide	0,0272	0,0167	0,0081	0,0133	0,0259	0,0211	0,0161	0,0136	0,0166	0,0087	0,0098	0,0045	0,0086	0,0151
masse gaz	8,94E-05	1,41E-04	4,32E-04	1,13E-03	5,53E-04	1,17E-03	5,48E-04	4,72E-04	7,22E-04	7,09E-04	3,78E-05	9,35E-05	4,09E-04	6,05E-04
fraction volumique														
Méthane	1,73E-02	2,44E-02	2,21E-02	2,53E-02	3,10E-02	2,45E-02	1,60E-02	1,93E-02	2,14E-02	5,74E-02	7,41E-02	6,28E-02	4,29E-02	4,29E-02
Ethylène	0,00E+00	0,00E+00	4,19E-03	6,96E-03	0,00E+00	6,62E-03	2,02E-03	1,50E-03	1,81E-03	5,10E-03	1,39E-04	3,51E-03	3,48E-03	3,48E-03
Ethane	0,00E+00	2,35E-04	2,68E-03	3,23E-03	3,64E-03	2,88E-03	1,88E-03	2,22E-03	2,24E-03	4,62E-03	1,26E-03	6,49E-03	3,44E-03	3,44E-03
Acétylène	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	8,45E-04	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	5,23E-04	0,00E+00	0,00E+00	6,12E-05	6,12E-05
C_3	0,00E+00	0,00E+00	6,73E-03	7,82E-03	7,14E-03	6,27E-03	5,09E-03	3,40E-03	1,84E-03	2,07E-02	0,00E+00	1,62E-02	1,10E-02	1,10E-02
H_2	7,00E-01	5,91E-01	1,29E-01	1,48E-01	2,62E-02	8,92E-02	1,01E-01	1,78E-01	2,41E-01	1,88E-01	6,38E-01	1,25E-01	1,21E-01	1,21E-01
CO	2,82E-01	3,84E-01	8,35E-01	7,84E-01	9,32E-01	8,18E-01	8,56E-01	7,49E-01	7,31E-01	7,24E-01	2,86E-01	7,86E-01	8,19E-01	8,19E-01
CO_2	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	2,38E-02	0,00E+00	5,26E-02	1,88E-02	4,69E-02	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
fraction massique														
Méthane	2,89E-02	3,17E-02	1,45E-02	1,67E-02	1,84E-02	1,49E-02	1,00E-02	1,29E-02	1,59E-02	4,04E-02	1,13E-01	4,15E-02	2,80E-02	2,80E-02
Ethylène	0,00E+00	0,00E+00	4,80E-03	8,02E-03	0,00E+00	7,05E-03	2,22E-03	1,75E-03	2,36E-03	6,28E-03	3,71E-04	4,06E-03	3,97E-03	3,97E-03
Ethane	0,00E+00	5,71E-04	3,28E-03	3,99E-03	4,04E-03	3,29E-03	2,21E-03	2,79E-03	3,14E-03	6,11E-03	3,59E-03	8,05E-03	4,22E-03	4,22E-03
Acétylène	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	9,04E-04	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	5,98E-04	0,00E+00	0,00E+00	6,50E-05	6,50E-05
C_3	0,00E+00	0,00E+00	1,18E-02	1,38E-02	1,13E-02	1,02E-02	8,55E-03	6,10E-03	3,68E-03	3,91E-02	0,00E+00	2,87E-02	1,92E-02	1,92E-02
H_2	1,47E-01	9,64E-02	1,06E-02	1,23E-02	1,95E-03	6,82E-03	7,92E-03	1,49E-02	2,26E-02	1,67E-02	1,22E-01	1,04E-02	9,89E-03	9,89E-03
CO	8,24E-01	8,71E-01	9,55E-01	9,01E-01	9,64E-01	8,70E-01	9,37E-01	8,75E-01	9,52E-01	8,91E-01	7,61E-01	9,07E-01	9,35E-01	9,35E-01
CO_2	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	4,30E-02	0,00E+00	8,78E-02	3,23E-02	8,62E-02	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
tps de flash (ms)	1877	1027	904	1134	1794	1801	1277	1181	1428	745	948	658	729	1145
bilan	7,91E+01	7,39E+01	8,05E+01	8,06E+01	9,76E+01	8,01E+01	8,67E+01	9,84E+01	9,26E+01	8,04E+01	1,07E+02	8,83E+01	7,57E+01	8,40E+01

produit	cellulose									
n° expérience	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
perte de masse (g)	0,0057	0,0106	0,0064	0,0238	0,0342	0,0198	0,0224	0,0285	0,0337	0,0292
biomasse réagie	5,80E-03	1,09E-02	6,50E-03	2,41E-02	3,46E-02	2,00E-02	2,27E-02	2,88E-02	3,40E-02	2,95E-02
masse résidu	0,0001	0,0003	0,0001	0,0003	0,0004	0,0002	0,0003	0,0003	0,0003	0,0003
masse liquide	0,0054	0,0101	0,006	0,0179	0,0275	0,0159	0,0186	0,0231	0,0273	0,0231
masse gaz	7,48E-05	4,49E-04	1,32E-04	9,52E-04	2,22E-04	1,30E-03	6,71E-04	9,52E-04	5,41E-04	7,02E-04
fraction volumique										
Méthane	1,27E-01	5,23E-02	5,88E-02	4,31E-02	5,58E-02	4,77E-02	4,29E-02	3,82E-02	3,07E-02	5,75E-02
Ethylène	1,14E-02	4,36E-03	4,50E-03	3,62E-03	2,63E-03	3,02E-03	3,48E-03	9,62E-04	2,56E-03	3,91E-03
Ethane	9,53E-03	4,70E-03	4,78E-03	3,49E-03	4,51E-03	3,52E-03	3,44E-03	2,06E-03	2,69E-03	4,04E-03
Acétylène	3,49E-03	1,18E-04	1,04E-04	1,08E-04	3,34E-05	4,55E-05	6,12E-05	8,72E-06	6,57E-05	6,55E-05
C_3	4,10E-02	1,80E-02	1,79E-02	1,24E-02	7,27E-03	6,94E-03	1,10E-02	1,20E-03	9,06E-03	9,50E-03
H_2	3,44E-01	1,14E-01	1,92E-01	1,49E-01	2,53E-01	1,47E-01	1,21E-01	1,92E-01	1,39E-01	1,75E-01
CO	4,64E-01	8,07E-01	7,22E-01	7,88E-01	6,77E-01	7,92E-01	8,19E-01	7,66E-01	7,95E-01	7,19E-01
CO_2	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	2,06E-02	3,08E-02
fraction massique										
Méthane	1,12E-01	3,40E-02	4,18E-02	2,91E-02	4,28E-02	3,22E-02	2,80E-02	2,71E-02	2,01E-02	3,94E-02
Ethylène	1,75E-02	4,96E-03	5,58E-03	4,27E-03	3,53E-03	3,57E-03	3,97E-03	1,20E-03	2,94E-03	4,69E-03
Ethane	1,58E-02	5,72E-03	6,36E-03	4,41E-03	6,49E-03	4,45E-03	4,22E-03	2,75E-03	3,30E-03	5,19E-03
Acétylène	5,00E-03	1,24E-04	1,20E-04	1,18E-04	4,16E-05	5,00E-05	6,50E-05	1,00E-05	6,99E-05	7,29E-05
C_3	9,69E-02	3,14E-02	3,42E-02	2,23E-02	1,50E-02	1,26E-02	1,92E-02	2,28E-03	1,59E-02	1,75E-02
H_2	3,81E-02	9,29E-03	1,71E-02	1,26E-02	2,44E-02	1,25E-02	9,89E-03	1,71E-02	1,15E-02	1,51E-02
CO	7,14E-01	9,15E-01	8,95E-01	9,27E-01	9,08E-01	9,35E-01	9,35E-01	9,50E-01	9,09E-01	8,60E-01
CO_2	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	3,69E-02	5,79E-02
tps de flash (ms)	433	927	462	1487	2155	932	1170	1432	1779	1616
bilan	96,0	99,5	95,8	79,2	81,1	86,9	86,0	84,4	82,6	81,5

produit	cellulose + KCl 1% imp														
n° expérience	1	2	3	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
perte de masse (g)	0,0002	0,0005	0,0009	0,0038	0,0056	0,0135	0,0072	0,013	1E-04	0,0009	0,0044	0,0016	0,0074	0,0038	0,0158
biomasse réagie	2,00E-04	7,00E-04	9,00E-04	4,20E-03	5,90E-03	1,43E-02	8,40E-03	1,46E-02	1,00E-04	1,00E-03	4,90E-03	1,80E-03	7,60E-03	3,90E-03	1,68E-02
biomasse organique réagi	1,98E-04	6,93E-04	8,91E-04	4,16E-03	5,84E-03	1,42E-02	8,32E-03	1,45E-02	9,90E-05	9,90E-04	4,85E-03	1,78E-03	7,52E-03	3,86E-03	1,66E-02
masse résidu	0	0,0002	0	0,0004	0,0003	0,0008	0,0012	0,0016	0	0,0001	0,0005	0,0002	0,0002	0,0001	0,001
char réél	0,00E+00	1,93E-04	0,00E+00	3,58E-04	2,41E-04	6,57E-04	1,12E-03	1,45E-03	0,00E+00	9,00E-05	4,51E-04	1,82E-04	1,24E-04	6,10E-05	8,32E-04
tps de flash (ms)	74	94	144	237	280	708	388	689	81	185	366	194	609	387	935

produit	cellulose + KCl 1% imp												
n° expérience	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29
perte de masse (g)	0,0162	0,0115	0,0098	0,0204	0,015	0,0151	0,0138	0,0169	0,018	0,014	0,0107	0,0146	0,0082
biomasse réagie	1,79E-02	1,27E-02	1,07E-02	2,27E-02	1,66E-02	1,69E-02	1,55E-02	1,90E-02	2,00E-02	1,57E-02	1,21E-02	1,64E-02	9,20E-03
biomasse organique réagie	1,77E-02	1,26E-02	1,06E-02	2,25E-02	1,64E-02	1,67E-02	1,53E-02	1,88E-02	1,98E-02	1,55E-02	1,20E-02	1,62E-02	9,11E-03
masse résidu	0,0017	0,0012	0,0009	0,0023	0,0016	0,0018	0,0017	0,0021	0,002	0,0017	0,0014	0,0018	0,001
char réél	1,52E-03	1,07E-03	7,93E-04	2,07E-03	1,43E-03	1,63E-03	1,55E-03	1,91E-03	1,80E-03	1,54E-03	1,28E-03	1,64E-03	9,08E-04
masse liquide	0,0048	0,0038	0,0053	0,0084	0,0068	0,0077	0,0076	0,0076	0,0082	0,0073	0,0059	0,0067	0,0038
masse gaz	8,64E-04	7,49E-04	1,29E-04	2,39E-04	2,97E-04	6,26E-05	5,48E-03	8,00E-03	5,49E-03	4,13E-03	2,97E-03	4,07E-03	2,60E-03
fraction volumique													
Méthane	$7,26^{E}$-02	$9,44^{E}$-03	$2,41^{E}$-02	$1,03^{E}$-02	$4,00^{E}$-03	$1,86^{E}$-01	$7,01^{E}$-02	$3,06^{E}$-02	$4,74^{E}$-02	$4,75^{E}$-02	$4,50^{E}$-02	$3,93^{E}$-02	$5,60^{E}$-02
Ethylène	$1,17^{E}$-02	$2,11^{E}$-03	$5,11^{E}$-03	$2,45^{E}$-03	$2,53^{E}$-04	$9,60^{E}$-02	$3,78^{E}$-03	$1,76^{E}$-03	$1,67^{E}$-03	$2,81^{E}$-03	$4,10^{E}$-03	$4,11^{E}$-03	$3,55^{E}$-03
Ethane	$2,04^{E}$-03	$4,81^{E}$-04	$1,69^{E}$-03	$4,99^{E}$-04	$2,40^{E}$-04	$2,28^{E}$-02	$1,06^{E}$-03	$4,46^{E}$-04	$4,88^{E}$-04	$4,66^{E}$-04	$7,23^{E}$-04	$6,52^{E}$-04	$9,79^{E}$-04
Acétylène	$0,00^{E}$+00	$0,00^{E}$+00	$0,00^{E}$+00	$0,00^{E}$+00	$0,00^{E}$+00	$0,00^{E}$+00	$0,00^{E}$+00	$0,00^{E}$+00	$2,28^{E}$-04	$2,50^{E}$-04	$4,34^{E}$-04	$4,77^{E}$-04	$3,09^{E}$-04
C_3	$1,31^{E}$-04	$0,00^{E}$+00	$0,00^{E}$+00	$0,00^{E}$+00	$0,00^{E}$+00	$1,64^{E}$-02	$3,59^{E}$-05	$1,20^{E}$-05	$1,39^{E}$-05	$3,97^{E}$-05	$3,59^{E}$-05	$8,34^{E}$-05	$1,05^{E}$-04
H_2	$2,85^{E}$-01	$1,46^{E}$-01	$4,31^{E}$-01	$4,83^{E}$-01	$3,56^{E}$-01	$0,00^{E}$+00	$3,62^{E}$-01	$3,99^{E}$-01	$4,66^{E}$-01	$4,99^{E}$-01	$4,89^{E}$-01	$4,42^{E}$-01	$3,75^{E}$-01
CO	$5,17^{E}$-01	$6,98^{E}$-01	$5,38^{E}$-01	$4,16^{E}$-01	$5,23^{E}$-01	$6,78^{E}$-01	$4,60^{E}$-01	$4,70^{E}$-01	$4,02^{E}$-01	$3,76^{E}$-01	$3,80^{E}$-01	$4,27^{E}$-01	$4,65^{E}$-01
CO_2	$1,12^{E}$-01	$1,45^{E}$-01	$0,00^{E}$+00	$8,79^{E}$-02	$1,17^{E}$-01	$0,00^{E}$+00	$1,03^{E}$-01	$9,90^{E}$-02	$8,20^{E}$-02	$7,35^{E}$-02	$7,99^{E}$-02	$8,59^{E}$-02	$9,90^{E}$-02
fraction massique													
Méthane	5,41E-02	5,73E-03	2,34E-02	9,88E-03	3,12E-03	1,15E-01	5,80E-02	2,60E-02	4,57E-02	4,87E-02	4,51E-02	3,62E-02	4,69E-02
Ethylène	1,53E-02	2,24E-03	8,69E-03	4,10E-03	3,45E-04	1,03E-01	5,47E-03	2,62E-03	2,82E-03	5,05E-03	7,17E-03	6,62E-03	5,18E-03
Ethane	2,85E-03	5,47E-04	3,08E-03	8,97E-04	3,51E-04	2,63E-02	1,64E-03	7,11E-04	8,82E-04	8,96E-04	1,36E-03	1,12E-03	1,54E-03
Acétylène	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	3,56E-04	4,17E-04	7,05E-04	7,13E-04	4,20E-04
C_3	2,63E-04	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	2,71E-02	7,96E-05	2,73E-05	3,60E-05	1,09E-04	9,64E-05	2,06E-04	2,35E-04
H_2	2,67E-02	1,11E-02	5,26E-02	5,82E-02	3,48E-02	0,00E+00	3,76E-02	4,26E-02	5,65E-02	6,44E-02	6,15E-02	5,11E-02	3,93E-02
CO	6,73E-01	7,39E-01	9,12E-01	6,96E-01	7,12E-01	7,29E-01	6,64E-01	6,97E-01	6,77E-01	6,74E-01	6,65E-01	6,87E-01	6,79E-01
CO_2	2,28E-01	2,41E-01	0,00E+00	2,31E-01	2,50E-01	0,00E+00	2,33E-01	2,31E-01	2,17E-01	2,07E-01	2,19E-01	2,17E-01	2,27E-01
tps de flash (ms)	1147	1039	886	1719	1250	1399	1012	1407	1495	1360	980	1215	600
bilan	35,0	39,6	55,4	42,3	47,3	51,4	94,8	92,3	76,1	81,7	82,9	73,8	78,1

produit	cellulose + KCl 15% imp			
n° expérience	19	20	21	22
perte de masse (g)	0,0084	0,0116	0,0058	0,0116
biomasse réagie	1,09E-02	1,52E-02	7,10E-03	1,47E-02
biomasse organique réagie	9,26E-03	1,29E-02	6,04E-03	1,25E-02
masse résidu	0,0025	0,0036	0,0013	0,0031
char réél	8,65E-04	1,32E-03	2,35E-04	8,95E-04
masse liquide	0,0043	0,0058	0,0037	0,006
masse gaz	3,14E-03	4,69E-03	2,53E-03	5,92E-03
fraction volumique				
Méthane	5,95E-02	5,05E-02	6,65E-03	2,21E-02
Ethylène	3,68E-04	9,87E-04	2,30E-03	3,51E-04
Ethane	2,58E-04	3,54E-04	6,59E-04	1,33E-04
Acétylène	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
C_3	0,00E+00	3,24E-06	1,53E-05	0,00E+00
H_2	4,36E-01	4,13E-01	3,39E-01	4,33E-01
CO	4,15E-01	4,29E-01	5,21E-01	4,50E-01
CO_2	8,93E-02	1,06E-01	1,30E-01	9,41E-02
fraction massique				
Méthane	5,48E-02	4,41E-02	5,04E-03	1,97E-02
Ethylène	5,93E-04	1,51E-03	3,04E-03	5,47E-04
Ethane	4,45E-04	5,79E-04	9,35E-04	2,22E-04
Acétylène	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
C_3	0,00E+00	7,58E-06	3,10E-05	0,00E+00
H_2	5,05E-02	4,53E-02	3,23E-02	4,85E-02
CO	6,68E-01	6,54E-01	6,88E-01	7,01E-01
CO_2	2,26E-01	2,54E-01	2,70E-01	2,30E-01
tps de flash (ms)	1222	1462	807	1311
bilan	88,6	90,4	107	103

produit		cellulose + KCl 15% imp														
n° expérience	1	2	3	4	5	7	8	9	10	11	13	14	15	16	17	18
perte de masse (g)	0,0003	1E-04	0,0036	0,003	0,0023	0,0033	0,0015	0,0058	0,0054	0,0004	0,0022	0,0025	0,0041	0,007	0,0067	0,0107
biomasse réagie	3,00E-04	2,00E-04	4,40E-03	4,90E-03	2,80E-03	4,90E-03	1,90E-03	7,10E-03	6,60E-03	5,00E-04	2,70E-03	3,40E-03	5,30E-03	8,70E-03	8,20E-03	1,28E-02
biomasse organique réagie	2,55E-04	1,70E-04	3,74E-03	4,17E-03	2,38E-03	4,16E-03	1,62E-03	6,03E-03	5,61E-03	4,25E-04	2,30E-03	2,89E-03	4,51E-03	7,40E-03	6,97E-03	1,09E-02
masse résidu	0	0,0001	0,0008	0,0019	0,0005	0,0016	0,0004	0,0013	0,0012	0,0001	0,0005	0,0009	0,0012	0,0017	0,0015	0,0021
char réél	0,00E+00	7,00E-05	1,40E-04	1,16E-03	8,00E-05	8,65E-04	1,15E-04	2,35E-04	2,10E-04	2,50E-05	9,50E-05	3,90E-04	4,05E-04	3,95E-04	2,70E-04	1,80E-04
tps de flash (ms)	83	121	397	303	211	402	184	690	634	90	234	345	444	668	613	897

produit	cellulose + $MgCl_2$ 1% imp											
n° expérience	1	2	3	5	6	7	8	9	10	11	12	13
perte de masse (g)	0,0003	0,0008	0,0016	0,0037	0,0047	0,0137	0,0024	0,0005	0,0009	0,0022	0,0053	0,0033
biomasse réagie	3,00E-04	1,20E-03	1,70E-03	4,10E-03	5,30E-03	1,71E-02	2,60E-03	5,00E-04	1,00E-03	2,90E-03	6,20E-03	3,40E-03
biomasse organique réagie	2,97E-04	1,19E-03	1,68E-03	4,06E-03	5,25E-03	1,69E-02	2,57E-03	4,95E-04	9,90E-04	2,87E-03	6,14E-03	3,37E-03
masse résidu	0	0,0004	0,0001	0,0004	0,0006	0,0034	0,0002	0	0,0001	0,0007	0,0009	1E-04
char réél	0	3,88E-04	8,30E-05	3,59E-04	5,47E-04	3,23E-03	1,74E-04	0,00E+00	9,00E-05	6,71E-04	8,38E-04	6,60E-05
tps de flash (ms)	69	106	175	340	371	762	192	71	104	207	435	299

produit	cellulose + $MgCl_2$ 1% imp											
n° expérience	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25
perte de masse	0,0118	0,0128	0,0132	0,0076	0,0123	0,0156	0,0093	0,0169	0,0051	0,0155	0,0141	0,0173
biomasse réagie	1,46E-02	1,59E-02	1,66E-02	9,10E-03	1,50E-02	1,90E-02	1,14E-02	2,00E-02	6,10E-03	1,84E-02	1,68E-02	2,11E-02
biomasse organique réagie	1,45E-02	1,57E-02	1,64E-02	9,01E-03	1,48E-02	1,88E-02	1,13E-02	1,98E-02	6,04E-03	1,82E-02	1,66E-02	2,09E-02
masse résidu	2,80E-03	3,10E-03	3,40E-03	0,0015	0,0027	0,0034	0,0021	0,0031	0,001	0,0029	2,70E-03	3,80E-03
char réél	2,65E-03	2,94E-03	3,23E-03	1,41E-03	2,55E-03	3,21E-03	1,99E-03	2,90E-03	9,39E-04	2,72E-03	2,53E-03	3,59E-03
masse liquide	0,003	0,0045	0,0023		0,004	0,0074	0,0049	0,0092	0,003	0,0087	0,0037	0,0034
masse gaz	6,32E-03	8,70E-03	8,10E-03		3,21E-03	2,56E-03	3,84E-03	5,62E-03	1,67E-03	2,02E-03	9,85E-03	1,07E-02
fraction volumique												
Méthane	7,78E-03	6,82E-02	6,49E-02		2,80E-02	1,61E-02	5,66E-02	2,13E-02	2,30E-02	2,05E-02	6,83E-02	6,33E-02
Ethylène	9,69E-04	1,04E-02	8,28E-03		0,00E+00	0,00E+00	2,31E-03	7,32E-04	0,00E+00	3,25E-04	1,07E-02	8,83E-03
Ethane	2,00E-03	1,80E-03	1,38E-03		1,83E-04	1,75E-04	5,70E-04	1,98E-04	3,25E-04	1,77E-04	2,02E-03	1,63E-03
Acétylène	2,73E-02	2,96E-02	1,67E-02		0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	2,94E-02	2,64E-02
C_3	2,91E-03	2,68E-03	1,81E-03		0,00E+00	7,37E-06	4,51E-05	2,04E-05	0,00E+00	2,33E-04	3,13E-04	2,34E-03
H_2	3,09E-01	2,94E-01	2,99E-01		4,57E-01	4,69E-01	3,55E-01	4,48E-01	3,43E-01	9,12E-01	2,87E-01	3,20E-01
CO	5,40E-01	4,94E-01	5,09E-01		4,15E-01	4,20E-01	4,73E-01	4,34E-01	5,05E-01	4,48E-02	5,01E-01	4,87E-01
CO_2	1,10E-01	9,91E-02	9,91E-02		1,00E-01	9,46E-02	1,15E-01	9,60E-02	1,28E-01	2,26E-02	1,01E-01	9,06E-02
fraction massique												
Méthane	5,77E-03	5,18E-02	4,95E-02		2,58E-02	1,51E-02	4,56E-02	1,94E-02	1,77E-02	7,41E-02	5,14E-02	4,99E-02
Ethylène	1,26E-03	1,39E-02	1,10E-02		0,00E+00	0,00E+00	3,25E-03	1,16E-03	0,00E+00	2,05E-03	1,41E-02	1,22E-02
Ethane	2,78E-03	2,56E-03	1,97E-03		3,16E-04	3,07E-04	8,61E-04	3,37E-04	4,68E-04	1,20E-03	2,85E-03	2,40E-03
Acétylène	3,29E-02	3,65E-02	2,07E-02		0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	3,59E-02	3,37E-02
C_3	5,78E-03	5,46E-03	3,70E-03		0,00E+00	1,85E-05	9,73E-05	4,98E-05	0,00E+00	2,26E-03	6,32E-04	4,94E-03
H_2	2,87E-02	2,80E-02	2,87E-02		5,30E-02	5,52E-02	3,59E-02	5,12E-02	3,31E-02	4,15E-01	2,71E-02	3,16E-02
CO	6,99E-01	6,55E-01	6,77E-01		6,68E-01	6,86E-01	6,64E-01	6,90E-01	6,79E-01	2,83E-01	6,59E-01	6,70E-01
CO_2	2,24E-01	2,06E-01	2,07E-01		2,53E-01	2,43E-01	2,53E-01	2,39E-01	2,70E-01	2,24E-01	2,09E-01	1,96E-01
tps de flash (ms)	1070	1100	1280	645	997	1600	884	1390	581	1230	1210	1380
bilan	79,0	103,0	78,8		58,6	63,8	93,9	87,7	91,6	69,1	96,1	81,7

produit	cellulose + $NiCl_2$ 1% imp							
n° expérience	11	12	13	14	15	16	17	18
perte de masse (g)	0,0142	0,0219	0,0152	0,0105	0,0066	0,0124	0,0108	0,0164
biomasse réagie	1,57E-02	2,40E-02	1,65E-02	1,14E-02	7,30E-03	1,37E-02	1,16E-02	1,81E-02
biomasse organique réagie	1,55E-02	2,38E-02	1,63E-02	1,13E-02	7,23E-03	1,36E-02	1,15E-02	1,79E-02
masse résidu	0,0015	0,0021	0,0013	0,0009	0,0007	0,0013	0,0008	0,0017
char réél	1,34E-03	1,86E-03	1,14E-03	7,86E-04	6,27E-04	1,16E-03	6,84E-04	1,52E-03
masse liquide	5,00E-03	1,03E-02	6,30E-03	4,30E-03	3,60E-03	5,50E-03	5,10E-03	7,00E-03
masse gaz	4,53E-03	7,46E-03	3,71E-03	3,26E-03	1,94E-03	2,64E-03	3,92E-03	6,52E-03
fraction volumique								
Méthane	2,82E-02	3,12E-02	3,50E-02	3,90E-02	4,32E-02	4,20E-02	3,71E-02	3,22E-02
Ethylène	4,87E-05	2,00E-04	2,51E-04	3,78E-03	2,27E-03	1,47E-03	3,39E-04	8,55E-04
Ethane	5,73E-05	6,34E-05	5,92E-05	3,62E-04	3,53E-04	2,58E-04	1,35E-04	1,61E-04
Acétylène	2,58E-04	2,06E-04	2,50E-04	7,92E-04	5,56E-04	2,14E-04	2,41E-04	2,23E-05
C_3	1,97E-05	3,05E-05	1,74E-05	1,24E-04	4,06E-05	3,05E-05	2,66E-05	1,83E-05
H_2	7,34E-01	5,82E-01	6,18E-01	5,76E-01	5,67E-01	6,72E-01	5,78E-01	6,57E-01
CO	2,03E-01	3,30E-01	2,98E-01	3,26E-01	3,24E-01	2,44E-01	3,28E-01	2,63E-01
CO_2	3,47E-02	5,64E-02	4,82E-02	5,41E-02	6,30E-02	4,08E-02	5,64E-02	4,69E-02
fraction massique								
Méthane	4,94E-02	3,74E-02	4,57E-02	4,65E-02	5,03E-02	6,29E-02	4,42E-02	4,57E-02
Ethylène	1,49E-04	4,19E-04	5,72E-04	7,90E-03	4,62E-03	3,85E-03	7,08E-04	2,12E-03
Ethane	1,88E-04	1,42E-04	1,45E-04	8,10E-04	7,71E-04	7,24E-04	3,01E-04	4,28E-04
Acétylène	7,34E-04	4,00E-04	5,30E-04	1,54E-03	1,05E-03	5,21E-04	4,67E-04	5,14E-05
C_3	9,25E-05	9,79E-05	6,10E-05	3,97E-04	1,27E-04	1,23E-04	8,53E-05	6,96E-05
H_2	1,62E-01	8,75E-02	1,01E-01	8,63E-02	8,30E-02	1,26E-01	8,66E-02	1,17E-01
CO	6,21E-01	6,89E-01	6,79E-01	6,79E-01	6,59E-01	6,38E-01	6,83E-01	6,52E-01
CO_2	1,67E-01	1,85E-01	1,73E-01	1,77E-01	2,01E-01	1,68E-01	1,85E-01	1,83E-01
tps de flash (ms)	1332	2061	1275	979	668	1093	790	1543
bilan	67,1	81,1	65,9	72,0	83,9	65,6	83,5	82,5

produit			cellulose + $NiCl_2$ 1% imp						
n° expérience	1	2	3	5	6	7	8	9	10
perte de masse (g)	0,0003	0,0011	0,0007	0,0029	0,009	0,0045	0,0124	0,0011	0,0079
biomasse réagie	3,00E-04	1,30E-03	9,00E-04	3,20E-03	9,90E-03	4,90E-03	1,38E-02	1,10E-03	9,00E-03
biomasse organique réagie	2,97E-04	1,29E-03	8,91E-04	3,17E-03	9,80E-03	4,85E-03	1,37E-02	1,09E-03	8,91E-03
masse résidu	0	0,0002	0,0002	0,0003	0,0009	0,0004	0,0014	0	0,0011
char réél	0	1,87E-04	1,91E-04	2,68E-04	8,01E-04	3,51E-04	1,26E-03	0,00E+00	1,01E-03
tps de flash (ms)	65	139	126	196	517	313	702	144	414

produit		cellulose + $NiCl_2$ 15% imp											
n° expérience													
perte de masse (g)	0,0039	0,0022	0,0028	0,0038	0,0041	0,0058	0,0049	0,0014	1E-04	0,0011	0,0039	0,0036	0,0047	0,0142
biomasse réagie	5,20E-03	2,80E-03	4,30E-03	6,30E-03	5,60E-03	7,10E-03	6,80E-03	1,40E-03	1,00E-04	2,20E-03	5,80E-03	4,80E-03	6,50E-03	1,42E-02
biomasse organique réagie	4,42E-03	2,38E-03	3,66E-03	5,35E-03	4,76E-03	6,04E-03	5,78E-03	1,19E-03	8,50E-05	1,87E-03	4,93E-03	4,08E-03	5,52E-03	1,21E-02
masse résidu	0,0013	0,0006	0,0015	0,0025	0,0015	0,0013	0,0019	0	0	0,0011	0,0019	0,0012	0,0018	
char réél	5,20E-04	1,80E-04	8,55E-04	1,56E-03	6,60E-04	2,35E-04	8,80E-04	0,00E+00	0,00E+00	7,70E-04	1,03E-03	4,80E-04	8,25E-04	
tps de flash (ms)	455	257	291	317	418	657	651	154	104	155	447	367	493	1266

produit	cellulose + $NiCl_2$ 15% imp										
n° expérience							1	2	3	4	5
perte de masse (g)	0,0068	0,0062	0,0069	0,0032	0,0039	0,0142	0,0097	0,0121	0,006	0,0099	0,0157
biomasse réagie	9,50E-03	8,10E-03	9,40E-03	4,90E-03	5,00E-03	1,42E-02	1,46E-02	1,65E-02	8,80E-03	1,45E-02	2,29E-02
biomasse organique réagie	8,07E-03	6,88E-03	7,99E-03	4,16E-03	4,25E-03	1,21E-02	1,24E-02	1,40E-02	7,48E-03	1,23E-02	1,95E-02
masse résidu	0,0027	0,0019	0,0025	0,0017	0,0011		0,0049	0,0044	0,0028	0,0046	0,0072
char réél	1,28E-03	6,85E-04	1,09E-03	9,65E-04	3,50E-04		2,71E-03	1,93E-03	1,48E-03	2,43E-03	3,76E-03
masse liquide							0,0045	0,0077	0,0018	0,0055	0,0081
masse gaz							3,42E-03	5,13E-03	2,21E-03	4,30E-03	3,92E-03
fraction volumique											
Méthane							7,38E-03	1,31E-02	4,89E-03	4,53E-03	3,14E-03
Ethylène							0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	9,47E-04	0,00E+00
Ethane							2,43E-05	2,65E-05	6,70E-05	3,97E-05	2,74E-05
Acétylène							0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
C_3							0,00E+00	0,00E+00	4,38E-05	2,60E-05	1,31E-05
H_2							3,76E-01	4,29E-01	4,19E-01	4,16E-01	4,78E-01
CO							6,06E-01	5,39E-01	5,59E-01	5,68E-01	5,08E-01
CO_2							1,04E-02	1,87E-02	1,68E-02	1,17E-02	1,05E-02
fraction massique											
Méthane							6,46E-03	1,24E-02	4,53E-03	4,19E-03	3,20E-03
Ethylène							0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,53E-03	0,00E+00
Ethane							4,00E-05	4,69E-05	1,16E-04	6,90E-05	5,24E-05
Acétylène							0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
C_3							0,00E+00	0,00E+00	1,09E-04	6,45E-05	3,60E-05
H_2							4,13E-02	5,09E-02	4,88E-02	4,84E-02	6,13E-02
CO							9,27E-01	8,88E-01	9,04E-01	9,18E-01	9,06E-01
CO_2							2,51E-02	4,83E-02	4,26E-02	2,98E-02	2,94E-02
tps de flash (ms)	763	714	746	353	517	1266	1123	1312	733	994	2107
bilan							81,7	106	66,8	99,0	76,6

produit	cellulose + $ZnCl_2$ 1% imp																
n° expérience	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
perte de masse (g)	0	0,0011	0,0018	0,006	0,0119	0,0045	0,006	0,0003	0,0079	0,0103	0,0058	0,0149	0,0104	0,013	0,0126	0,0142	0,0156
biomasse réagie	0	1,30E-03	2,00E-03	6,30E-03	1,28E-02	4,90E-03	7,40E-03	3,00E-04	9,00E-03	1,14E-02	6,50E-03	1,66E-02	1,13E-02	1,43E-02	1,45E-02	1,60E-02	1,76E-02
biomasse organique réagie	0	1,29E-03	1,98E-03	6,24E-03	1,27E-02	4,85E-03	7,33E-03	2,97E-04	8,91E-03	1,13E-02	6,44E-03	1,64E-02	1,12E-02	1,42E-02	1,44E-02	1,58E-02	1,74E-02
masse résidu	0	0,0002	0,0002	0,0003	0,0009	0,0004	0,0014	0	0,0011	0,0011	0,0007	0,0017	0,0009	0,0013	0,0019	0,0018	0,002
char réél	0	1,87E-04	1,80E-04	2,37E-04	7,72E-04	3,51E-04	1,33E-03	0	1,01E-03	9,86E-04	6,35E-04	1,53E-03	7,87E-04	1,16E-03	1,76E-03	1,64E-03	1,82E-03
masse liquide										0,0023	0,0026	0,0069	0,0054	0,0069	0,0061	0,0075	0,0087
masse gaz										2,72E-03	1,52E-03	3,22E-03	3,69E-03	4,20E-03	1,69E-03	1,31E-03	3,01E-03
fraction volumique																	
Méthane										4,32E-02	2,47E-02	3,59E-02	2,59E-02	4,02E-02	4,59E-02	2,89E-02	2,45E-02
Ethylène										0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	2,68E-04	3,12E-05
Ethane										1,05E-04	1,29E-04	8,44E-05	1,70E-04	1,45E-04	3,66E-05	1,65E-05	2,26E-05
Acétylène										0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
C_3										1,90E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	6,01E-06	0,00E+00	1,21E-05	1,27E-05
H_2										5,30E-01	4,30E-01	5,89E-01	4,13E-01	4,78E-01	6,84E-01	7,99E-01	7,18E-01
CO										3,55E-01	4,49E-01	3,23E-01	4,78E-01	4,19E-01	2,07E-01	1,30E-01	2,00E-01
CO_2										7,21E-02	9,65E-02	5,17E-02	8,28E-02	6,28E-02	6,34E-02	4,15E-02	5,77E-02
fraction massique																	
Méthane										4,66E-02	2,20E-02	4,40E-02	2,27E-02	4,00E-02	6,88E-02	6,15E-02	3,94E-02
Ethylène										0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	9,98E-04	8,76E-05
Ethane										2,11E-04	2,14E-04	1,94E-04	2,79E-04	2,70E-04	1,03E-04	6,55E-05	6,79E-05
Acétylène										0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
C_3										5,50E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,60E-05	0,00E+00	6,88E-05	5,48E-05
H_2										7,18E-02	4,79E-02	9,06E-02	4,55E-02	5,97E-02	1,29E-01	2,13E-01	1,45E-01
CO										6,68E-01	6,95E-01	6,92E-01	7,32E-01	7,29E-01	5,42E-01	4,82E-01	5,61E-01
CO_2										2,13E-01	2,35E-01	1,74E-01	1,99E-01	1,71E-01	2,60E-01	2,42E-01	2,55E-01
tps de flash (ms)	66	104	179	346	718	35	438	71	669	1120	648	1820	960	1440	1510	1820	1500
bilan										48,8	71,0	67,9	87,4	85,4	61,8	62,0	75,1

produit	cellulose + H_2PtCl_6 1% imp									
n° expérience	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
perte de masse (g)	0,0004	0,0011	0,0016	0,0045	0,0044	0,0068	0,0151	0,0058	0,0104	0,0034
biomasse réagie	4,00E-04	1,10E-03	1,90E-03	4,50E-03	5,40E-03	7,60E-03	1,57E-02	6,10E-03	1,09E-02	3,60E-03
biomasse organique réagie	3,96E-04	1,09E-03	1,88E-03	4,45E-03	5,35E-03	7,52E-03	1,55E-02	6,04E-03	1,08E-02	3,56E-03
masse résidu	0	0	0,0003	0	0,001	0,0008	0,0006	0,0003	0,0005	0,0002
char réél	0,00E+00	0,00E+00	2,81E-04	0,00E+00	9,46E-04	7,24E-04	4,43E-04	2,39E-04	3,91E-04	1,64E-04
tps de flash (ms)	62	109	173	325	371	547	964	424	637	208

produit	lignine bouleau												
n° expérience	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	14
perte de masse (g)	0,0082	0,0109	0,0077	0,0096	0,0072	0,0043	0,0037	0,00389	0,00209	0,0009	0,0015	0,0007	0,0002
tps de flash (ms)	503	539	424	460	326	247	130	231	140	79	133	106	79

produit	lignine bouleau													
n° expérience	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28
perte de masse (g)	0,0009	0,0004	0,0017	0,0009	0,0149	0,0153	1,46E-02	1,18E-02	1,35E-02	4,40E-03	1,78E-02	1,70E-02	4,90E-03	6,60E-03
tps de flash (ms)	63	58	125	66	780	982	1123	860	877	395	1218	1063	354	426

produit	lignine bouleau														
n° expérience	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43
perte de masse (g)	3,30E-03	4,70E-03	3,50E-03	3,10E-03	9,80E-03	1,90E-03	2,90E-03	2,70E-03	2,70E-03	4,60E-03	6,10E-03	8,90E-03	1,17E-02	1,50E-03	1,90E-03
masse charbon	9,00E-04	1,20E-03	7,00E-04	1,10E-03	1,40E-03	9,00E-04	4,00E-04	4,00E-04	4,00E-04	1,70E-03	1,60E-03	1,60E-03	1,90E-03	2,00E-04	2,00E-04
tps de flash (ms)	244	364	174	222	749	158	157	156	158	506	626	657	838	158	155

produit	lignine bouleau																	
n° expérience	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61
perte de masse (g)	1,04E-02	1,93E-02	1,33E-02	1,11E-02	1,39E-02	1,41E-02	1,35E-02	1,75E-02	2,06E-02	1,86E-02	2,08E-02	1,95E-02	1,96E-02	2,61E-02	2,47E-02	2,58E-02	2,69E-02	3,16E-02
masse charbon	1,70E-03	5,70E-03	2,90E-03	2,00E-03	2,40E-03	2,20E-03	3,30E-03	2,40E-03	4,00E-03	3,90E-03	5,00E-03	3,60E-03	3,90E-03	6,10E-03	3,60E-03	5,80E-03	4,90E-03	6,00E-03
masse liquide	7,00E-03	1,12E-02	7,40E-03	6,00E-03	8,20E-03	8,30E-03	7,50E-03	1,06E-02	1,21E-02	9,70E-03	1,22E-02	1,07E-02	1,38E-02	1,73E-02	1,47E-02	9,10E-03		1,93E-02
masse gaz	5,04E-03	1,01E-02	5,77E-03	5,34E-03	6,89E-03	5,92E-03	7,40E-03	7,72E-03	1,06E-02	7,52E-03	1,09E-02	1,30E-02	1,08E-02	1,45E-02	1,09E-02	1,91E-02	8,69E-03	1,52E-02
fraction volumique																		
Méthane	0,144738	0,145967	0,154366	0,162199	0,146328	0,156451	0,134215	0,146555	0,135837	0,148797	0,141302	0,128801	0,11696	0,146388	0,149165	0,115459	0,153555	0,135897
Ethylène	0	0	0	0	0,000271	0	0	0	0	0	0	0,00418	0,000486	0	0	0,012001	0	0
Ethane	0,000274	0,000123	0,000259	0,000135	0,000525	0,000238	0,000298	0,000409	0,000235	0,000112	0,000149	0,001032	0,000236	0,000231	0,00012	0,001184	0,000077	0,000223
Acétylène	0	0	0,000007	0	0,000075	0	0,00001	0,000018	0,000015	0	0	0,000404	0,000148	0	0	0,008055	0	0
C_3	0	0	0,000037	0	0,000207	0	0,000113	0,000074	0,000041	0	0	0,000546	0,00012	0,000006	0	0,004595	0	0,000007
H_2	0,210445	0,259067	0,246457	0,218441	0,214316	0,224588	0,266662	0,218663	0,261394	0,277736	0,242836	0,197697	0,362918	0,228792	0,305948	0,24935	0,318691	0,292031
CO	0,417441	0,381476	0,377818	0,38754	0,411391	0,387992	0,397599	0,411806	0,393449	0,353864	0,402819	0,421981	0,346723	0,410329	0,335416	0,436781	0,305724	0,375478
CO_2	0,227102	0,213366	0,221055	0,231685	0,226888	0,23073	0,201102	0,222475	0,20903	0,219491	0,212894	0,245359	0,172409	0,214254	0,209351	0,172575	0,221952	0,196363
fraction massique																		
Méthane	0,095025	0,102094	0,10634	0,108008	0,096541	0,104642	0,094912	0,097446	0,09504	0,106019	0,096845	0,081806	0,094142	0,098952	0,110706	0,080681	0,114934	0,09942
Ethylène	0	0	0	0	0,000313	0	0	0	0	0	0	0,004643	0,000684	0	0	0,014665	0	0
Ethane	0,000337	0,000162	0,000334	0,000169	0,000649	0,000299	0,000396	0,000509	0,000307	0,00015	0,000192	0,001228	0,000357	0,000292	0,000168	0,00155	0,000108	0,000306
Acétylène	0	0	0,000008	0	0,00008	0	0,000012	0,000019	0,000017	0	0	0,000416	0,000193	0	0	0,009135	0	0
C_3	0	0	0,000069	0	0,000367	0	0,000215	0,000133	0,000076	0	0	0,000929	0,000259	0,00001	0	0,008608	0	0,000014
H_2	0,017314	0,022706	0,021275	0,018228	0,017719	0,018824	0,02363	0,018219	0,022918	0,024798	0,020856	0,015735	0,036605	0,01938	0,028454	0,021835	0,029891	0,026772
CO	0,478415	0,465761	0,45434	0,450483	0,473799	0,453004	0,490817	0,477981	0,480545	0,44013	0,481939	0,467858	0,487172	0,484176	0,434553	0,532797	0,399455	0,479512
CO_2	0,408909	0,409277	0,417633	0,423113	0,410532	0,423232	0,390018	0,405692	0,401096	0,428902	0,400168	0,427385	0,380589	0,397189	0,426119	0,330729	0,455611	0,393976
tps de flash (ms)	765	78	818	890	958	999	1200	142	1473	1483	1499	1763	1888	1908	1912	2137	2201	2433
bilan	116	110	99	102	109	101	110	105	110	92	112	122	126	122	103	109	323	109

produit	lignine + KCl 1% imp						
n° expérience	1	2	3	5	6	7	8
perte de masse (g)	0,0006	0,0009	0,0021	0,0029	0,004	0,0039	0,0089
tps de flash (ms)	69	103	150	193	352	280	580

produit	lignine + KCl 1% imp									
n° expérience	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
perte de masse (g)	0,0115	0,0108	0,0075	0,0073	0,0075	0,008	0,0091	0,0109	0,0067	0,0108
masse charbon	0,0039	0,0043	0,0035	0,0023	0,0036	0,0029	0,0037	0,0046	0,0026	0,0047
masse liquide	0,0047	0,0052	0,0037	0,0033	0,0035	0,0038	0,0045	0,0052	0,0037	0,0054
masse gaz	3,25E-3	3,46E-3	2,64E-3	0,00291279	0,00264788	0,0032498	0,00307378	0,00359773	0,00261103	0,00330673
fraction volumique										
Méthane	5,71E-02	7,31E-02	8,10E-02	9,43E-02	6,84E-02	7,93E-02	8,24E-02	6,79E-02	9,42E-02	6,46E-02
Ethylène	3,99E-03	1,42E-03	2,65E-03	5,43E-03	1,71E-04	3,11E-03	4,50E-03	9,76E-04	3,21E-03	2,77E-03
Ethane	2,34E-03	1,64E-03	1,85E-03	2,86E-03	2,91E-04	1,79E-03	2,66E-03	1,14E-03	2,23E-03	1,77E-03
Acétylène	1,05E-03	1,07E-04	5,50E-05	7,02E-04	6,23E-05	3,96E-04	4,90E-04	1,45E-04	3,33E-04	3,41E-04
C_3	1,51E-04	3,33E-05	1,67E-04	1,16E-04	9,90E-06	6,48E-05	1,24E-04	3,26E-05	9,14E-05	9,00E-05
H_2	5,78E-01	5,10E-01	4,76E-01	4,50E-01	5,76E-01	4,58E-01	4,44E-01	5,14E-01	3,79E-01	5,25E-01
CO	2,61E-01	2,89E-01	3,17E-01	3,19E-01	2,47E-01	3,24E-01	3,27E-01	3,16E-01	3,68E-01	2,79E-01
CO_2	9,63E-02	1,24E-01	1,22E-01	1,28E-01	1,08E-01	1,33E-01	1,38E-01	9,96E-02	1,54E-01	1,26E-01
fraction massique										
Méthane	6,61E-02	7,40E-02	7,81E-02	8,77E-02	7,88E-02	7,37E-02	7,47E-02	7,06E-02	7,75E-02	6,64E-02
Ethylène	8,08E-03	2,52E-03	4,48E-03	8,84E-03	3,43E-04	5,06E-03	7,13E-03	1,78E-03	4,62E-03	4,97E-03
Ethane	5,09E-03	3,10E-03	3,35E-03	4,99E-03	6,29E-04	3,12E-03	4,53E-03	2,23E-03	3,44E-03	3,41E-03
Acétylène	1,97E-03	1,76E-04	8,62E-05	1,06E-03	1,16E-04	5,97E-04	7,21E-04	2,45E-04	4,45E-04	5,69E-04
C_3	4,70E-04	9,03E-05	4,33E-04	2,90E-04	3,06E-05	1,61E-04	3,02E-04	9,09E-05	2,02E-04	2,48E-04
H_2	8,41E-02	6,48E-02	5,76E-02	5,25E-02	8,33E-02	5,35E-02	5,05E-02	6,71E-02	3,91E-02	6,78E-02
CO	5,28E-01	5,11E-01	5,34E-01	5,18E-01	4,96E-01	5,26E-01	5,18E-01	5,74E-01	5,28E-01	5,01E-01
CO_2	3,06E-01	3,45E-01	3,22E-01	3,27E-01	3,40E-01	3,38E-01	3,44E-01	2,84E-01	3,47E-01	3,56E-01
tps de flash (ms)	1348	1408	1178	864	1134	917	1122	1381	798	1639
bilan	69,1	80,2	84,5	85,1	81,9	88,1	83,2	80,7	94,2	80,6

produit	lignine + $MgCl_2$ 1% imp									
n° expérience	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
perte de masse (g)	0,0046	0,0052	0,0086	0,0096	0,0047	0,0055	0,0045	0,0162	0,0147	0,0134
masse charbon	0,0022	0,0023	0,0031	0,0035	0,0024	0,0024	0,0024	0,0068	0,0056	0,0049
masse liquide	0,0018	0,0016	0,0035	0,005	0,0018	0,0017	0,0025	0,0049	0,0051	0,0045
masse gaz	0,00279659	0,00290904	0,0050686	0,00423471	0,00190787	0,00287648	0,00184955	0,00866302	0,00620152	0,00718548
fraction volumique										
Méthane	1,00E-01	8,76E-02	6,04E-02	6,92E-02	9,37E-02	3,38E-02	3,56E-02	4,81E-02	5,73E-02	7,91E-02
Ethylène	2,84E-02	2,56E-02	1,77E-02	1,57E-02	2,47E-02	1,08E-02	6,69E-03	1,32E-02	1,40E-02	2,00E-02
Ethane	5,23E-03	4,62E-03	3,33E-03	3,56E-03	6,44E-03	1,97E-03	1,28E-03	2,78E-03	3,04E-03	3,73E-03
Acétylène	2,58E-02	1,22E-02	6,95E-03	6,27E-03	8,99E-03	7,25E-03	6,10E-04	1,84E-02	9,29E-03	1,98E-02
C_3	2,43E-03	2,03E-03	1,31E-03	1,03E-03	2,72E-03	7,99E-04	6,11E-04	1,14E-03	1,17E-03	1,59E-03
H_2	3,64E-01	2,96E-01	4,01E-01	3,42E-01	2,96E-01	3,08E-01	3,69E-01	4,28E-01	4,50E-01	3,63E-01
CO	3,50E-01	4,03E-01	3,83E-01	4,13E-01	3,78E-01	4,83E-01	5,26E-01	3,95E-01	3,73E-01	4,09E-01
CO_2	1,24E-01	1,69E-01	1,26E-01	1,49E-01	1,90E-01	1,55E-01	6,08E-02	9,29E-02	9,31E-02	1,03E-01
fraction massique										
Méthane	8,34E-02	6,39E-02	5,13E-02	5,37E-02	6,75E-02	2,46E-02	3,01E-02	4,34E-02	5,36E-02	6,59E-02
Ethylène	4,13E-02	3,27E-02	2,63E-02	2,13E-02	3,12E-02	1,37E-02	9,88E-03	2,08E-02	2,29E-02	2,91E-02
Ethane	8,13E-03	6,32E-03	5,31E-03	5,18E-03	8,70E-03	2,68E-03	2,03E-03	4,70E-03	5,34E-03	5,83E-03
Acétylène	3,47E-02	1,45E-02	9,58E-03	7,89E-03	1,05E-02	8,56E-03	8,37E-04	2,69E-02	1,41E-02	2,68E-02
C_3	5,40E-03	3,97E-03	2,98E-03	2,14E-03	5,25E-03	1,56E-03	1,39E-03	2,75E-03	2,93E-03	3,54E-03
H_2	3,79E-02	2,71E-02	4,28E-02	3,33E-02	2,68E-02	2,81E-02	3,91E-02	4,85E-02	5,29E-02	3,80E-02
CO	5,07E-01	5,13E-01	5,68E-01	5,60E-01	4,75E-01	6,12E-01	7,76E-01	6,23E-01	6,09E-01	5,95E-01
CO_2	2,82E-01	3,38E-01	2,94E-01	3,17E-01	3,75E-01	3,09E-01	1,41E-01	2,30E-01	2,39E-01	2,36E-01
tps de flash (ms)	760	860	1383	1604	1087	925	1003	2017	2022	1625
bilan	99,9	86,7	99,6	96,2	78,9	83,2	96,6	83,7	76,8	87,2

produit	lignine+ $NiCl_2$ 1% imp														
n° expérience	2	4	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
perte de masse (g)	0,0181	0,0093	0,0072	0,0122	0,0177	0,0125	0,0182	0,0063	0,0058	0,0121	0,013	0,0149	0,0225	0,0098	0,0157
masse charbon	0,0066	0,0027	0,0025	0,0039	0,0052	0,0031	0,0046	0,0023	0,0018	0,0028	0,0038	0,004	0,0055	0,0033	0,0045
masse liquide	0,0103	0,0047	0,0029	0,0059	0,006	0,0066	0,0103	0,0016	0,0015	0,005	0,007	0,0038	0,0089	0,0039	0,0072
masse gaz	7,03E-03	4,94E-03	2,45E-03	5,23E-03	7,34E-03	3,76E-03	5,64E-03	3,93E-3		7,04E-3	4,03E-3	8,53E-3	9,60E-3	5,54E-3	7,71E-03
fraction volumique															
Méthane	5,30E-02	1,12E-01	6,75E-03	8,30E-02	1,04E-01	7,73E-02	6,63E-02	1,65E-01		1,02E-01	1,90E-01	1,69E-01	1,24E-01	1,36E-01	9,42E-02
Ethylène	3,12E-04	2,88E-02	3,99E-05	4,65E-05	1,46E-04	0,00E+00	2,12E-04	3,35E-03		2,21E-03	2,21E-03	3,59E-03	2,51E-03	2,03E-03	3,49E-03
Ethane	4,76E-04	9,34E-03	2,63E-04	4,95E-04	5,45E-04	1,30E-04	5,07E-04	7,99E-03		4,95E-03	8,54E-03	1,10E-02	7,02E-03	5,21E-03	9,38E-03
Acétylène	9,53E-06	5,98E-03	0,00E+00	3,15E-05	2,51E-05	0,00E+00	0,00E+00	7,77E-04		2,98E-03	1,03E-03	1,23E-03	7,56E-04	6,80E-04	8,54E-04
C_3	6,30E-06	1,59E-03	0,00E+00	0,00E+00	1,22E-05	0,00E+00	0,00E+00	4,57E-03		3,39E-03	7,69E-03	5,33E-03	3,57E-03	1,80E-03	3,04E-03
H_2	6,70E-01	4,37E-01	6,54E-01	5,21E-01	4,56E-01	5,56E-01	5,49E-01	3,57E-01		4,83E-01	3,31E-01	2,99E-01	3,82E-01	4,33E-01	3,96E-01
CO	1,89E-01	2,32E-01	2,36E-01	2,71E-01	3,11E-01	2,49E-01	2,76E-01	3,60E-01		3,41E-01	3,59E-01	4,12E-01	3,86E-01	3,45E-01	3,83E-01
CO_2	8,66E-02	1,73E-01	1,03E-01	1,24E-01	1,28E-01	1,17E-01	1,08E-01	1,01E-01		6,07E-02	1,00E-01	9,94E-02	9,32E-02	7,57E-02	1,09E-01
fraction massique															
Méthane	7,50E-02	9,95E-02	8,60E-03	8,62E-02	9,85E-02	8,56E-02	7,26E-02	1,44E-01		1,07E-01	1,62E-01	1,36E-01	1,10E-01	1,34E-01	8,22E-02
Ethylène	7,72E-04	4,47E-02	8,90E-05	8,45E-05	2,41E-04	0,00E+00	4,06E-04	5,10E-03		4,07E-03	3,29E-03	5,05E-03	3,88E-03	3,48E-03	5,32E-03
Ethane	1,26E-03	1,55E-02	6,29E-04	9,64E-04	9,67E-04	2,70E-04	1,04E-03	1,30E-02		9,76E-03	1,36E-02	1,66E-02	1,16E-02	9,57E-03	1,53E-02
Acétylène	2,19E-05	8,61E-03	0,00E+00	5,31E-05	3,86E-05	0,00E+00	0,00E+00	1,10E-03		5,09E-03	1,43E-03	1,60E-03	1,09E-03	1,08E-03	1,21E-03
C_3	2,39E-05	3,78E-03	0,00E+00	0,00E+00	3,11E-05	0,00E+00	0,00E+00	1,07E-02		9,55E-03	1,75E-02	1,15E-02	8,47E-03	4,72E-03	7,11E-03
H_2	1,19E-01	4,86E-02	1,05E-01	6,80E-02	5,42E-02	7,73E-02	7,55E-02	3,91E-02		6,38E-02	3,53E-02	3,02E-02	4,25E-02	5,33E-02	4,34E-02
CO	4,68E-01	3,60E-01	5,26E-01	4,91E-01	5,14E-01	4,81E-01	5,27E-01	5,47E-01		6,25E-01	5,33E-01	5,80E-01	5,96E-01	5,91E-01	5,84E-01
CO_2	3,36E-01	4,20E-01	3,61E-01	3,53E-01	3,32E-01	3,55E-01	3,24E-01	2,40E-01		1,75E-01	2,34E-01	2,20E-01	2,26E-01	2,04E-01	2,61E-01
tps de flash (ms)	2131	964	898	1284	1882	1269	1795	734	705	1141	1688	1147	2075	1267	1409
bilan	95,7	103,6	74,3	91,2	75,3	82,8	87,5	87,8		99,4	84,8	82,7	82,2	96,3	94,9

produit	lignine+ $NiCl_2$ 1% imp										
n° expérience	2	3	4	5	7	8	9	10	11	12	13
perte de masse (g)	0,0013	0,0012	0,0013	0,0017	0,0024	0,0046	0,0052	0,0083	0,0079	0,0073	0,0144
tps de flash (ms)	77	74	108	203	271	279	380	640	577	514	1174

produit	lignine + $ZnCl_2$ 1% imp												
n° expérience	1	2	3	4	5	7	8	9	10	11	12	13	14
perte de masse (g)	0,0006	0,0016	0,0018	0,0027	0,0049	0,0044	0,0057	0,0109	0,0064	0,0064	0,0148	0,0145	0,0108
masse charbon								0,0034	0,0018	0,0023	0,0054	0,0051	0,0043
masse liquide								0,0052	0,0027	0,0036	0,0089	0,0072	0,0068
masse gaz								4,18E-03	2,69E-03	2,31E-03	5,25E-03	5,35E-03	3,63E-03
fraction volumique													
Méthane								0,06214919	0,076202902	0,06596342	0,05609335	0,04839698	0,0750082
Ethylène								4,8228E-05	0,000186487	0,00020056	5,9144E-05	9,3523E-05	0,00013481
Ethane								0,00028685	0,00057291	0,00056199	0,00033011	0,00060968	0,00061774
Acétylène								0	7,61114E-06	6,9897E-06	0	0	0
C_3								0	0	0	0	2,2654E-06	0
H_2								0,59566691	0,549703458	0,57007883	0,64233832	0,5907214	0,55394096
CO								0,22140001	0,242761036	0,22884444	0,20005867	0,23804715	0,24301402
CO_2								0,12044882	0,130565596	0,13434377	0,10112041	0,122129	0,12728427
fraction massique													
Méthane								0,0727334	8,21E-02	0,07272842	0,07340998	0,05534445	0,08158795
Ethylène								9,8707E-05	3,51E-04	0,00038673	0,00013537	0,00018704	0,00025644
Ethane								0,00062924	1,16E-03	0,00116144	0,00080978	0,00130685	0,00125948
Acétylène								0	1,33E-05	1,251E-05	0	0	0
C_3								0	0,00E+00	0	0	6,9457E-06	0
H_2								0,08754092	7,43E-02	0,07893056	0,10556424	0,08482966	0,07566413
CO								0,45235961	4,56E-01	0,44050331	0,4570976	0,47525488	0,46148377
CO_2								0,38663813	3,86E-01	0,40627703	0,36298304	0,38307018	0,37974823
tps de flash (ms)	65	132	159	257	341	504	643	1286	660	932	1807	1529	1428
bilan								86,1	84,2	92,4	95,6	86,6	96,6

produit	xylane + KCl 1% imp							
n° expérience	1	2	3	4	5	6	7	8
perte de masse (g)	0,0064	0,0077	0,0033	0,0052	0,005	0,0055	0,0061	0,0047
masse charbon	0,0012	0,0016	0,0005	0,0006	0,0007	0,001	0,0012	0,0009
masse liquide	0,0033	0,0037	0,0017	0,0024	0,0026	0,0029	0,0027	0,002
masse gaz	1,83E-03	2,49E-03	9,68E-04	1,89E-03	1,51E-03	1,90E-03	2,53E-03	1,91E-03
fraction volumique								
Méthane	2,02E-02	1,90E-02	2,21E-02	2,59E-02	3,16E-02	1,84E-02	5,46E-03	1,47E-02
Ethylène	1,91E-04	1,54E-04	1,23E-03	3,65E-03	1,74E-04	8,70E-04	1,36E-04	1,29E-04
Ethane	1,17E-04	4,49E-05	2,67E-04	4,60E-04	1,84E-05	1,31E-04	4,21E-05	5,19E-05
Acétylène	2,03E-05	1,70E-04	2,45E-04	6,41E-04	1,80E-05	5,60E-05	6,44E-06	2,18E-05
C_3	2,10E-05	2,45E-05	4,20E-05	1,86E-04	1,60E-05	2,57E-05	5,40E-06	1,07E-05
H_2	7,05E-01	7,08E-01	6,86E-01	6,39E-01	6,58E-01	6,59E-01	7,48E-01	7,82E-01
CO	2,43E-01	2,34E-01	2,54E-01	2,88E-01	2,73E-01	2,75E-01	2,17E-01	1,77E-01
CO_2	3,14E-02	3,85E-02	3,65E-02	4,23E-02	3,70E-02	4,64E-02	2,93E-02	2,67E-02
fraction massique								
Méthane	3,25E-02	3,05E-02	3,37E-02	3,53E-02	4,56E-02	2,59E-02	9,76E-03	2,97E-02
Ethylène	5,38E-04	4,34E-04	3,29E-03	8,70E-03	4,38E-04	2,14E-03	4,24E-04	4,54E-04
Ethane	3,52E-04	1,35E-04	7,65E-04	1,18E-03	4,97E-05	3,44E-04	1,41E-04	1,97E-04
Acétylène	5,30E-05	4,43E-04	6,08E-04	1,42E-03	4,21E-05	1,28E-04	1,87E-05	7,13E-05
C_3	9,09E-05	1,05E-04	1,72E-04	6,78E-04	6,19E-05	9,68E-05	2,59E-05	5,77E-05
H_2	1,43E-01	1,43E-01	1,31E-01	1,09E-01	1,19E-01	1,16E-01	1,68E-01	1,98E-01
CO	6,85E-01	6,56E-01	6,77E-01	6,85E-01	6,88E-01	6,76E-01	6,78E-01	6,24E-01
CO_2	1,39E-01	1,69E-01	1,53E-01	1,58E-01	1,46E-01	1,79E-01	1,44E-01	1,48E-01
tps de flash (ms)	1477	1724	576	772	1049	1427	1433	1044
bilan	80,1	80,4	80,8	82,5	82,2	87,3	85,7	83,2

produit	xylane +$MgCl_2$ 1% imp											
n° expérience	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
perte de masse (g)	0,0045	0,006	0,0108	0,0079	0,0062	0,0058	0,0099	0,005	0,0031	0,009	0,0023	0,007
masse charbon	0,0003	0,0008	0,0015	0,0012	0,0009	0,0009	0,0016	0,0008	0,0005	0,0012	0,0002	0,0011
masse liquide	0,0012	0,0023	0,0032	0,0024	0,002	0,0015	0,0033	0,0018	0,0016	0,0033	0,0015	0,0029
masse gaz	3,07E-03	2,24E-03	2,47E-03	3,97E-03	3,06E-03	1,49E-03	1,24E-03	1,86E-03	1,12E-03	2,00E-03	4,06E-04	1,70E-03
fraction volumique												
Méthane	2,23E-02	2,65E-02	2,39E-02	1,94E-02	2,31E-02	1,55E-03	9,94E-03	1,38E-02	2,69E-02	1,53E-02	3,80E-02	1,33E-02
Ethylène	5,78E-03	7,31E-03	8,76E-03	5,52E-03	6,54E-03	3,04E-04	6,59E-04	1,28E-04	1,36E-03	6,98E-04	8,43E-04	7,10E-04
Ethane	6,92E-04	8,77E-04	1,06E-03	6,74E-04	8,30E-04	1,48E-04	4,50E-04	5,04E-04	8,76E-04	4,99E-05	5,04E-04	5,07E-04
Acétylène	1,68E-03	2,31E-03	3,11E-03	2,19E-03	1,50E-03	1,53E-05	5,80E-05	5,09E-05	6,05E-04	5,59E-05	1,36E-04	3,69E-04
C_3	2,51E-04	3,74E-04	6,30E-04	3,28E-04	3,41E-04	7,80E-06	3,04E-05	3,24E-05	6,06E-05	3,22E-05	7,63E-05	3,06E-05
H_2	5,57E-01	6,29E-01	5,24E-01	5,23E-01	5,21E-01	7,36E-01	8,06E-01	6,23E-01	6,57E-01	6,37E-01	6,42E-01	6,95E-01
CO	3,74E-01	3,11E-01	4,05E-01	4,17E-01	4,12E-01	2,36E-01	1,69E-01	3,10E-01	2,77E-01	3,06E-01	2,78E-01	2,50E-01
CO_2	3,83E-02	2,24E-02	3,40E-02	3,23E-02	3,46E-02	2,68E-02	1,44E-02	5,20E-02	3,55E-02	4,14E-02	4,08E-02	4,01E-02
fraction massique												
Méthane	2,58E-02	3,63E-02	2,61E-02	2,12E-02	2,51E-02	2,68E-03	2,22E-02	1,78E-02	3,87E-02	2,06E-02	5,29E-02	2,04E-02
Ethylène	1,17E-02	1,75E-02	1,68E-02	1,05E-02	1,25E-02	9,17E-04	2,57E-03	2,87E-04	3,42E-03	1,64E-03	2,05E-03	1,91E-03
Ethane	1,50E-03	2,25E-03	2,18E-03	1,38E-03	1,69E-03	4,79E-04	1,88E-03	1,21E-03	2,36E-03	1,26E-04	1,32E-03	1,46E-03
Acétylène	3,15E-03	5,14E-03	5,53E-03	3,88E-03	2,65E-03	4,29E-05	2,10E-04	1,06E-04	1,41E-03	1,22E-04	3,07E-04	9,22E-04
C_3	7,79E-04	1,38E-03	1,85E-03	9,61E-04	9,95E-04	3,61E-05	1,82E-04	1,12E-04	2,33E-04	1,16E-04	2,85E-04	1,26E-04
H_2	8,09E-02	1,08E-01	7,20E-02	7,16E-02	7,13E-02	1,59E-01	2,26E-01	1,01E-01	1,19E-01	1,07E-01	1,12E-01	1,34E-01
CO	7,55E-01	7,45E-01	7,74E-01	7,94E-01	7,83E-01	7,09E-01	6,59E-01	6,97E-01	6,95E-01	7,17E-01	6,75E-01	6,72E-01
CO_2	1,21E-01	8,42E-02	1,02E-01	9,68E-02	1,03E-01	1,27E-01	8,85E-02	1,83E-01	1,40E-01	1,53E-01	1,56E-01	1,69E-01
tps de flash (ms)	771	1113	2074	1354	1191	1149	1844	1122	659	1580	503	1399
bilan	94,8	75,7	52,4	80,6	81,5	51,5	45,8	73,1	87,6	58,9	82,8	65,7

produit	xylane + $NiCl_2$ 1% imp							
n° expérience	1	2	3	4	5	6	7	8
perte de masse (g)	0,006	0,0059	0,0085	0,0062	0,0038	0,009	0,0048	0,0045
masse de charbon	0,0007	0,0003	0,0013	0,0009	0,0003	0,0014	0,0005	0,0005
masse liquide	0,0021	0,0018	0,0028	0,0025	0,0012	0,0033	0,0016	0,0017
masse gaz	2,24E-03	4,03E-03	2,62E-03	3,65E-03	2,58E-03	3,80E-03	3,03E-03	3,09E-03
fraction volumique								
Méthane	4,47E-02	3,19E-02	1,72E-02	2,22E-02	3,88E-02	1,73E-02	2,23E-02	3,09E-02
Ethylène	7,76E-04	5,70E-04	2,23E-04	1,72E-04	5,97E-04	1,34E-04	1,40E-04	4,76E-04
Ethane	4,57E-04	2,63E-04	1,49E-04	1,32E-04	2,34E-04	9,24E-05	1,02E-04	1,85E-04
Acétylène	0,00E+00	9,59E-06	1,72E-05	2,38E-05	5,40E-05	2,24E-05	3,42E-05	4,19E-05
C_3	1,64E-05	9,18E-06	9,25E-06	5,97E-06	1,72E-05	6,17E-06	1,13E-05	1,26E-05
H_2	5,05E-01	5,30E-01	6,50E-01	5,42E-01	4,78E-01	5,83E-01	5,19E-01	5,11E-01
CO	4,19E-01	3,93E-01	3,06E-01	4,07E-01	4,26E-01	3,76E-01	4,24E-01	4,18E-01
CO_2	3,03E-02	4,39E-02	2,65E-02	2,89E-02	5,62E-02	2,42E-02	3,51E-02	4,02E-02
fraction massique								
Méthane	2,95E-02	3,51E-02	2,44E-02	2,52E-02	3,88E-02	2,12E-02	2,41E-02	3,30E-02
Ethylène	8,95E-04	1,10E-03	5,52E-04	3,42E-04	1,05E-03	2,89E-04	2,65E-04	8,90E-04
Ethane	5,65E-04	5,44E-04	3,95E-04	2,81E-04	4,39E-04	2,13E-04	2,06E-04	3,70E-04
Acétylène	0,00E+00	1,72E-05	3,95E-05	4,38E-05	8,78E-05	4,47E-05	6,01E-05	7,27E-05
C_3	2,90E-05	2,71E-05	3,51E-05	1,82E-05	4,62E-05	2,03E-05	3,27E-05	3,62E-05
H_2	1,37E-02	7,33E-02	1,16E-01	7,73E-02	6,00E-02	9,00E-02	7,05E-02	6,85E-02
CO	8,28E-01	7,57E-01	7,56E-01	8,07E-01	7,45E-01	8,06E-01	8,01E-01	7,79E-01
CO_2	1,27E-01	1,33E-01	1,03E-01	9,00E-02	1,54E-01	8,17E-02	1,04E-01	1,18E-01
tps de flash (ms)	1407	942	1571	1106	498	1834	910	758
bilan	72,3	98,8	63,7	99,2	99,5	78,8	96,4	106,5

produit	xylane + $ZnCl_2$ 1% imp					
n° expérience	1	2	3	4	5	6
perte de masse (g)	0,0066	0,0054	0,0085	0,0097	0,0056	0,0045
masse charbon	0,0008	0,0004	0,0012	0,0014	0,0008	0,0006
masse liquide	0,0033	0,0017	0,0041	0,0057	0,003	0,0023
masse gaz	2,59E-03	2,13E-03	2,84E-03	2,97E-03	1,82E-03	1,63E-03
fraction volumique						
Méthane	1,21E-02	2,04E-02	1,39E-02	9,59E-03	1,32E-02	1,41E-02
Ethylène	3,77E-04	2,59E-04	7,94E-04	7,59E-05	1,69E-03	1,85E-03
Ethane	1,00E-04	1,36E-04	2,10E-04	6,32E-05	5,22E-04	5,21E-04
Acétylène	2,04E-04	1,76E-04	1,79E-04	2,26E-04	4,08E-04	4,17E-04
C_3	4,66E-05	3,58E-05	5,52E-05	1,86E-05	1,25E-04	1,24E-04
H_2	7,44E-01	6,76E-01	7,97E-01	7,87E-01	7,33E-01	7,32E-01
CO	2,21E-01	2,72E-01	1,69E-01	1,80E-01	2,30E-01	2,30E-01
CO_2	2,24E-02	3,17E-02	1,97E-02	2,31E-02	2,15E-02	2,15E-02
fraction massique						
Méthane	2,18E-02	3,05E-02	2,99E-02	1,97E-02	2,32E-02	2,46E-02
Ethylène	1,19E-03	6,79E-04	2,99E-03	2,72E-04	5,16E-03	5,65E-03
Ethane	3,39E-04	3,83E-04	8,49E-04	2,43E-04	1,71E-03	1,71E-03
Acétylène	5,97E-04	4,27E-04	6,26E-04	7,54E-04	1,16E-03	1,19E-03
C_3	2,26E-04	1,44E-04	3,19E-04	1,03E-04	5,85E-04	5,84E-04
H_2	1,69E-01	1,27E-01	2,16E-01	2,03E-01	1,61E-01	1,61E-01
CO	6,96E-01	7,10E-01	6,34E-01	6,46E-01	7,04E-01	7,02E-01
CO_2	1,11E-01	1,30E-01	1,16E-01	1,30E-01	1,03E-01	1,03E-01
tps de flash (ms)	1488	965	1627	1942	1149	1057
bilan	89,2	70,9	81,6	89,3	85,9	87,2

produit	bouleau reconstitué																	
perte de masse (g)	2,90E-03	3,40E-03	4,20E-03	4,50E-03	9,70E-03	1,12E-02	8,50E-03	8,20E-03	1,57E-02	1,07E-02	1,42E-02	1,84E-02	1,77E-02	2,09E-02	1,22E-02	1,41E-02	2,06E-02	1,47E-02
masse charbon	2,00E-04	2,00E-04	4,00E-04	3,00E-04	7,00E-04	7,00E-04	9,00E-04	7,00E-04	1,20E-03	7,00E-04	2,10E-03	1,90E-03	2,40E-03	1,30E-03	1,50E-03	2,40E-03	2,70E-03	2,70E-03
masse liquide	1,20E-03	7,00E-04	1,50E-03	1,00E-03	4,70E-03	5,00E-03	2,50E-03	3,50E-03	7,50E-03	3,50E-03	1,70E-03	7,20E-03	7,00E-03	9,60E-03	5,00E-03	4,00E-03	1,06E-02	7,10E-03
masse de gaz	9,05E-04	1,51E-03	1,99E-03	2,53E-03	3,76E-03	4,57E-03	3,70E-03	2,75E-03	4,93E-03	5,54E-03	8,64E-03	9,97E-03	1,52E-02	8,41E-03	7,52E-03	8,77E-03	1,09E-02	6,97E-03
fraction volumique																		
Méthane	9,82E-02	8,93E-02	9,11E-02	8,24E-02	9,88E-02	9,90E-02	6,50E-02	7,87E-02	9,39E-02	1,02E-01	8,07E-02	8,33E-02	5,74E-02	8,23E-02	6,82E-02	7,01E-02	6,64E-02	8,54E-02
Ethylène	0,00E+00	0,00E+00	5,38E-03	1,35E-02	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	3,13E-03	0,00E+00	1,32E-02	5,36E-03	5,78E-03	0,00E+00	9,42E-03	2,61E-03	4,82E-03	0,00E+00	0,00E+00
Ethane	3,21E-04	1,31E-04	4,88E-04	6,04E-04	1,46E-04	2,02E-04	4,90E-05	4,16E-04	2,52E-04	6,90E-04	3,38E-04	4,15E-04	6,30E-05	5,27E-04	2,44E-04	2,28E-04	5,90E-05	4,90E-05
Acétylène	8,30E-05	6,00E-06	8,08E-04	5,95E-03	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	2,15E-04	5,00E-06	2,76E-03	5,18E-04	5,40E-04	0,00E+00	1,22E-03	1,16E-04	6,62E-04	5,00E-06	1,00E-06
C_3	1,52E-04	0,00E+00	7,30E-04	6,64E-03	4,00E-06	7,00E-06	5,00E-06	3,47E-04	2,10E-05	3,50E-03	4,34E-04	4,68E-04	2,00E-06	1,46E-03	9,90E-05	3,74E-04	8,00E-06	4,00E-06
H_2	3,44E-01	3,11E-01	2,84E-01	3,26E-01	2,64E-01	2,71E-01	2,89E-01	3,23E-01	2,91E-01	2,97E-01	3,52E-01	3,61E-01	3,23E-01	3,29E-01	3,82E-01	3,90E-01	4,36E-01	4,45E-01
CO	4,18E-01	4,66E-01	4,98E-01	4,55E-01	4,87E-01	4,91E-01	4,94E-01	4,91E-01	4,85E-01	4,69E-01	4,57E-01	4,47E-01	5,20E-01	4,71E-01	4,47E-01	4,39E-01	4,02E-01	3,49E-01
CO_2	1,40E-01	1,33E-01	1,20E-01	1,09E-01	1,50E-01	1,39E-01	1,53E-01	1,03E-01	1,30E-01	1,12E-01	1,04E-01	1,02E-01	9,94E-02	1,05E-01	9,93E-02	9,53E-02	9,60E-02	1,20E-01
fraction massique																		
Méthane	7,83E-02	6,83E-02	6,81E-02	6,47E-02	7,08E-02	7,21E-02	4,71E-02	6,22E-02	7,04E-02	7,80E-02	6,62E-02	6,94E-02	4,49E-02	6,55E-02	5,81E-02	6,05E-02	6,12E-02	7,90E-02
Ethylène	0,00E+00	0,00E+00	7,04E-03	1,86E-02	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	4,33E-03	0,00E+00	1,78E-02	7,68E-03	8,42E-03	0,00E+00	1,31E-02	3,88E-03	7,28E-03	0,00E+00	0,00E+00
Ethane	4,80E-04	1,88E-04	6,85E-04	8,90E-04	1,97E-04	2,77E-04	6,70E-05	6,16E-04	3,54E-04	9,93E-04	5,19E-04	6,48E-04	9,30E-05	7,85E-04	3,89E-04	3,69E-04	1,02E-04	8,40E-05
Acétylène	1,07E-04	7,00E-06	9,81E-04	7,59E-03	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	2,76E-04	6,00E-06	3,44E-03	6,89E-04	7,30E-04	0,00E+00	1,58E-03	1,60E-04	9,28E-04	7,00E-06	2,00E-06
C_3	3,26E-04	0,00E+00	1,46E-03	1,40E-02	9,00E-06	1,30E-05	9,00E-06	7,35E-04	4,30E-05	7,20E-03	9,54E-04	1,05E-03	4,00E-06	3,12E-03	2,25E-04	8,66E-04	2,10E-05	9,00E-06
H_2	3,44E-02	2,98E-02	2,66E-02	3,21E-02	2,37E-02	2,47E-02	2,62E-02	3,20E-02	2,73E-02	2,85E-02	3,62E-02	3,77E-02	3,17E-02	3,28E-02	4,08E-02	4,22E-02	5,03E-02	5,15E-02
CO	5,81E-01	6,22E-01	6,49E-01	6,24E-01	6,10E-01	6,25E-01	6,24E-01	6,78E-01	6,34E-01	6,29E-01	6,54E-01	6,50E-01	7,10E-01	6,54E-01	6,65E-01	6,62E-01	6,46E-01	5,64E-01
CO_2	3,05E-01	2,79E-01	2,46E-01	2,35E-01	2,96E-01	2,78E-01	3,03E-01	2,22E-01	2,68E-01	2,35E-01	2,34E-01	2,32E-01	2,13E-01	2,29E-01	2,32E-01	2,26E-01	2,42E-01	3,05E-01
tps de flash (ms)	313	425	485	514	891	966	1056	1072	1105	1125	1625	1769	1865	1932	1934	1972	2390	2716
bilan	72,6	64,9	83,2	78,3	87,2	85,4	72,9	76,3	79,2	84,4	72,8	93,3	125,5	86,2	102,6	90,5	104,3	95,7

produit	bouleau reconstitué											
perte de masse (g)	1,37E-02	7,90E-03	3,00E-02	1,66E-02	5,00E-04	1,00E-03	6,60E-03	5,30E-03	7,40E-03	4,00E-03	4,10E-03	4,50E-03	5,30E-03
masse charbon	2,80E-03	1,30E-03	1,20E-03	7,00E-04	2,00E-04	3,00E-04	1,40E-03	4,00E-04	8,00E-04	1,50E-03	1,00E-03	7,00E-04	2,00E-04
tps de flash (ms)	1952	1017	2337	1187	111	107	719	644	562	382	483	355	406

produit	bouleau reconstitué					
perte de masse (g)	5,00E-04	3,00E-04	1,10E-03	1,00E-03	1,50E-03	5,00E-04
masse charbon	0,00E+00	0,00E+00	2,00E-04	2,00E-04	4,00E-04	0,00E+00
tps de flash (ms)	126	84	133	138	203	63

produit	meth1-mel + KCl 1% imp						
n° expérience	1	2	3	4	5	6	7
perte de masse (g)	0,0067	0,0039	0,0071	0,0103	0,0052	0,0072	0,0078
masse charbon	0,0014	0,0008	0,0019	0,0023	0,0012	0,0015	0,0018
masse liquide	0,0028	0,002	0,0038	0,0046	0,0019	0,0028	0,0032
masse de gaz	2,63E-03	1,61E-03	2,41E-03	3,72E-03	1,91E-03	2,27E-03	3,34E-03
fraction volumique							
Méthane	3,33E-02	3,31E-02	2,71E-02	2,16E-02	3,17E-02	3,66E-02	2,43E-02
Ethylène	4,90E-04	1,53E-03	1,14E-03	1,10E-03	3,49E-03	6,17E-04	5,65E-04
Ethane	3,31E-04	5,73E-04	4,33E-04	3,69E-04	9,58E-04	2,53E-04	2,94E-04
Acétylène	1,02E-05	4,44E-05	1,65E-05	1,56E-04	2,21E-04	2,96E-05	3,23E-05
C_3	1,09E-05	4,10E-05	2,57E-05	3,50E-05	1,48E-04	1,13E-05	2,57E-05
H_2	6,94E-01	5,95E-01	6,65E-01	7,19E-01	6,46E-01	6,77E-01	7,04E-01
CO	2,29E-01	3,06E-01	2,52E-01	2,21E-01	2,65E-01	2,43E-01	2,30E-01
CO_2	4,33E-02	6,44E-02	5,50E-02	3,63E-02	5,21E-02	4,24E-02	4,11E-02
fraction massique							
Méthane	5,20E-02	4,03E-02	3,86E-02	3,60E-02	4,36E-02	5,51E-02	3,86E-02
Ethylène	1,34E-03	3,26E-03	2,83E-03	3,20E-03	8,38E-03	1,63E-03	1,57E-03
Ethane	9,69E-04	1,31E-03	1,15E-03	1,15E-03	2,47E-03	7,15E-04	8,77E-04
Acétylène	2,58E-05	8,77E-05	3,82E-05	4,23E-04	4,94E-04	7,24E-05	8,35E-05
C_3	4,56E-05	1,34E-04	9,79E-05	1,56E-04	5,45E-04	4,56E-05	1,10E-04
H_2	1,36E-01	9,08E-02	1,19E-01	1,50E-01	1,11E-01	1,28E-01	1,41E-01
CO	6,24E-01	6,49E-01	6,24E-01	6,43E-01	6,37E-01	6,39E-01	6,39E-01
CO_2	1,85E-01	2,15E-01	2,14E-01	1,66E-01	1,96E-01	1,75E-01	1,80E-01
tps de flash (ms)	1275	713	1473	1976	972	1041	1409
bilan	81,0	92,5	87,5	80,8	73,2	70,5	83,9

produit	meth1-mel + $MgCl_2$ 1% imp									
n° expérience	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
perte de masse (g)	0,0092	0,0115	0,0102	0,0061	0,0073	0,0085	0,0144	0,0089	0,0085	0,008
masse charbon	0,0013	0,0019	0,0015	0,0011	0,0011	0,0018	0,0025	0,0013	0,0009	0,0013
masse liquide	0,0021	0,0038	0,0034	0,0014	0,0017	0,0026	0,0053	0,0022	0,0022	0,0015
masse de gaz	7,38E-03	4,88E-03	4,34E-03	5,21E-03	5,29E-03	3,46E-03	7,30E-03	5,04E-03	6,55E-03	6,39E-03
fraction volumique										
Méthane	4,29E-02	3,60E-02	5,26E-02	4,42E-02	3,91E-02	4,90E-02	3,58E-02	4,88E-02	5,40E-02	4,47E-02
Ethylène	1,76E-02	1,22E-02	1,82E-02	2,16E-02	1,44E-02	1,09E-02	1,61E-02	2,55E-02	3,19E-02	1,89E-02
Ethane	1,75E-03	1,67E-03	2,01E-03	2,04E-03	1,66E-03	1,23E-03	1,81E-03	3,19E-03	3,44E-03	1,61E-03
Acétylène	3,03E-03	1,56E-03	2,90E-03	3,34E-03	1,78E-03	6,90E-04	2,80E-03	3,19E-03	4,52E-03	4,09E-03
C_3	7,91E-04	6,10E-04	8,13E-04	8,59E-04	5,19E-04	2,61E-04	8,56E-04	1,31E-03	1,86E-03	7,57E-04
H_2	3,70E-01	5,05E-01	5,19E-01	4,24E-01	4,58E-01	4,37E-01	4,57E-01	3,93E-01	3,72E-01	4,15E-01
CO	5,03E-01	3,93E-01	3,46E-01	4,41E-01	4,28E-01	4,35E-01	4,36E-01	4,57E-01	4,54E-01	4,54E-01
CO_2	6,12E-02	4,99E-02	5,93E-02	6,29E-02	5,69E-02	6,59E-02	4,96E-02	6,84E-02	7,80E-02	6,07E-02
fraction massique										
Méthane	3,64E-02	3,79E-02	5,68E-02	4,06E-02	3,79E-02	4,59E-02	3,48E-02	4,27E-02	4,57E-02	4,05E-02
Ethylène	2,62E-02	2,24E-02	3,44E-02	3,47E-02	2,43E-02	1,79E-02	2,73E-02	3,90E-02	4,72E-02	3,00E-02
Ethane	2,80E-03	3,29E-03	4,07E-03	3,51E-03	3,01E-03	2,16E-03	3,29E-03	5,23E-03	5,45E-03	2,73E-03
Acétylène	4,19E-03	2,67E-03	5,09E-03	4,97E-03	2,79E-03	1,05E-03	4,42E-03	4,53E-03	6,21E-03	6,03E-03
C_3	1,80E-03	1,72E-03	2,35E-03	2,12E-03	1,35E-03	6,55E-04	2,23E-03	3,07E-03	4,22E-03	1,84E-03
H_2	3,95E-02	6,66E-02	7,03E-02	4,89E-02	5,57E-02	5,14E-02	5,57E-02	4,31E-02	3,95E-02	4,73E-02
CO	7,46E-01	7,22E-01	6,51E-01	7,07E-01	7,24E-01	7,12E-01	7,40E-01	6,98E-01	6,71E-01	7,20E-01
CO_2	1,43E-01	1,44E-01	1,76E-01	1,58E-01	1,51E-01	1,69E-01	1,32E-01	1,64E-01	1,81E-01	1,51E-01
tps de flash (ms)	1185	1823	1563	676	1030	1061	1748	971	804	997
bilan	103,0	75,5	75,9	108,3	95,7	71,3	87,5	81,4	103,0	98,6

produit	meth1-mel + $NiCl_2$ 1% imp									
n° expérience	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
perte de masse (g)	0,0078	0,0117	0,0085	0,0133	0,0055	0,0092	0,0131	0,017	0,006	0,0128
masse charbon	0,0014	0,0015	0,0015	0,0018	0,0006	0,0012	0,0017	0,0023	0,0008	0,0024
masse liquide	0,0016	0,0035	0,0019	0,0038	0,001	0,0016	0,0043	0,0052	0,0018	0,0042
masse de gaz	4,39E-03	7,96E-03	5,43E-03	9,04E-03	4,66E-03	4,64E-03	8,66E-03	1,12E-02	4,43E-03	8,55E-03
fraction volumique										
Méthane	3,47E-03	4,17E-02	3,85E-02	3,48E-02	4,55E-02	3,96E-03	3,78E-02	3,88E-02	3,67E-03	3,76E-02
Ethylène	1,17E-03	1,52E-02	1,07E-02	6,48E-03	1,57E-02	1,21E-03	1,10E-02	1,47E-02	1,22E-03	1,38E-02
Ethane	2,52E-03	2,64E-03	2,19E-03	1,22E-03	2,79E-03	2,40E-03	1,62E-03	1,89E-03	2,43E-03	1,67E-03
Acétylène	3,07E-04	5,59E-04	2,10E-04	1,74E-04	4,64E-04	2,78E-04	3,80E-04	6,08E-04	2,73E-04	3,92E-03
C_3	3,52E-04	4,80E-04	2,70E-04	1,10E-04	3,34E-04	4,33E-04	2,07E-04	3,44E-04	3,42E-04	2,25E-04
H_2	4,13E-01	4,22E-01	4,16E-01	4,45E-01	3,97E-01	4,21E-01	4,79E-01	4,63E-01	3,90E-01	4,99E-01
CO	5,23E-01	4,60E-01	4,71E-01	4,63E-01	4,68E-01	5,16E-01	4,17E-01	4,23E-01	5,31E-01	3,85E-01
CO_2	5,64E-02	5,76E-02	6,08E-02	4,99E-02	7,10E-02	5,41E-02	5,27E-02	5,72E-02	7,19E-02	5,82E-02
fraction massique										
Méthane	3,07E-03	3,82E-02	3,49E-02	3,32E-02	3,99E-02	3,55E-03	3,80E-02	3,79E-02	3,10E-03	3,89E-02
Ethylène	1,82E-03	2,44E-02	1,69E-02	1,08E-02	2,41E-02	1,89E-03	1,93E-02	2,52E-02	1,80E-03	2,49E-02
Ethane	4,17E-03	4,53E-03	3,72E-03	2,18E-03	4,58E-03	4,03E-03	3,05E-03	3,47E-03	3,85E-03	3,23E-03
Acétylène	4,41E-04	8,33E-04	3,09E-04	2,70E-04	6,61E-04	4,05E-04	6,20E-04	9,64E-04	3,74E-04	6,58E-03
C_3	8,36E-04	1,18E-03	6,55E-04	2,82E-04	7,86E-04	1,04E-03	5,58E-04	9,02E-04	7,75E-04	6,24E-04
H_2	4,59E-02	4,86E-02	4,73E-02	5,32E-02	4,37E-02	4,75E-02	6,05E-02	5,67E-02	4,13E-02	6,49E-02
CO	8,07E-01	7,37E-01	7,45E-01	7,70E-01	7,16E-01	8,09E-01	7,33E-01	7,22E-01	7,82E-01	6,96E-01
CO_2	1,37E-01	1,45E-01	1,51E-01	1,31E-01	1,71E-01	1,33E-01	1,45E-01	1,53E-01	1,67E-01	1,65E-01
tps de flash (ms)	1058	1341	1213	1480	606	1126	1443	2389	835	1804
bilan	76,8	98,0	86,3	96,6	102,9	67,8	98,9	96,6	103,8	99,6

produit	meth1-mel + $ZnCl_2$ 1% imp								
n° expérience	1	2	3	4	5	6	7	8	9
perte de masse (g)	0,0086	0,0141	0,0086	0,0127	0,0164	0,0081	0,009	0,0073	0,005
masse charbon	0,0012	0,0026	0,0016	0,0019	0,003	0,0011	0,0014	0,0011	0,0006
masse liquide	0,0045	0,0069	0,004	0,0057	0,0072	0,003	0,0033	0,0027	0,0018
masse de gaz	4,42E-03	6,84E-03	4,67E-03	5,64E-03	7,86E-03	4,88E-03	5,54E-03	4,08E-03	2,82E-03
fraction volumique									
Méthane	4,23E-02	3,58E-02	3,59E-02	4,15E-02	3,31E-02	4,09E-02	4,46E-02	3,72E-02	3,72E-02
Ethylène	5,76E-03	5,97E-03	3,42E-03	5,24E-03	7,35E-03	5,79E-03	4,37E-03	6,18E-03	6,18E-03
Ethane	9,12E-04	7,68E-04	5,27E-04	6,94E-04	9,58E-04	7,96E-04	5,65E-04	1,21E-03	1,21E-03
Acétylène	5,88E-04	1,21E-03	7,16E-04	1,13E-03	1,29E-03	1,14E-03	5,39E-04	8,55E-04	8,55E-04
C_3	1,44E-04	1,79E-04	1,05E-04	1,32E-04	3,51E-04	2,19E-04	9,82E-05	3,14E-04	3,14E-04
H_2	4,84E-01	4,95E-01	5,03E-01	4,67E-01	4,44E-01	4,58E-01	4,52E-01	5,17E-01	5,17E-01
CO	3,97E-01	4,03E-01	4,05E-01	4,21E-01	4,43E-01	4,33E-01	4,33E-01	3,83E-01	3,83E-01
CO_2	6,85E-02	5,81E-02	5,15E-02	6,33E-02	6,97E-02	5,98E-02	6,51E-02	5,49E-02	5,49E-02
fraction massique									
Méthane	4,24E-02	3,67E-02	3,76E-02	4,06E-02	3,09E-02	3,96E-02	4,26E-02	3,98E-02	3,98E-02
Ethylène	1,71E-03	1,48E-03	1,03E-03	1,27E-03	1,68E-03	1,45E-03	1,01E-03	2,42E-03	2,42E-03
Ethane	9,56E-04	2,02E-03	1,22E-03	1,79E-03	1,96E-03	1,79E-03	8,37E-04	1,48E-03	1,48E-03
Acétylène	3,88E-04	4,93E-04	2,93E-04	3,45E-04	8,79E-04	5,69E-04	2,52E-04	9,00E-04	9,00E-04
H_2	6,09E-02	6,37E-02	6,61E-02	5,73E-02	5,21E-02	5,57E-02	5,43E-02	6,93E-02	6,93E-02
CO	6,95E-01	7,22E-01	7,40E-01	7,20E-01	7,22E-01	7,32E-01	7,23E-01	7,14E-01	7,14E-01
CO_2	1,88E-01	1,63E-01	1,48E-01	1,70E-01	1,79E-01	1,59E-01	1,71E-01	1,61E-01	1,61E-01
tps de flash (ms)	1253	1976	1387	1534	2008	1038	1229	939	771
bilan	103,8	97,4	100,8	89,3	91,8	97,3	98,2	92,9	92,5

produit	meth2-mel + $MgCl_2$ 1% imp								
n° expérience	1	2	3	4	5	6	7	8	9
perte de masse (g)	0,0133	0,0064	0,004	0,0114	0,0052	0,0059	0,0118	0,0074	0,0077
masse charbon	0,0034	0,0019	0,0012	0,0027	0,0014	0,0015	0,0031	0,0019	0,0021
masse liquide	0,004	0,0028	0,0015	0,0039	0,0025	0,0024	0,0049	0,0033	0,003
masse de gaz	5,43E-03	1,74E-03	1,14E-03	4,34E-03	1,37E-03	2,34E-03	4,25E-03	2,87E-03	1,83E-03
fraction volumique									
Méthane	3,27E-02	3,66E-02	4,97E-03	2,47E-02	4,39E-02	4,09E-03	2,99E-02	3,74E-02	3,74E-02
Ethylène	9,34E-03	2,06E-03	5,01E-04	8,72E-04	3,21E-04	3,27E-04	2,28E-04	1,02E-03	1,55E-03
Ethane	1,03E-03	5,14E-04	5,99E-04	2,17E-04	2,54E-04	1,68E-04	1,19E-04	2,85E-04	3,70E-04
Acétylène	3,53E-03	9,82E-05	1,67E-04	8,25E-05	1,64E-04	7,75E-05	9,39E-05	1,72E-04	2,48E-04
C_3	5,95E-04	3,86E-04	1,37E-05	2,39E-04	2,14E-05	6,84E-06	2,00E-05	2,25E-05	3,80E-05
H_2	5,53E-01	5,92E-01	5,91E-01	6,20E-01	5,46E-01	5,67E-01	6,18E-01	5,64E-01	5,72E-01
CO	3,50E-01	3,14E-01	3,51E-01	3,17E-01	3,48E-01	3,70E-01	3,07E-01	3,48E-01	3,36E-01
CO_2	4,97E-02	5,37E-02	5,18E-02	3,66E-02	6,06E-02	5,83E-02	4,48E-02	4,94E-02	5,22E-02
fraction massique									
Méthane	3,74E-02	4,50E-02	5,94E-03	3,25E-02	4,94E-02	4,64E-03	3,89E-02	4,38E-02	4,44E-02
Ethylène	1,87E-02	4,43E-03	1,05E-03	2,01E-03	6,31E-04	6,47E-04	5,21E-04	2,09E-03	3,21E-03
Ethane	2,20E-03	1,18E-03	1,34E-03	5,37E-04	5,36E-04	3,57E-04	2,91E-04	6,26E-04	8,23E-04
Acétylène	6,55E-03	1,96E-04	3,24E-04	1,76E-04	3,00E-04	1,42E-04	1,99E-04	3,26E-04	4,78E-04
C_3	1,82E-03	1,27E-03	4,38E-05	8,44E-04	6,47E-05	2,08E-05	7,00E-05	7,08E-05	1,21E-04
H_2	7,94E-02	9,15E-02	8,87E-02	1,03E-01	7,73E-02	8,06E-02	1,01E-01	8,29E-02	8,53E-02
CO	6,98E-01	6,75E-01	7,33E-01	7,29E-01	6,85E-01	7,32E-01	6,98E-01	7,11E-01	6,96E-01
CO2	1,56E-01	1,81E-01	1,70E-01	1,32E-01	1,87E-01	1,81E-01	1,60E-01	1,59E-01	1,70E-01
tps de flash (ms)	1687	1255	786	1588	911	945	1835	1252	1251
bilan	70,9	70,9	66,0	72,3	74,3	80,4	77,5	83,3	62,7

produit	meth2-mel + $NiCl_2$ 1% imp									
n° expérience	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
perte de masse (g)	0,0095	0,0068	0,0061	0,0123	0,0088	0,0084	0,0109	0,0078	0,0041	0,0131
masse de charbon	0,0015	0,0009	0,0007	0,0016	0,0011	0,0009	0,0016	0,0008	0,0005	0,0018
masse liquide	0,004	0,003	0,0027	0,0049	0,0035	0,0033	0,0044	0,0038	0,0017	0,0056
masse de gaz	3,20E-03	2,66E-03	1,87E-03	3,79E-03	3,18E-03	3,78E-03	4,50E-03	3,96E-03	1,57E-03	4,96E-03
fraction volumique										
Méthane	2,58E-02	3,56E-02	4,97E-02	2,35E-02	2,96E-02	3,02E-02	2,30E-02	3,82E-02	5,05E-02	2,84E-02
Ethylène	1,71E-03	3,56E-03	4,82E-03	2,10E-03	2,82E-03	2,11E-03	1,78E-03	4,05E-03	6,04E-03	1,04E-03
Ethane	6,00E-04	1,03E-03	1,69E-03	5,29E-04	6,20E-04	5,76E-04	4,23E-04	1,08E-03	1,27E-03	3,32E-04
Acétylène	4,27E-05	1,14E-04	1,50E-04	1,30E-04	1,94E-04	1,70E-04	1,37E-04	2,58E-04	4,62E-04	7,28E-05
C_3	3,51E-05	6,71E-05	1,17E-04	4,78E-05	7,43E-05	6,06E-05	4,74E-05	1,17E-04	2,14E-04	2,48E-05
H_2	5,68E-01	5,37E-01	4,80E-01	6,52E-01	5,49E-01	5,44E-01	5,52E-01	4,54E-01	4,58E-01	5,83E-01
CO	3,65E-01	3,71E-01	3,95E-01	2,89E-01	3,70E-01	3,86E-01	3,77E-01	4,42E-01	4,11E-01	3,50E-01
CO_2	3,82E-02	5,12E-02	6,81E-02	3,27E-02	4,77E-02	3,65E-02	4,53E-02	6,08E-02	7,24E-02	3,78E-02
fraction massique										
Méthane	3,06E-02	3,95E-02	4,97E-02	3,33E-02	3,35E-02	3,44E-02	2,61E-02	3,66E-02	4,86E-02	3,46E-02
Ethylène	3,54E-03	6,92E-03	8,43E-03	5,21E-03	5,60E-03	4,20E-03	3,54E-03	6,80E-03	1,02E-02	2,22E-03
Ethane	1,33E-03	2,15E-03	3,18E-03	1,41E-03	1,32E-03	1,23E-03	9,02E-04	1,93E-03	2,29E-03	7,60E-04
Acétylène	8,22E-05	2,05E-04	2,44E-04	2,99E-04	3,56E-04	3,14E-04	2,53E-04	4,01E-04	7,21E-04	1,44E-04
C_3	1,11E-04	2,00E-04	3,15E-04	1,82E-04	2,26E-04	1,85E-04	1,45E-04	3,02E-04	5,53E-04	8,13E-05
H_2	8,46E-02	7,49E-02	6,03E-02	1,16E-01	7,81E-02	7,79E-02	7,88E-02	5,46E-02	5,53E-02	8,94E-02
CO	7,55E-01	7,20E-01	6,91E-01	7,16E-01	7,33E-01	7,68E-01	7,49E-01	7,39E-01	6,91E-01	7,46E-01
CO_2	1,24E-01	1,56E-01	1,87E-01	1,27E-01	1,48E-01	1,14E-01	1,41E-01	1,60E-01	1,91E-01	1,27E-01
tps de flash (ms)	1530	1014	722	1717	1193	1182	1486	1245	578	1731
bilan	75,8	83,2	74,9	70,7	75,9	84,3	81,6	99,5	79,7	80,6

produit	bouleau										
n° expérience	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
perte de masse (g)	0,0124	0,0122	0,0116	0,0182	0,0117	0,0079	0,0177	0,0157	0,0075	0,0122	0,0231
masse charbon	1,20E-03	9,00E-04	1,00E-03	1,30E-03	8,00E-04	5,00E-04	1,50E-03	9,00E-04	3,00E-04	8,00E-04	1,60E-03
masse liquide	4,70E-03	4,70E-03	3,50E-03	5,30E-03	4,40E-03	3,20E-03	7,30E-03	6,20E-03	3,60E-03	6,00E-03	8,50E-03
masse de gaz			7,85E-03	1,38E-02	7,60E-03	3,78E-03	1,14E-02	9,81E-03	3,55E-03	6,22E-03	1,47E-02
fraction volumique											
Méthane			7,25E-02	8,63E-02	8,37E-02	8,35E-02	8,30E-02	8,48E-02	8,56E-02	7,94E-02	8,90E-02
Ethylène			2,73E-02	5,09E-02	6,19E-02	4,12E-02	3,77E-02	3,73E-02	4,69E-02	3,17E-02	1,91E-02
Ethane			3,75E-03	5,35E-03	7,19E-03	8,45E-03	5,03E-03	6,49E-03	8,81E-03	6,53E-03	5,89E-03
Acétylène			2,30E-03	4,46E-03	5,80E-03	8,88E-04	1,30E-03	8,63E-04	1,11E-03	4,57E-04	1,09E-04
C_3			2,23E-03	3,34E-03	5,26E-03	2,17E-03	1,46E-03	1,34E-03	2,77E-03	1,41E-03	8,21E-04
HC			3,56E-02	6,41E-02	8,01E-02	5,27E-02	4,55E-02	4,60E-02	5,96E-02	4,01E-02	2,60E-02
H_2			2,18E-01	1,96E-01	1,56E-01	1,48E-01	2,00E-01	1,85E-01	1,53E-01	1,79E-01	1,67E-01
CO			5,48E-01	5,20E-01	5,43E-01	5,84E-01	5,36E-01	5,51E-01	5,69E-01	5,68E-01	5,83E-01
CO			1,26E-01	1,34E-01	1,38E-01	1,31E-01	1,36E-01	1,32E-01	1,33E-01	1,34E-01	1,36E-01
fraction massique											
Méthane			4,95E-02	5,75E-02	5,32E-02	5,29E-02	5,54E-02	5,59E-02	5,45E-02	5,18E-02	5,76E-02
Ethylène			3,26E-02	5,93E-02	6,88E-02	4,57E-02	4,40E-02	4,30E-02	5,23E-02	3,61E-02	2,16E-02
Ethane			4,79E-03	6,69E-03	8,56E-03	1,00E-02	6,29E-03	8,03E-03	1,05E-02	7,99E-03	7,14E-03
Acétylène			2,54E-03	4,83E-03	5,98E-03	9,14E-04	1,40E-03	9,23E-04	1,15E-03	4,84E-04	1,15E-04
C_3			4,07E-03	5,96E-03	8,97E-03	3,69E-03	2,62E-03	2,37E-03	4,73E-03	2,47E-03	1,42E-03
HC			4,40E-02	7,68E-02	9,23E-02	6,03E-02	5,43E-02	5,44E-02	6,87E-02	4,71E-02	3,03E-02
H_2			1,87E-02	1,64E-02	1,24E-02	1,18E-02	1,67E-02	1,53E-02	1,23E-02	1,47E-02	1,36E-02
CO			6,53E-01	6,05E-01	6,02E-01	6,47E-01	6,24E-01	6,35E-01	6,33E-01	6,47E-01	6,58E-01
CO_2			2,35E-01	2,44E-01	2,40E-01	2,28E-01	2,50E-01	2,39E-01	2,32E-01	2,40E-01	2,41E-01
tps de flash (ms)	1060	842	927	1358	791	576	1477	1110	622	996	1773
bilan			97,8	104,9	102,6	88,3	105,6	102,0	95,3	100,1	100,4

produit	bouleau + KCl 1% imp									
n° expérience	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
perte de masse (g)	0,0063	0,0107	0,0139	0,0153	0,0146	0,0215	0,0139	0,0143	0,0116	0,0127
masse charbon	0,0003	0,0004	0,0006	0,0012	0,0005	0,0017	0,0009	0,0006	0,0005	0,0012
masse liquide	0,0035	0,0039	0,008	0,009	0,0079	0,0116	0,0068	0,0073	0,0072	0,0075
masse de gaz	2,79E-03			4,84E-03	4,72E-03	6,68E-03	4,63E-03	5,14E-03	4,21E-03	4,79E-03
fraction volumique										
Méthane	1,00E-01			8,27E-02	8,41E-02	7,57E-02	7,07E-02	7,84E-02	8,33E-02	7,93E-02
Ethylène	4,33E-03			6,43E-03	1,06E-02	8,32E-03	7,04E-03	8,78E-03	8,89E-03	9,66E-03
Ethane	3,41E-03			4,52E-03	2,79E-03	2,06E-03	1,88E-03	1,73E-03	2,26E-03	2,34E-03
Acétylène	2,84E-04			1,40E-04	1,23E-03	1,40E-03	9,04E-04	1,41E-03	1,16E-03	1,16E-03
C_3	3,10E-04			1,74E-04	6,34E-04	4,65E-04	1,62E-04	3,74E-04	4,18E-04	4,25E-04
HC	8,33E-03			1,13E-02	1,52E-02	1,22E-02	9,99E-03	1,23E-02	1,27E-02	1,36E-02
H_2	3,01E-01			3,58E-01	3,49E-01	3,57E-01	3,82E-01	3,77E-01	3,47E-01	3,61E-01
CO	4,56E-01			4,28E-01	4,30E-01	4,45E-01	4,30E-01	4,15E-01	4,38E-01	4,25E-01
CO_2	1,35E-01			1,20E-01	1,21E-01	1,10E-01	1,07E-01	1,17E-01	1,19E-01	1,21E-01
fraction massique										
Méthane	7,59E-02			6,76E-02	6,79E-02	6,20E-02	5,98E-02	6,57E-02	6,72E-02	6,48E-02
Ethylène	5,74E-03			9,18E-03	1,49E-02	1,19E-02	1,04E-02	1,29E-02	1,25E-02	1,38E-02
Ethane	4,85E-03			6,92E-03	4,22E-03	3,16E-03	2,99E-03	2,72E-03	3,41E-03	3,59E-03
Acétylène	3,49E-04			1,86E-04	1,61E-03	1,86E-03	1,24E-03	1,92E-03	1,51E-03	1,54E-03
C_3	6,31E-04			3,82E-04	1,37E-03	1,02E-03	3,68E-04	8,40E-04	9,04E-04	9,32E-04
HC	1,16E-02			1,67E-02	2,21E-02	1,80E-02	1,50E-02	1,83E-02	1,84E-02	1,99E-02
H_2	2,87E-02			3,68E-02	3,54E-02	3,68E-02	4,06E-02	3,98E-02	3,52E-02	3,71E-02
CO	6,03E-01			6,10E-01	6,06E-01	6,36E-01	6,35E-01	6,08E-01	6,17E-01	6,06E-01
CO_2	2,81E-01			2,69E-01	2,68E-01	2,47E-01	2,49E-01	2,68E-01	2,63E-01	2,72E-01
tps de flash (ms)	533	690	1206	1343	997	2008	969	1164	1086	1372
bilan	99,8			90,5	86,4	85,0	82,2	87,0	98,4	96,8

produit	bouleau + $MgCl_2$ + 1% imp									
n° expérience	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
perte de masse (g)	0,0099	0,0085	0,0077	0,01	0,0132	0,0048	0,0084	0,0072	0,0091	0,0117
masse charbon	0,002	0,0017	0,0012	0,0019	0,0025	0,0009	0,0019	0,0014	0,0016	0,0024
masse liquide	0,004	0,0038	0,003	0,0039	0,007	0,0021	0,004	0,0032	0,0032	0,0064
masse gaz	4,02E-03	3,77E-03	3,34E-03	4,14E-03	6,10E-03	2,31E-03	3,75E-03	2,93E-03	4,26E-03	4,97E-03
fraction volumique										
Méthane	7,06E-02	7,60E-02	6,90E-02	5,55E-02	5,10E-02	6,88E-02	6,11E-02	5,97E-02	7,03E-02	6,96E-02
Ethylène	3,65E-03	3,45E-03	2,74E-03	1,73E-03	1,34E-03	2,29E-03	9,80E-04	1,03E-03	1,16E-03	8,55E-04
Ethane	7,85E-04	8,13E-04	6,45E-04	3,85E-04	3,17E-04	6,23E-04	3,11E-04	3,18E-04	4,62E-04	3,26E-04
Acétylène	1,73E-04	1,67E-04	2,68E-04	2,01E-04	2,90E-04	4,70E-04	2,43E-04	3,96E-04	4,36E-04	4,33E-04
C_3	3,66E-05	3,95E-05	4,37E-05	2,73E-05	3,39E-05	4,20E-05	2,76E-05	3,88E-05	4,35E-05	3,55E-05
H_2	4,30E-01	4,28E-01	3,93E-01	4,59E-01	4,75E-01	4,42E-01	4,27E-01	4,31E-01	4,35E-01	4,35E-01
CO	3,92E-01	3,87E-01	4,25E-01	3,96E-01	3,95E-01	3,94E-01	4,09E-01	4,06E-01	4,04E-01	3,88E-01
CO_2	1,03E-01	1,04E-01	1,10E-01	8,71E-02	7,71E-02	9,24E-02	1,01E-01	1,02E-01	8,83E-02	1,06E-01
fraction massique										
Méthane	6,43E-02	6,91E-02	5,92E-02	5,29E-02	5,02E-02	6,43E-02	5,50E-02	5,41E-02	6,53E-02	6,36E-02
Ethylène	5,80E-03	5,48E-03	4,10E-03	2,89E-03	2,31E-03	3,74E-03	1,54E-03	1,63E-03	1,88E-03	1,37E-03
Ethane	1,34E-03	1,39E-03	1,04E-03	6,88E-04	5,84E-04	1,09E-03	5,25E-04	5,40E-04	8,05E-04	5,58E-04
Acétylène	2,55E-04	2,47E-04	3,73E-04	3,11E-04	4,64E-04	7,12E-04	3,55E-04	5,83E-04	6,57E-04	6,43E-04
C_3	8,94E-05	9,63E-05	1,00E-04	6,99E-05	8,94E-05	1,05E-04	6,67E-05	9,41E-05	1,08E-04	8,69E-05
H_2	4,92E-02	4,89E-02	4,23E-02	5,50E-02	5,87E-02	5,18E-02	4,83E-02	4,90E-02	5,07E-02	4,99E-02
CO	6,22E-01	6,15E-01	6,35E-01	6,60E-01	6,80E-01	6,42E-01	6,43E-01	6,42E-01	6,56E-01	6,19E-01
CO_2	2,57E-01	2,60E-01	2,58E-01	2,28E-01	2,08E-01	2,37E-01	2,51E-01	2,52E-01	2,25E-01	2,65E-01
tps de flash (ms)	1409	1292	905	1281	1895	667	1311	974	1151	1841
bilan	81,0	89,0	82,3	80,4	99,2	92,0	92,3	85,1	82,0	97,2

produit	bouleau + $NiCl_2$ + 1% imp									
n° expérience	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
perte de masse (g)	0,0086	0,0088	0,0107	0,0137	0,0125	0,0062	0,0075	0,0065	0,0141	0,0176
masse charbon	0,0011	0,0009	0,0013	0,002	0,0015	0,0006	0,001	0,0008	0,0018	0,0022
masse liquide	0,0039	0,0037	0,0039	0,0065	0,0053	0,0026	0,0038	0,0038	0,0058	0,0076
masse de gaz	3,52E-03	3,42E-03	4,13E-03	5,33E-03	4,19E-03	2,73E-03	2,38E-03	2,02E-03	5,54E-03	6,70E-03
fraction volumique										
Méthane	2,49E-02	2,81E-02	3,00E-02	2,08E-02	2,90E-02	4,94E-02	3,11E-02	4,43E-02	2,46E-02	2,69E-02
Ethylène	8,04E-04	7,44E-04	3,03E-04	5,81E-04	4,89E-04	6,59E-04	7,12E-04	1,10E-03	2,46E-04	6,92E-04
Ethane	2,10E-04	1,00E-03	7,80E-05	1,77E-04	2,59E-04	3,74E-04	2,85E-04	4,94E-04	1,39E-04	2,10E-04
Acétylène	1,04E-04	0,00E+00	5,33E-05	1,55E-04	8,37E-05	9,36E-05	8,83E-05	7,46E-05	3,63E-05	1,04E-04
C_3	2,89E-05	5,08E-06	2,86E-05	6,20E-05	3,57E-05	5,11E-05	4,42E-05	5,09E-05	2,21E-05	2,88E-05
H_2	6,60E-01	6,59E-01	6,09E-01	7,47E-01	6,39E-01	4,74E-01	6,28E-01	5,15E-01	6,91E-01	6,59E-01
CO	2,68E-01	2,67E-01	3,09E-01	1,96E-01	2,91E-01	3,99E-01	2,87E-01	3,66E-01	2,45E-01	2,67E-01
CO_2	4,61E-02	4,43E-02	5,07E-02	3,52E-02	4,01E-02	7,69E-02	5,29E-02	7,34E-02	3,81E-02	4,60E-02
fraction massique										
Méthane	3,53E-02	4,01E-02	3,82E-02	3,75E-02	3,98E-02	4,85E-02	4,10E-02	4,66E-02	3,82E-02	3,82E-02
Ethylène	2,00E-03	1,86E-03	6,74E-04	1,83E-03	1,17E-03	1,13E-03	1,64E-03	2,02E-03	6,67E-04	1,72E-03
Ethane	5,60E-04	2,68E-03	1,86E-04	5,97E-04	6,65E-04	6,88E-04	7,06E-04	9,74E-04	4,05E-04	5,59E-04
Acétylène	2,40E-04	0,00E+00	1,10E-04	4,54E-04	1,86E-04	1,49E-04	1,89E-04	1,27E-04	9,12E-05	2,39E-04
C_3	1,10E-04	1,94E-05	9,75E-05	2,99E-04	1,31E-04	1,34E-04	1,56E-04	1,43E-04	9,18E-05	1,10E-04
H_2	1,18E-01	1,18E-01	9,73E-02	1,69E-01	1,10E-01	5,84E-02	1,04E-01	6,79E-02	1,35E-01	1,18E-01
CO	6,64E-01	6,64E-01	6,87E-01	6,16E-01	6,97E-01	6,84E-01	6,61E-01	6,71E-01	6,64E-01	6,63E-01
CO_2	1,80E-01	1,73E-01	1,77E-01	1,74E-01	1,51E-01	2,07E-01	1,91E-01	2,11E-01	1,62E-01	1,79E-01
tps de flash (ms)	1062	1022	1084	1652	1248	633	951	838	1529	1690
bilan	86,3	80,9	75,1	86,4	76,0	86,0	82,4	89,6	80,4	81,2

produit	bouleau + $ZnCl_2$ 1% imp							
n° expérience	1	2	3	4	5	6	7	8
perte de masse (g)	0,015	0,0159	0,0117	0,0083	0,0108	0,0064	0,0126	0,0149
masse charbon	0,0022	0,0028	0,0013	0,0008	0,0015	0,0009	0,0013	0,0019
masse liquide	0,0067	0,008	0,0043	0,0035	0,0045	0,0033	0,0045	0,0061
masse de gaz	5,96E-03	6,31E-03	4,83E-03	3,25E-03	4,25E-03	2,47E-03	5,38E-03	6,35E-03
fraction volumique								
Méthane	5,29E-02	6,00E-03	7,82E-02	7,39E-02	7,49E-02	5,73E-02	6,79E-02	6,16E-02
Ethylène	6,95E-03	7,00E-03	2,43E-02	1,44E-02	1,98E-02	8,41E-03	9,48E-03	1,10E-01
Ethane	1,04E-03	1,35E-03	2,22E-03	2,31E-03	2,15E-03	1,96E-03	1,27E-03	1,40E-03
Acétylène	2,33E-03	2,60E-03	7,29E-03	2,30E-03	5,22E-03	7,45E-04	2,40E-03	2,77E-03
C_3	2,67E-04	3,11E-04	1,35E-03	6,79E-04	1,23E-03	4,60E-04	3,70E-04	4,94E-04
H_2	4,02E-01	4,25E-01	2,85E-01	2,79E-01	2,98E-01	5,10E-01	3,22E-01	2,95E-01
CO	4,56E-01	4,63E-01	4,87E-01	5,12E-01	4,90E-01	3,36E-01	4,95E-01	4,40E-01
CO_2	7,81E-02	9,44E-02	1,14E-01	1,16E-01	1,09E-01	8,51E-02	1,02E-01	8,95E-02
fraction massique								
Méthane	4,67E-02	5,23E-03	5,84E-02	5,45E-02	5,69E-02	5,95E-02	5,33E-02	4,70E-02
Ethylène	1,07E-02	1,07E-02	3,17E-02	1,86E-02	2,63E-02	1,53E-02	1,30E-02	1,46E-01
Ethane	1,72E-03	2,20E-03	3,10E-03	3,19E-03	3,06E-03	3,82E-03	1,86E-03	1,99E-03
Acétylène	3,34E-03	3,68E-03	8,83E-03	2,75E-03	6,44E-03	1,26E-03	3,06E-03	3,42E-03
C_3	6,31E-04	7,26E-04	2,69E-03	1,34E-03	2,51E-03	1,28E-03	7,78E-04	1,01E-03
H_2	4,46E-02	4,65E-02	2,67E-02	2,58E-02	2,84E-02	6,65E-02	3,17E-02	2,82E-02
CO	7,03E-01	7,05E-01	6,35E-01	6,59E-01	6,50E-01	6,10E-01	6,78E-01	5,85E-01
CO_2	1,89E-01	2,26E-01	2,33E-01	2,35E-01	2,26E-01	2,42E-01	2,18E-01	1,87E-01
tps de flash (ms)	1750	1910	1150	737	1240	962	1310	1490
bilan	84,4	90,0	78,0	81,3	81,0	90,1	78,4	83,5

produit	bouleau lavé								
n° expérience	1	2	3	4	5	6	7	9	10
perte de masse (g)	0,0173	0,0093	0,0143	0,0121	0,0158	0,0203	0,0098	0,0076	0,0162
masse charbon	0,0005	0,0004	0,0005	0,0006	0,0006	0,0009	0,0005	0,0003	0,0009
masse liquide	0,0098	0,006	0,0085	0,0062	0,0081	0,0106	0,0066	0,0047	0,0099
masse de gaz	6,85E-03	3,02E-03	4,28E-03	5,20E-03	7,46E-03	8,76E-03	3,52E-03	1,61E-03	7,08E-03
fraction volumique									
Méthane	7,49E-02	7,65E-02	7,17E-02	7,51E-02	8,46E-02	7,74E-02	7,13E-02	8,26E-02	8,39E-02
Ethylène	1,04E-02	5,14E-03	9,85E-03	6,76E-03	6,69E-03	1,21E-02	7,20E-03	6,85E-03	8,02E-03
Ethane	2,01E-03	1,90E-03	2,77E-03	5,59E-03	5,53E-03	1,58E-03	1,86E-03	2,76E-03	5,81E-03
Acétylène	1,04E-03	3,70E-04	7,88E-04	1,02E-03	1,01E-03	1,85E-03	5,66E-04	5,98E-04	1,44E-03
C_3	3,84E-04	2,71E-05	4,87E-04	5,63E-03	5,57E-03	2,74E-03	4,66E-04	8,08E-04	3,02E-04
H_2	3,34E-01	3,02E-01	3,22E-01	2,78E-01	2,75E-01	2,88E-01	3,38E-01	3,05E-01	3,14E-01
CO	4,71E-01	5,03E-01	4,92E-01	5,10E-01	5,04E-01	5,08E-01	4,80E-01	5,07E-01	4,82E-01
CO_2	1,06E-01	1,11E-01	1,01E-01	1,18E-01	1,17E-01	1,08E-01	1,00E-01	9,46E-02	1,04E-01
fraction massique									
Méthane	5,97E-02	5,84E-02	5,64E-02	5,51E-02	6,22E-02	5,81E-02	5,72E-02	6,43E-02	6,56E-02
Ethylène	1,45E-02	6,86E-03	1,35E-02	8,68E-03	8,61E-03	1,59E-02	1,01E-02	9,32E-03	1,10E-02
Ethane	3,00E-03	2,72E-03	4,08E-03	7,69E-03	7,63E-03	2,22E-03	2,80E-03	4,02E-03	8,52E-03
Acétylène	1,35E-03	4,58E-04	1,01E-03	1,22E-03	1,21E-03	2,26E-03	7,38E-04	7,55E-04	1,83E-03
C_3	8,20E-04	5,54E-05	1,03E-03	1,11E-02	1,10E-02	5,51E-03	1,00E-03	1,69E-03	6,34E-04
H_2	3,34E-02	2,89E-02	3,18E-02	2,56E-02	2,54E-02	2,71E-02	3,41E-02	2,98E-02	3,09E-02
CO	6,55E-01	6,70E-01	6,75E-01	6,53E-01	6,48E-01	6,66E-01	6,73E-01	6,88E-01	6,57E-01
CO_2	2,32E-01	2,33E-01	2,17E-01	2,38E-01	2,36E-01	2,22E-01	2,21E-01	2,02E-01	2,24E-01
tps de flash (ms)	1294	833	1019	927	1200	1566	799	610	1422
bilan	96,2	97,0	89,3	94,2	98,5	95,4	103,3	83,0	104,8

produit	bouleau lavé+ KCl 1% imp									
n° expérience	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
perte de masse (g)	0,0121	0,0134	0,0054	0,0101	0,0085	0,0044	0,0062	0,0164	0,015	0,0179
masse charbon	0,0013	0,0011	0,0006	0,0009	0,0007	0,0003	0,0006	0,0014	0,0012	0,0019
masse liquide	0,0059	0,0064	0,0025	0,005	0,0039	0,003	0,0033	0,0079	0,0072	0,009
masse de gaz	3,78E-03	4,58E-03	1,84E-03	3,15E-03	2,93E-03	8,98E-04	2,00E-03	5,27E-03	4,87E-03	6,11E-03
fraction volumique										
Méthane	5,21E-02	4,64E-02	6,04E-02	6,27E-02	6,73E-02	8,88E-02	7,36E-02	8,97E-02	9,91E-02	8,80E-02
Ethylène	9,72E-05	5,30E-04	1,87E-03	5,45E-04	1,25E-03	1,11E-03	1,15E-03	1,01E-03	2,11E-03	1,04E-03
Ethane	1,91E-04	1,36E-04	2,46E-04	1,85E-04	1,90E-04	3,65E-04	2,22E-04	3,66E-04	2,41E-04	2,76E-04
Acétylène	7,44E-06	6,18E-06	3,39E-05	2,43E-04	3,88E-04	3,76E-04	3,91E-04	4,08E-05	6,03E-04	1,90E-04
C_3	5,77E-06	8,66E-06	2,94E-05	5,72E-05	8,67E-05	9,70E-05	1,01E-04	1,11E-04	2,41E-04	9,11E-05
H_2	6,33E-01	6,42E-01	5,53E-01	5,45E-01	5,19E-01	3,96E-01	4,54E-01	4,88E-01	5,26E-01	5,77E-01
CO	2,36E-01	2,43E-01	2,80E-01	2,96E-01	3,13E-01	3,84E-01	3,55E-01	3,31E-01	2,77E-01	2,49E-01
CO_2	7,81E-02	6,82E-02	1,05E-01	9,59E-02	9,88E-02	1,29E-01	1,16E-01	8,92E-02	9,48E-02	8,38E-02
fraction massique										
Méthane	6,86E-02	6,28E-02	6,63E-02	6,87E-02	7,05E-02	7,61E-02	6,87E-02	9,18E-02	1,08E-01	1,06E-01
Ethylène	2,24E-04	1,25E-03	3,60E-03	1,04E-03	2,30E-03	1,66E-03	1,87E-03	1,81E-03	4,03E-03	2,20E-03
Ethane	4,73E-04	3,44E-04	5,06E-04	3,80E-04	3,73E-04	5,86E-04	3,89E-04	7,02E-04	4,94E-04	6,25E-04
Acétylène	1,59E-05	1,36E-05	6,04E-05	4,33E-04	6,61E-04	5,23E-04	5,92E-04	6,78E-05	1,07E-03	3,73E-04
C_3	2,04E-05	3,14E-05	8,65E-05	1,68E-04	2,44E-04	2,23E-04	2,52E-04	3,05E-04	7,08E-04	2,95E-04
H_2	1,05E-01	1,09E-01	7,62E-02	7,50E-02	6,83E-02	4,27E-02	5,31E-02	6,27E-02	7,23E-02	8,75E-02
CO	5,43E-01	5,73E-01	5,37E-01	5,66E-01	5,74E-01	5,75E-01	5,77E-01	5,92E-01	5,28E-01	5,25E-01
CO_2	2,82E-01	2,53E-01	3,16E-01	2,88E-01	2,84E-01	3,04E-01	2,98E-01	2,50E-01	2,85E-01	2,77E-01
tps de flash (ms)	1257	1537	630	1079	1011	605	863	1724	1517	1995
bilan	80,0	81,9	80,3	80,7	80,3	88,6	85,5	80,3	80,5	84,4

produit	bouleau lavé + $MgCl_2$ + 1% imp							
n° expérience	1	2	3	4	5	6	7	8
perte de masse (g)	0,0117	0,0103	0,0074	0,0102	0,0083	0,0158	0,0163	0,0119
masse charbon	0,0016	0,0014	0,0006	0,0012	0,001	0,0018	0,0023	0,0012
masse liquide	0,0019	0,0023	0,0015	0,0024	0,0018	0,004	0,0049	0,003
gaz	9,73E-03	9,11E-03	6,53E-03	8,23E-03	7,61E-03	1,10E-02	1,24E-02	7,95E-03
fraction volumique								
Méthane	8,18E-02	7,10E-02	7,16E-02	6,97E-02	6,71E-02	6,14E-02	5,66E-02	5,37E-02
Ethylène	3,67E-02	3,39E-02	3,38E-02	2,61E-02	2,41E-02	1,65E-02	1,36E-02	7,17E-03
Ethane	2,44E-03	2,34E-03	2,34E-03	1,79E-03	1,83E-03	1,84E-03	1,58E-03	6,46E-04
Acétylène	1,52E-02	1,24E-02	1,27E-02	8,31E-03	6,36E-03	3,16E-03	2,01E-03	4,68E-03
C_3	2,48E-03	1,94E-03	1,63E-03	9,20E-04	6,98E-04	4,54E-04	3,59E-04	4,94E-04
H_2	2,59E-01	2,82E-01	2,75E-01	3,01E-01	2,98E-01	3,16E-01	3,46E-01	3,48E-01
CO	4,77E-01	4,84E-01	4,86E-01	4,79E-01	5,00E-01	5,01E-01	4,82E-01	4,89E-01
CO_2	1,25E-01	1,12E-01	1,17E-01	1,12E-01	1,02E-01	9,90E-02	9,83E-02	9,59E-02
fraction massique								
Méthane	5,89E-02	5,26E-02	5,25E-02	5,29E-02	5,10E-02	4,78E-02	4,55E-02	4,34E-02
Ethylène	4,62E-02	4,40E-02	4,33E-02	3,47E-02	3,21E-02	2,24E-02	1,92E-02	1,01E-02
Ethane	3,29E-03	3,25E-03	3,22E-03	2,55E-03	2,61E-03	2,69E-03	2,39E-03	9,79E-04
Acétylène	1,78E-02	1,50E-02	1,51E-02	1,02E-02	7,85E-03	3,99E-03	2,62E-03	6,14E-03
C_3	4,78E-03	3,86E-03	3,20E-03	1,87E-03	1,42E-03	9,47E-04	7,75E-04	1,07E-03
H_2	2,34E-02	2,63E-02	2,54E-02	2,87E-02	2,85E-02	3,09E-02	3,49E-02	3,53E-02
CO	5,99E-01	6,27E-01	6,22E-01	6,35E-01	6,64E-01	6,80E-01	6,77E-01	6,90E-01
CO_2	2,46E-01	2,28E-01	2,35E-01	2,34E-01	2,12E-01	2,11E-01	2,17E-01	2,13E-01
tps de flash (ms)	1457	1331	803	1203	1032	1723	2034	1197
bilan	99,4	110,7	108,6	104,3	113,3	94,8	106,2	92,0

produit	bouleau lavé + $NiCl_2$ + 1% imp									
n° expérience	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
perte de masse (g)	0,009	0,0102	0,0124	0,0138	0,0161	0,0177	0,0072	0,0084	0,0053	0,0088
masse charbon	0,0007	0,0011	0,0014	0,0015	0,0018	0,0023	0,0006	0,0011	0,0005	0,0007
masse liquide	0,0036	0,0035	0,0044	0,0055	0,006	0,0068	0,0028	0,0029	0,0019	0,0023
masse de gaz	3,78E-03	4,69E-03	5,59E-03	5,95E-03	6,93E-03	7,68E-03	3,05E-03	3,88E-03	2,68E-03	3,57E-03
fraction volumique										
Méthane	3,06E-02	4,55E-02	3,35E-02	3,73E-02	3,00E-02	3,07E-02	3,94E-02	3,55E-02	4,27E-02	3,98E-02
Ethylène	1,67E-04	8,13E-03	1,01E-03	1,83E-03	1,30E-03	1,40E-03	2,19E-03	9,68E-04	1,32E-03	2,84E-03
Ethane	1,16E-04	1,00E-03	2,55E-04	3,88E-04	2,96E-04	3,30E-04	4,33E-04	3,16E-04	3,85E-04	5,77E-04
Acétylène	6,35E-06	1,56E-03	4,24E-05	1,80E-04	1,16E-04	1,71E-04	1,99E-04	1,08E-04	2,70E-04	1,93E-04
C_3	4,61E-06	3,47E-04	1,58E-05	5,50E-05	3,13E-05	4,59E-05	5,38E-05	2,75E-05	8,79E-05	5,90E-05
H_2	7,03E-01	4,99E-01	5,98E-01	5,86E-01	6,13E-01	6,31E-01	5,45E-01	5,86E-01	5,42E-01	5,25E-01
CO	2,21E-01	3,74E-01	3,13E-01	3,17E-01	3,04E-01	2,89E-01	3,46E-01	3,29E-01	3,47E-01	3,61E-01
CO_2	4,45E-02	7,03E-02	5,41E-02	5,75E-02	5,14E-02	4,75E-02	6,69E-02	4,83E-02	6,68E-02	7,09E-02
fraction massique										
Méthane	4,87E-02	4,67E-02	4,15E-02	4,52E-02	3,84E-02	4,10E-02	4,37E-02	4,34E-02	4,73E-02	4,25E-02
Ethylène	4,65E-04	1,46E-02	2,20E-03	3,88E-03	2,92E-03	3,28E-03	4,26E-03	2,07E-03	2,56E-03	5,30E-03
Ethane	3,47E-04	1,93E-03	5,93E-04	8,81E-04	7,10E-04	8,27E-04	9,02E-04	7,25E-04	7,98E-04	1,15E-03
Acétylène	1,64E-05	2,61E-03	8,52E-05	3,54E-04	2,40E-04	3,71E-04	3,59E-04	2,14E-04	4,86E-04	3,35E-04
C_3	1,97E-05	9,56E-04	5,24E-05	1,78E-04	1,07E-04	1,65E-04	1,60E-04	9,02E-05	2,61E-04	1,69E-04
H_2	1,41E-01	6,43E-02	9,31E-02	8,91E-02	9,84E-02	1,06E-01	7,60E-02	8,99E-02	7,53E-02	7,03E-02
CO	6,15E-01	6,71E-01	6,78E-01	6,69E-01	6,79E-01	6,74E-01	6,71E-01	7,02E-01	6,71E-01	6,73E-01
CO_2	1,95E-01	1,98E-01	1,84E-01	1,91E-01	1,80E-01	1,74E-01	2,04E-01	1,62E-01	2,03E-01	2,08E-01
tps de flash (ms)	919	1075	1388	1499	1547	1952	781	1050	644	876
bilan	82,0	80,3	80,6	83,0	80,3	81,8	81,2	80,7	86,4	66,8

produit	bouleau lavé+ $ZnCl_2$ 1% imp							
n° expérience	1	2	3	4	5	6	7	8
perte de masse(g)	0,0131	0,0136	0,006	0,0065	0,01	0,0083	0,0108	0,0118
masse charbon	0,003	0,0039	0,0014	0,0016	0,0026	0,0017	0,0024	0,0028
masse liquide	0,0059	0,0071	0,0027	0,0033	0,005	0,0038	0,0052	0,0065
masse de gaz	4,29E-03	5,61E-03	2,80E-03	2,68E-03	4,13E-03	3,00E-03	2,82E-03	3,92E-03
fraction volumique								
Méthane	6,03E-02	5,49E-03	6,39E-02	5,95E-02	6,79E-02	6,46E-02	5,95E-02	6,48E-03
Ethylène	1,03E-02	9,59E-03	6,66E-03	1,27E-02	1,02E-02	8,44E-03	1,03E-02	1,07E-02
Ethane	9,84E-04	9,47E-04	1,36E-03	1,05E-03	1,02E-03	1,27E-03	1,36E-03	1,02E-03
Acétylène	3,37E-03	3,10E-03	1,15E-03	3,25E-03	1,93E-03	1,16E-03	2,05E-03	3,59E-03
C_3	4,73E-04	3,91E-03	2,19E-04	3,49E-04	3,07E-04	2,34E-04	4,45E-04	4,54E-04
H_2	3,88E-01	3,99E-01	3,74E-01	3,66E-01	3,65E-01	3,81E-01	3,92E-01	3,97E-01
CO	4,48E-01	4,91E-01	4,54E-01	4,81E-01	4,56E-01	4,50E-01	4,48E-01	4,86E-01
CO_2	8,89E-02	8,76E-02	9,88E-02	7,56E-02	9,83E-02	9,32E-02	8,66E-02	9,52E-02
fraction massique								
Méthane	5,20E-02	4,62E-03	5,37E-02	5,03E-02	5,64E-02	5,50E-02	5,16E-02	5,43E-03
Éthylène	1,55E-02	1,41E-02	9,78E-03	1,88E-02	1,48E-02	1,26E-02	1,56E-02	1,57E-02
Ethane	1,59E-03	1,50E-03	2,13E-03	1,67E-03	1,59E-03	2,02E-03	2,20E-03	1,61E-03
Acétylène	4,71E-03	4,25E-03	1,57E-03	4,46E-03	2,61E-03	1,60E-03	2,88E-03	4,89E-03
C_3	1,09E-03	8,83E-03	4,92E-04	7,90E-04	6,84E-04	5,34E-04	1,04E-03	1,02E-03
H_2	4,20E-02	4,22E-02	3,94E-02	3,88E-02	3,81E-02	4,08E-02	4,27E-02	4,18E-02
CO	6,73E-01	7,22E-01	6,65E-01	7,10E-01	6,62E-01	6,70E-01	6,78E-01	7,11E-01
CO_2	2,10E-01	2,02E-01	2,27E-01	1,75E-01	2,24E-01	2,18E-01	2,06E-01	2,19E-01
tps de flash (ms)	1727	2034	879	927	1385	1030	1232	1596
bilan	77,8	93,5	91,6	92,0	91,3	81,9	74,2	88,3

A7 Zooms

Cette annexe présente des agrandissements des figures es chapitres 3 et 4. Pour plus de clarté, deux figures représentent l'agrandissement aux petits temps de flash. L'une comporte les régressions linéaires et l'autre pas.

A7-1 Cellulose

Les figures A7.1 à 3 correspondent à la figure III.1 du chapitre III.

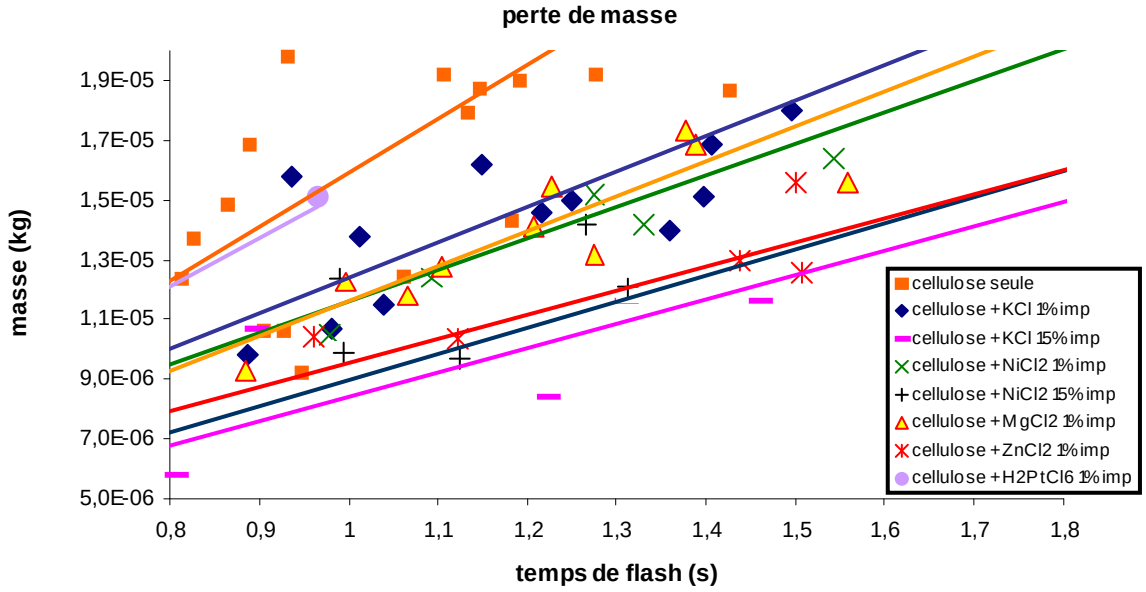


Figure A7.1 Evolution de la perte de masse des échantillons de cellulose brute et imprégnée par différents catalyseurs (kg) en fonction du temps de flash (s) (zone 0,8 à 1,8s)

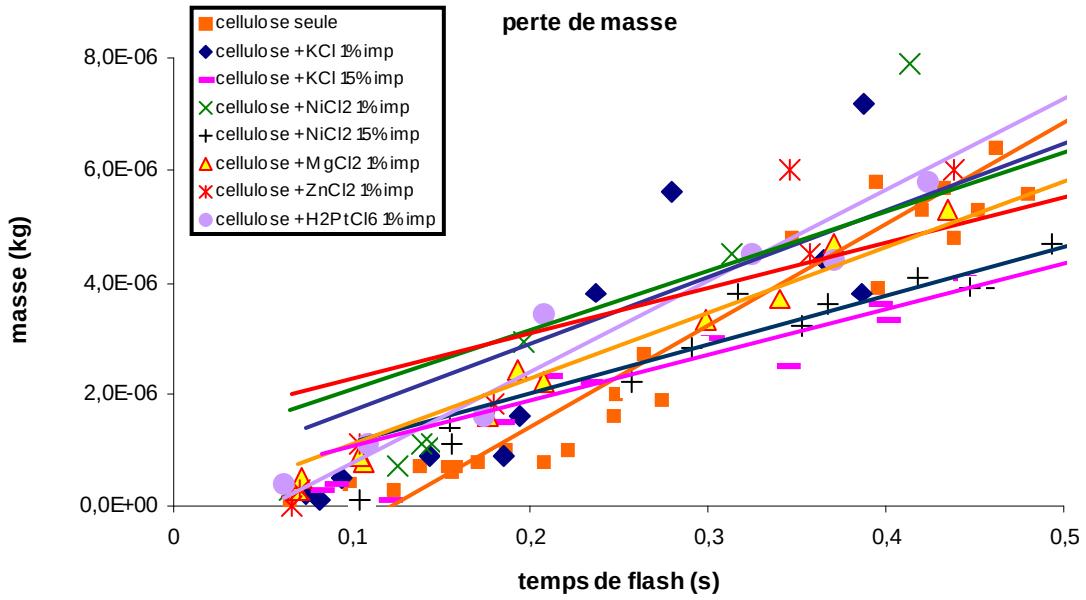


Figure A7.2 Evolution de la perte de masse des échantillons de cellulose brute et imprégnée par différents catalyseurs (kg) en fonction du temps de flash (s) (petits temps de flash)

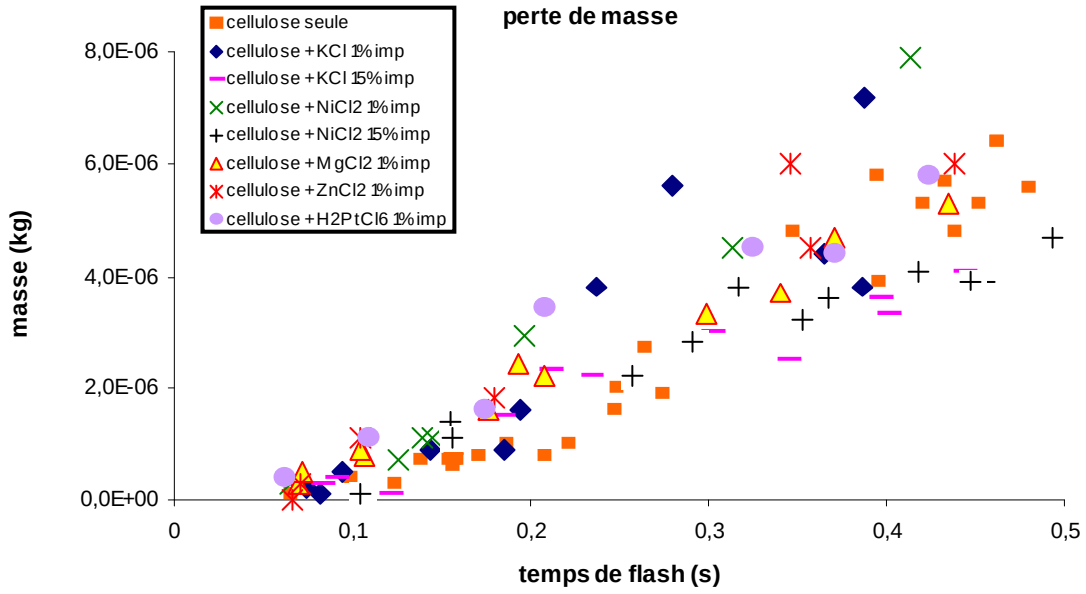


Figure A7.3 Evolution de la perte de masse des échantillons de cellulose brute et imprégnée par différents catalyseurs (kg) en fonction du temps de flash (s) (petits temps de flash) (points seuls)

Les figures A7.4 à 6 correspondent à la figure III.2 du chapitre III.

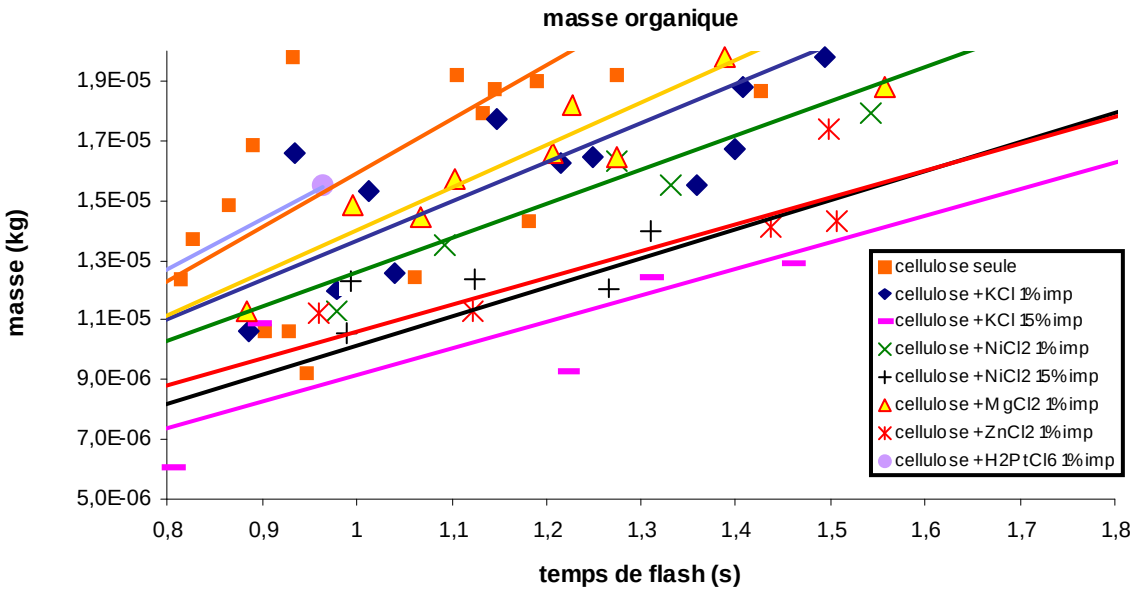


Figure A7.4 Evolution de la masse organique des échantillons de cellulose brute et imprégnée par différents catalyseurs ayant réagit au flash (kg) en fonction du temps de flash (s) (zone 0,8 à 1,8s)

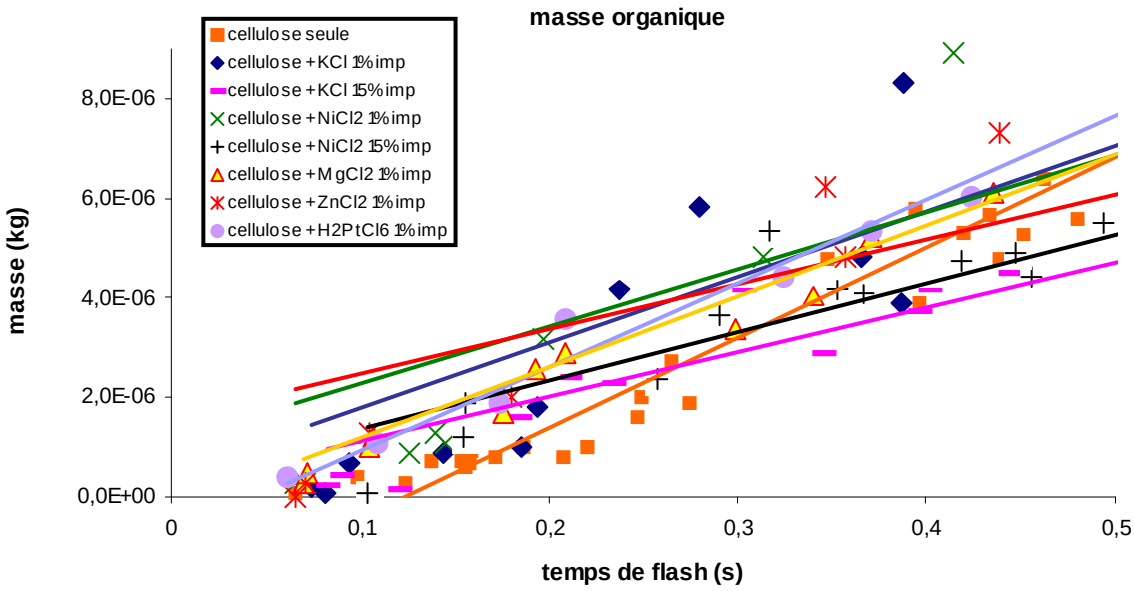


Figure A7.5: Evolution de la masse organique des échantillons de cellulose brute et imprégnée par différents catalyseurs ayant réagit au flash (kg) en fonction du temps de flash (s), (petits temps de flash)

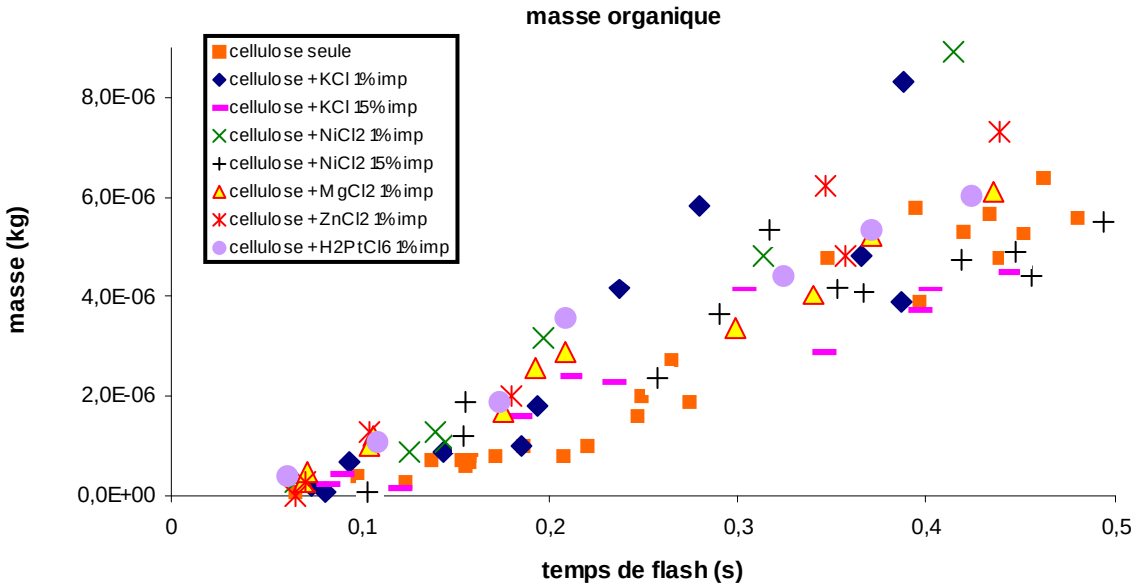


Figure A7.6: Evolution de la masse organique des échantillons de cellulose brute et imprégnée par différents catalyseurs ayant réagit au flash (kg) en fonction du temps de flash (s), (petits temps de flash) (points seuls)

La figure A7.7 correspond à la figure III.3 du chapitre III.

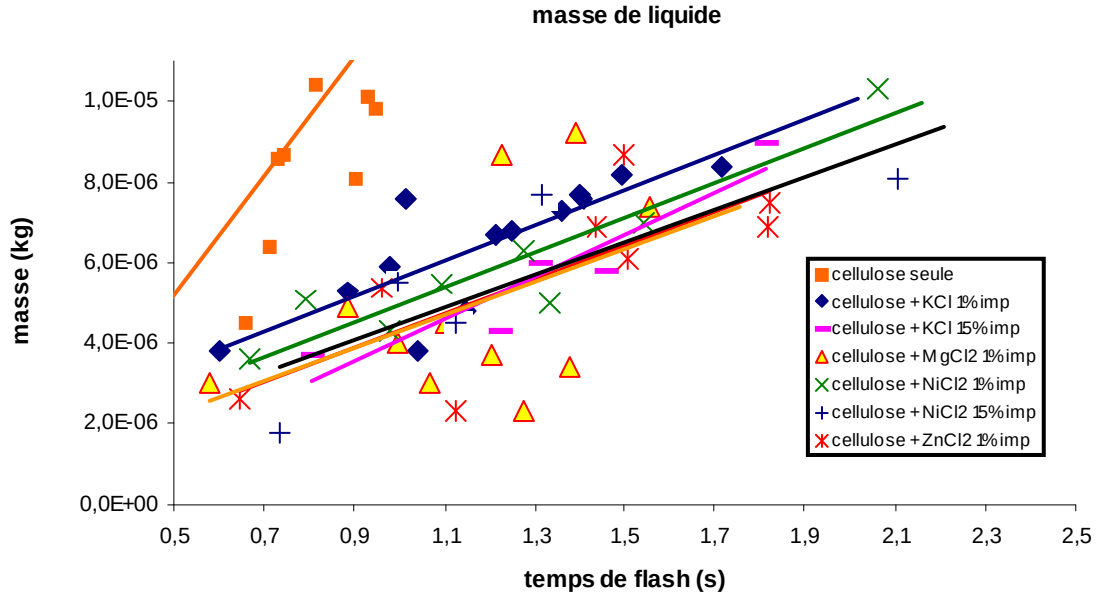


Figure A7.7 Evolution de la masse de liquide produite par des échantillons irradiés de cellulose brute et imprégnée par différents catalyseurs (kg), en fonction du temps de flash (s) (zone 0,8 à 1,8s)

Les figures A7.8 et 9 correspondent à la figure III.4 du chapitre III.

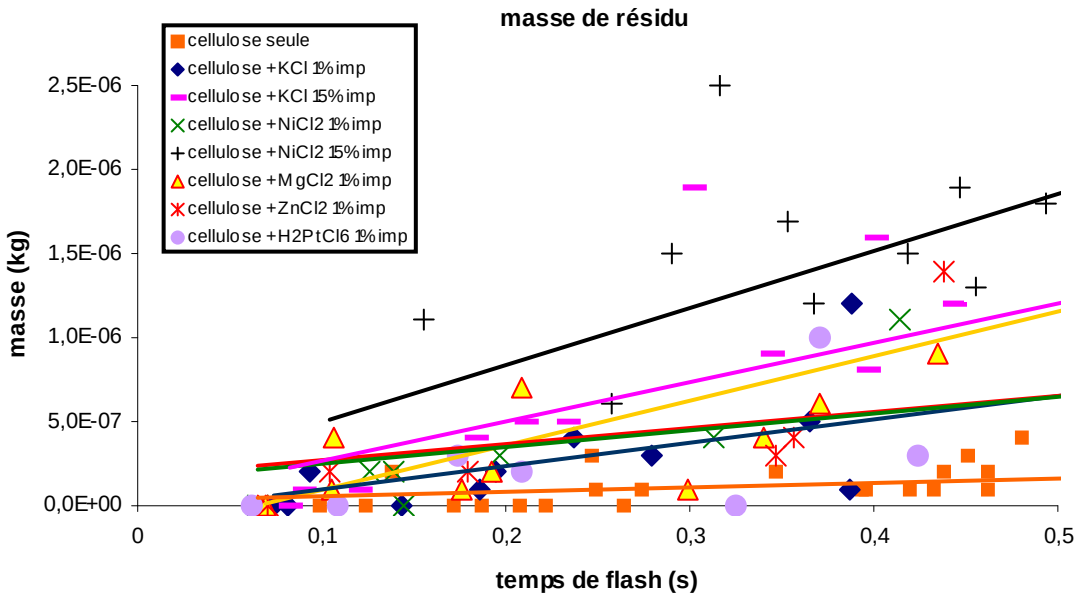


Figure A7.8 Evolution de la masse de résidu solide produite par des échantillons irradiés de cellulose brute et imprégnée par différents catalyseurs (kg), en fonction du temps de flash (s) (petits temps de flash)

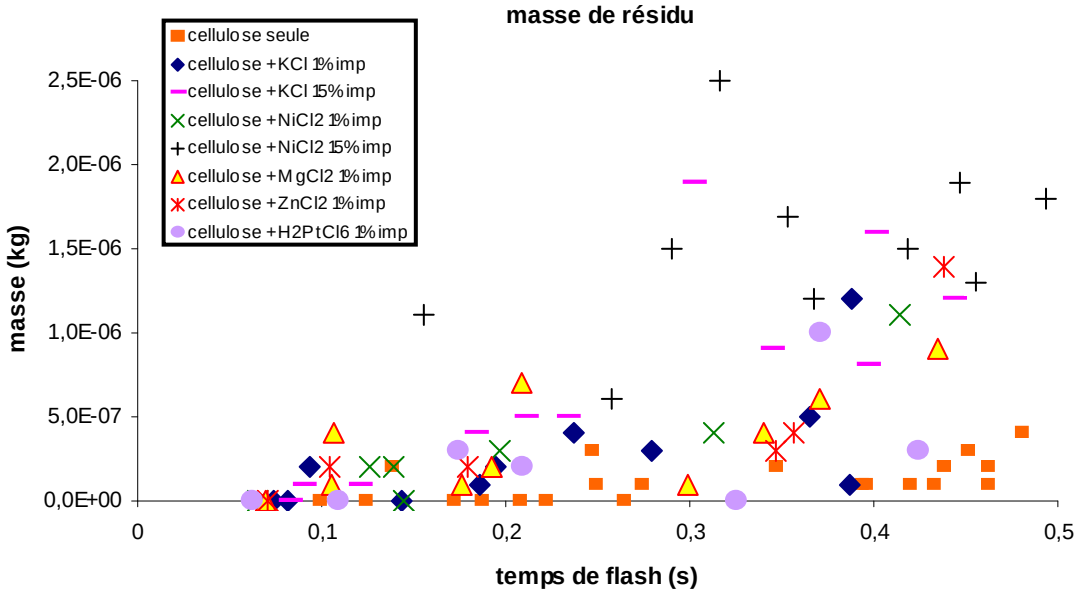


Figure A7.9 Evolution de la masse de résidu solide produite par des échantillons irradiés de cellulose brute et imprégnée par différents catalyseurs (kg), en fonction du temps de flash (s) (petits temps de flash), (points seuls)

Les figures A7.10 et 11 correspondent à la figure III.5 du chapitre III.

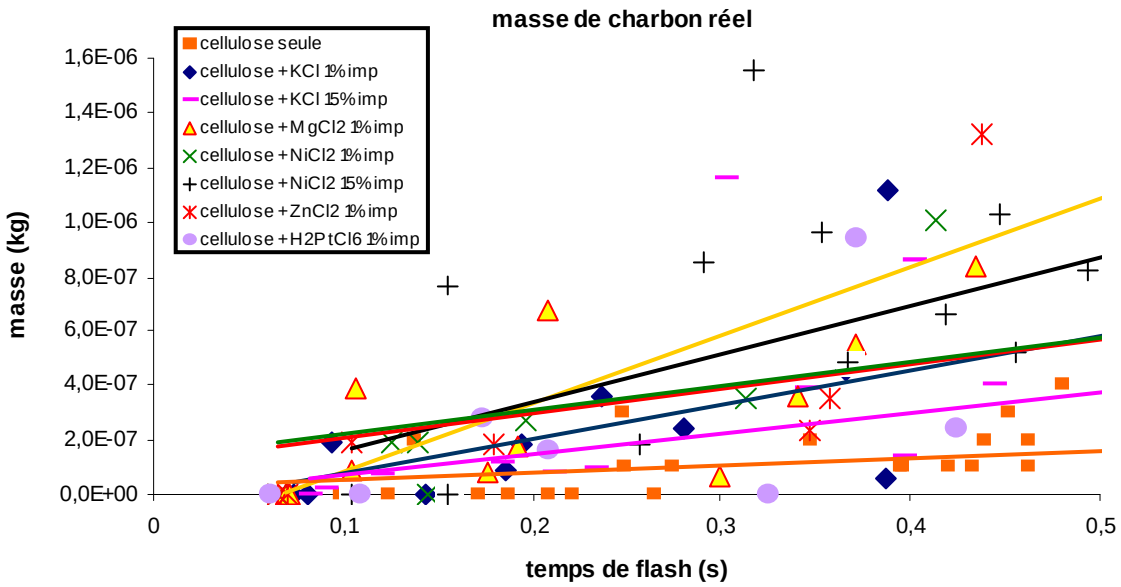


Fig A7.10 Evolution de la masse de charbon réel produit par des échantillons irradiés de cellulose brute et imprégnée par différents catalyseurs (kg), en fonction du temps de flash (s) (approche linéaire)

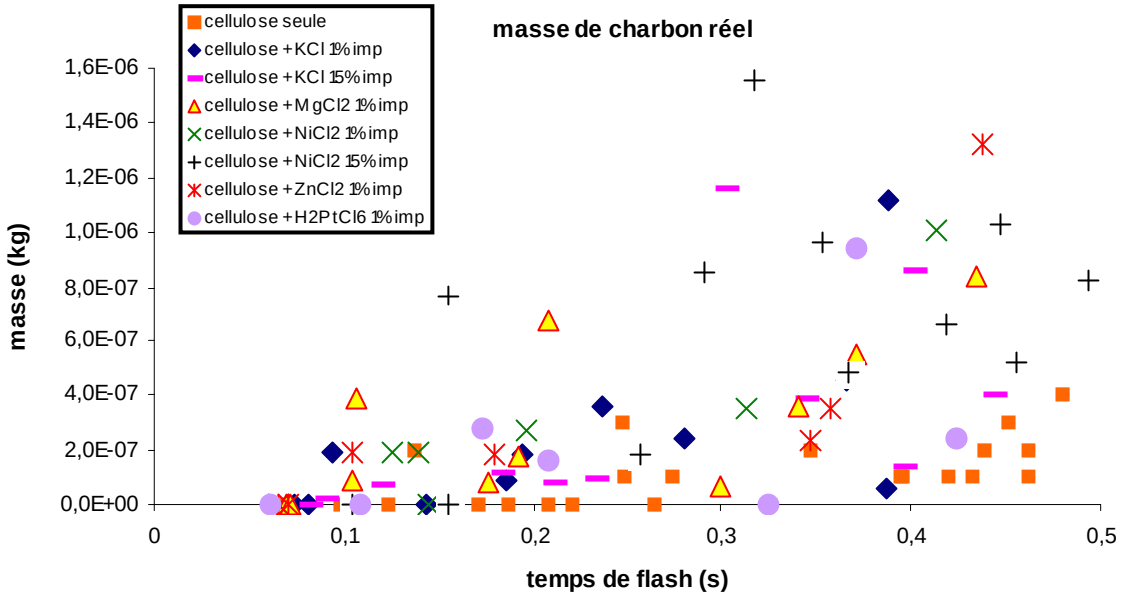


Figure A7.11 Evolution de la masse de charbon réel produit par des échantillons irradiés de cellulose brute et imprégnée par différents catalyseurs (kg), en fonction du temps de flash (s) (points seuls)

A7-2 Lignine

La figure A7.12 correspond à la figure III.12 du chapitre III.

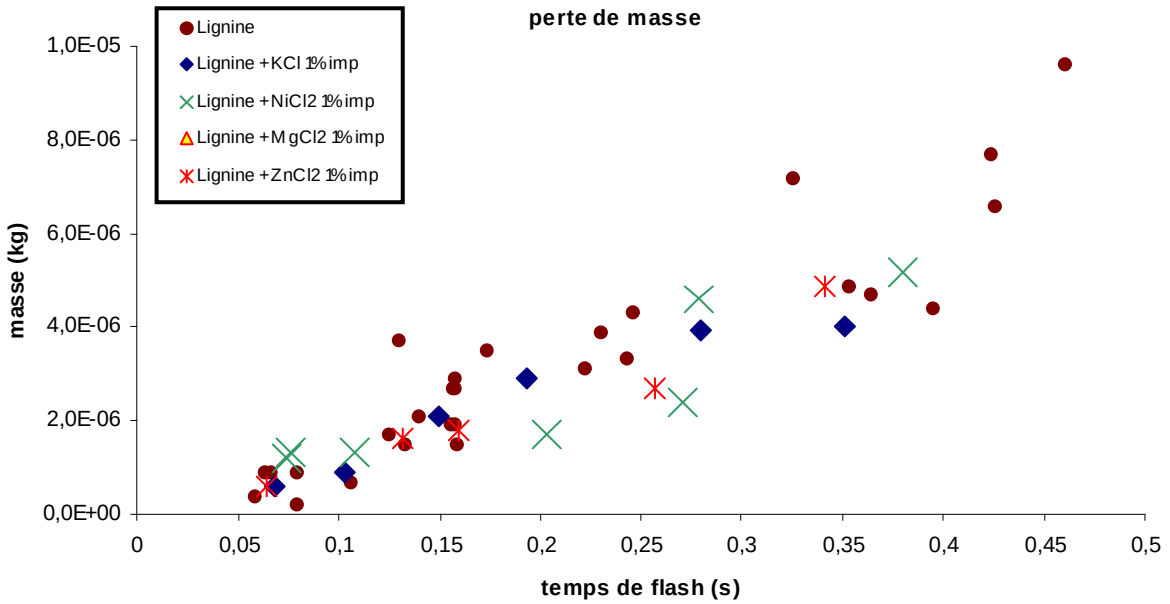


Figure A7.12: Evolution de la perte de masse des échantillons de lignine brute et imprégnée par différents catalyseurs (kg) en fonction du temps de flash (s), (petits temps de flash)

La figure A7.13 correspond à la figure III.14 du chapitre III.

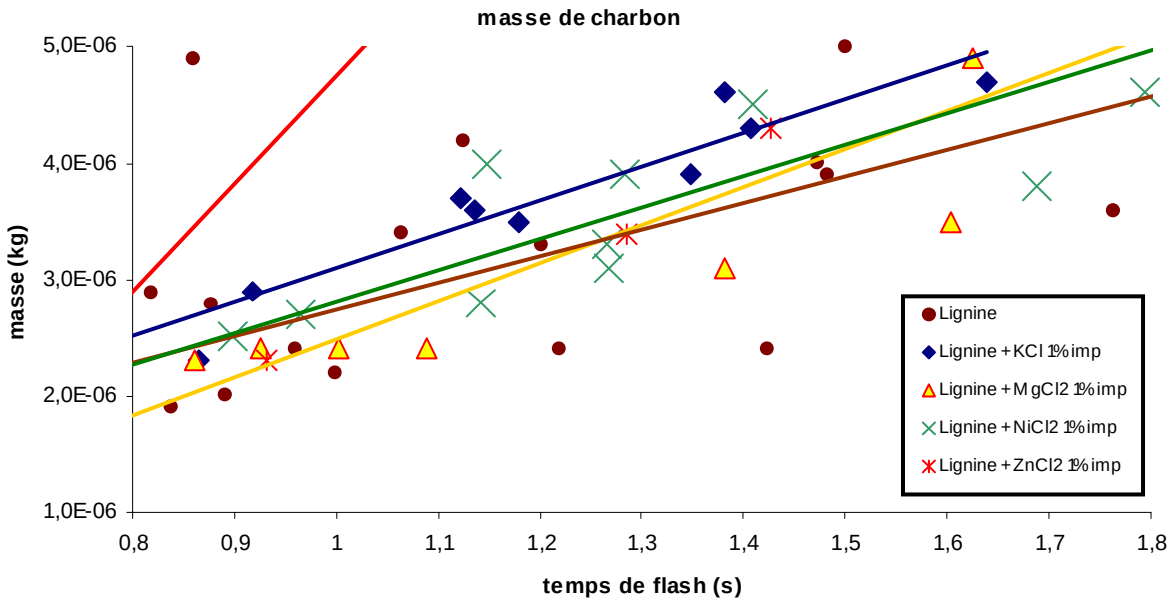


Figure A7.13 Evolution de la masse de charbon produit par des échantillons irradiés de lignine brute et imprégnée par différents catalyseurs (kg), en fonction du temps de flash (s) (zone 0,8 à 1,8s)

A7-3 Xylane

La figure A7.14 correspond à la figure III.22 du chapitre III

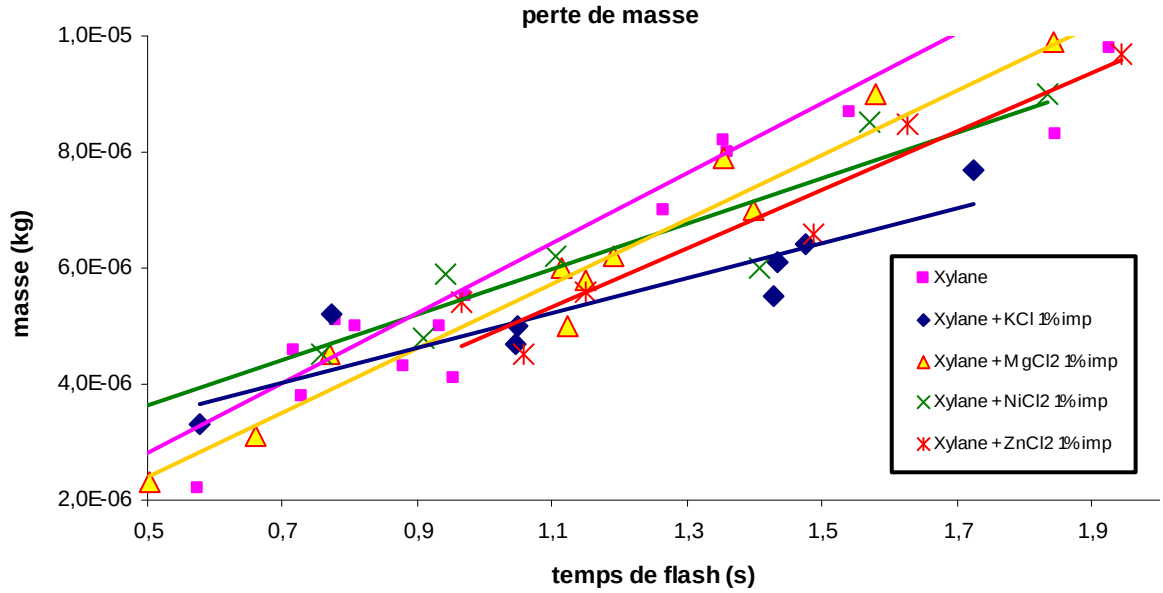


Figure A7.14 Evolution de la perte de masse des échantillons de xylane brut et imprégné par différents catalyseurs (kg) en fonction du temps de flash (s), (zone 0,5 à 2s)

La figure A7.15 correspond à la figure III.24 du chapitre III

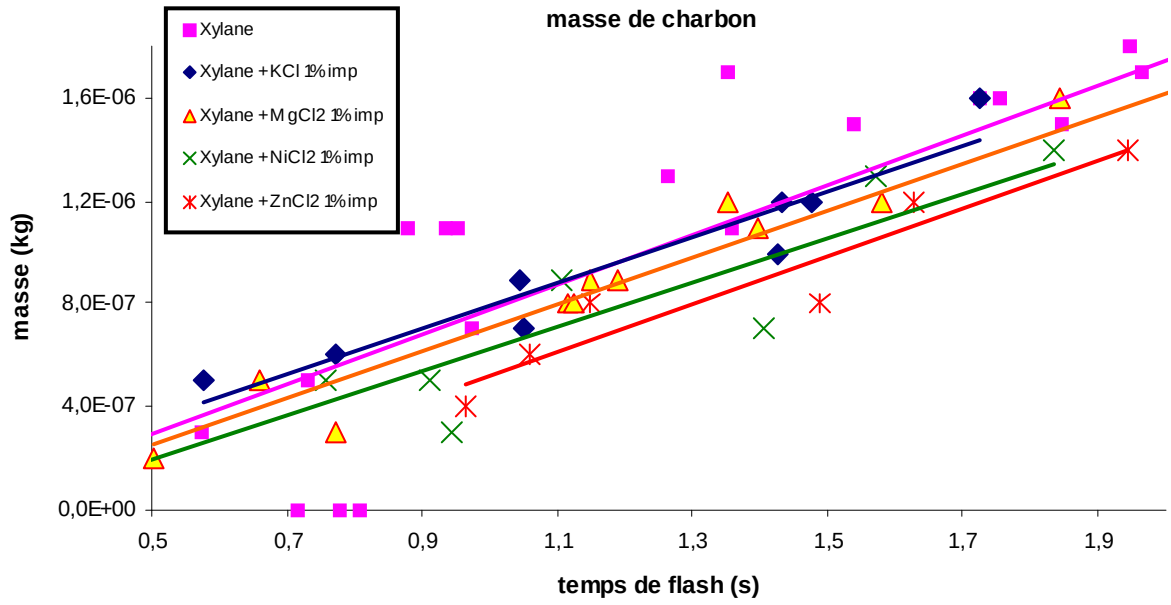


Figure A7.15 Evolution de la masse de charbon produit par des échantillons irradiés de xylane brut et imprégné par différents catalyseurs (kg), en fonction du temps de flash (s) (zone 0,5 à 2s)

A7-4 Bouleau reconstitué

La figure A7.16 correspond à la figure IV.1 du chapitre IV

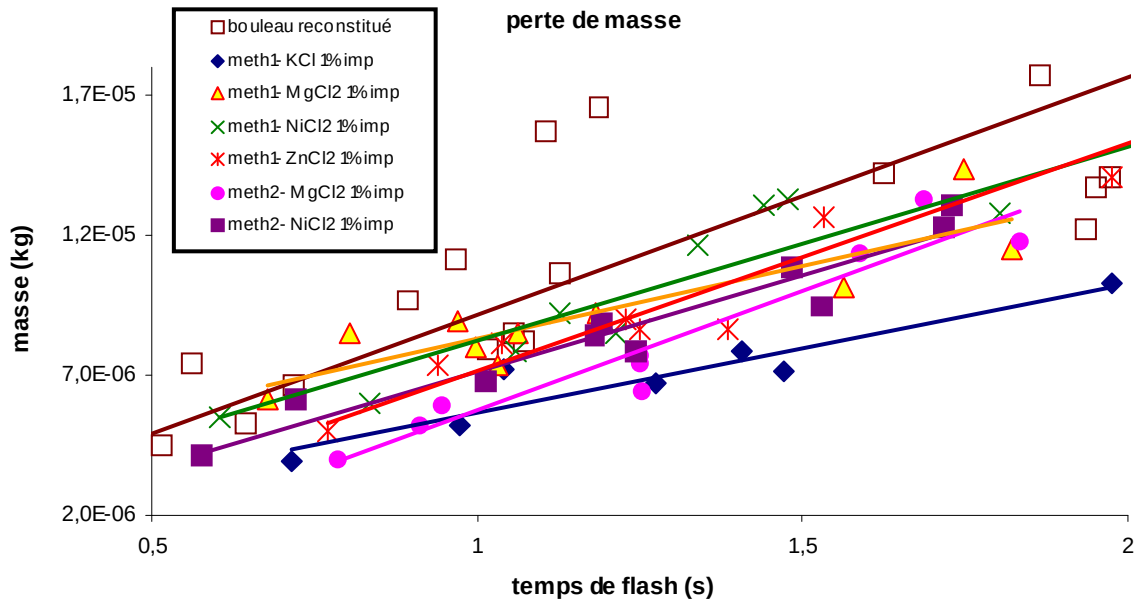


Figure A7.16 Evolution de la perte de masse des échantillons de bouleau réel brut et imprégné par différents catalyseurs (kg) en fonction du temps de flash (s), (zone 0,5 à 2s)

La figure A7.17 correspond à la figure IV.3 du chapitre IV

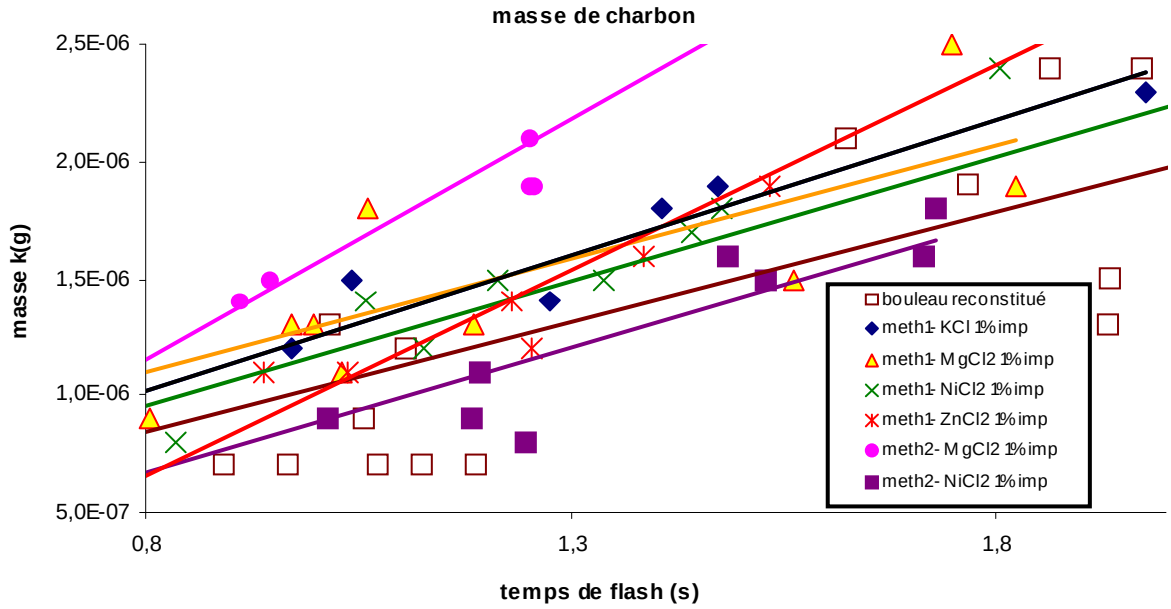


Figure A7.17 Evolution de la masse de charbon produit par des échantillons irradiés de bouleau reconstitué brut et imprégné par différents catalyseurs (kg), en fonction du temps de flash (s) (zone 0,8 à 2s)

A8 Effet du Contre Ion

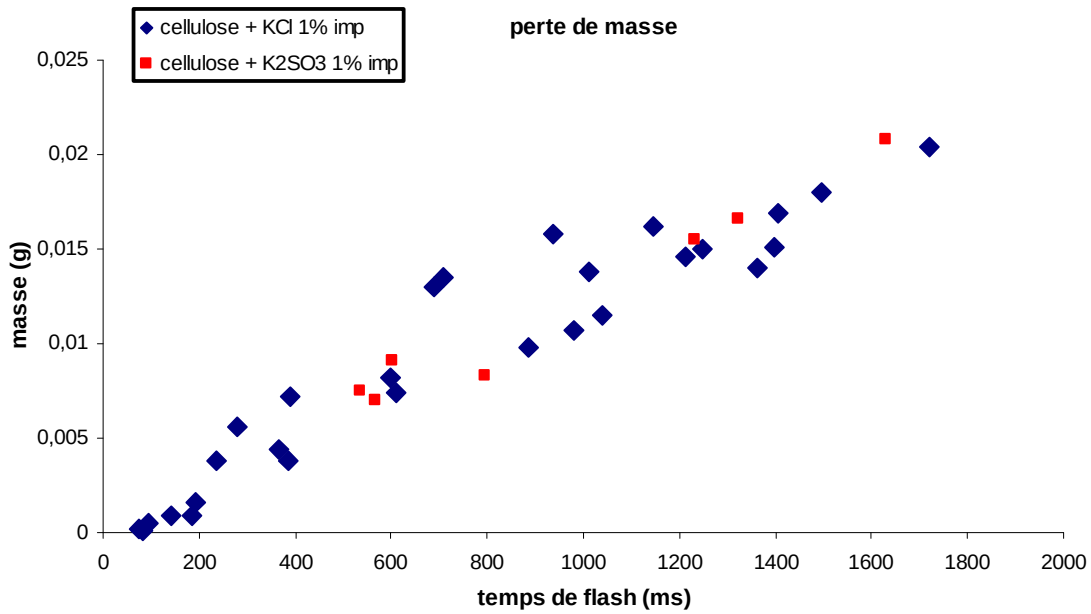


Fig A8 -1: Evolution de la perte de masse des échantillons de cellulose imprégnée par KCl 1% et K_2SO_3 1% (g) en fonction du temps de flash (ms)

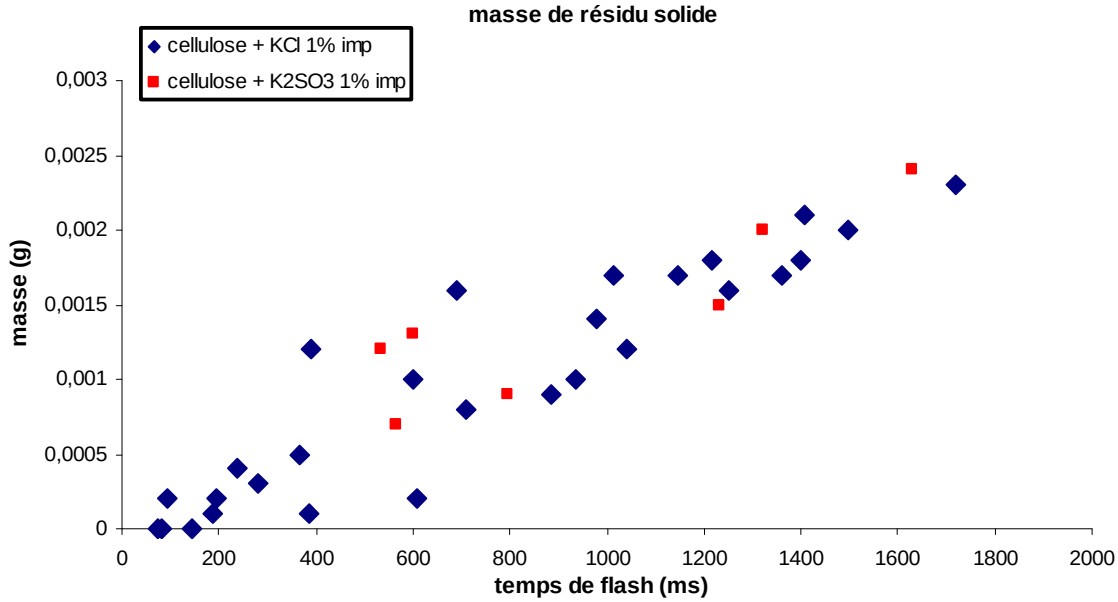


Fig A8 -2: Evolution de la masse de liquide produite par des échantillons irradiés cellulose imprégnée par KCl 1% et K_2SO_3 1% (g) en fonction du temps de flash (ms)

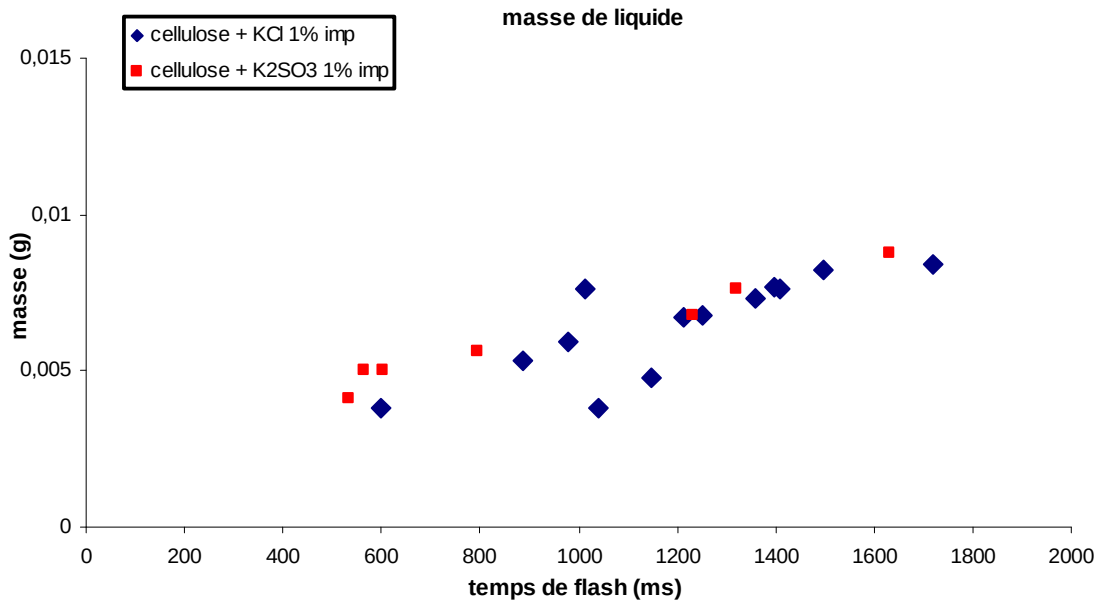


Fig A8 -3: Evolution de la masse de charbon produite par des échantillons irradiés cellulose imprégnée par KCl 1% et K_2SO_3 1% (g) en fonction du temps de flash (ms)

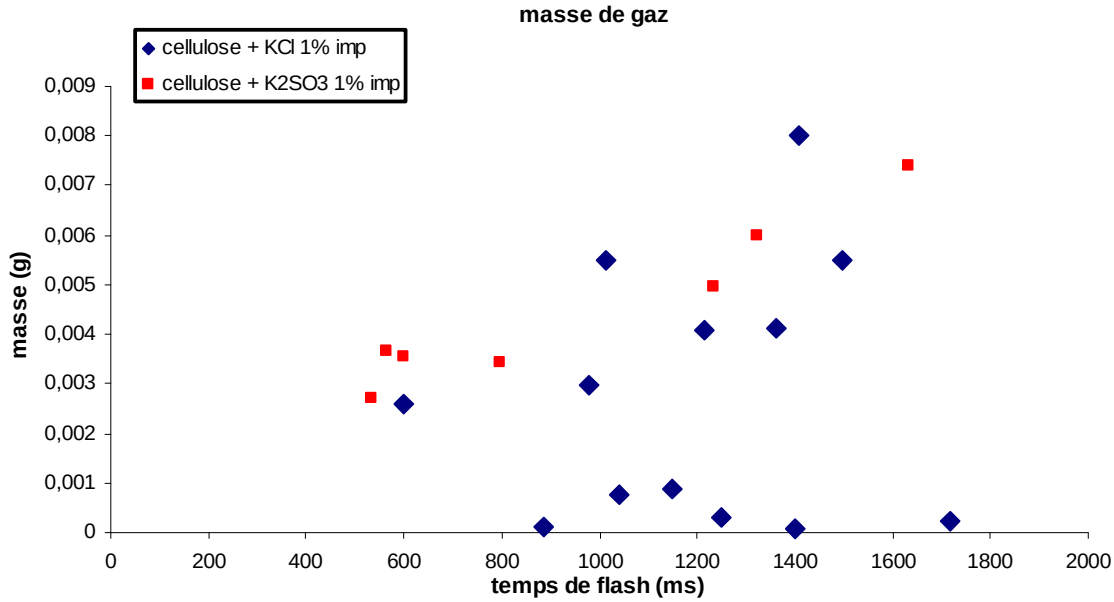


Fig A8 -4: Evolution de la masse de gaz produite par des échantillons irradiés cellulose imprégnée par KCl 1% et K_2SO_3 1% (g) en fonction du temps de flash (ms)

A9 Exemples de composition des gaz

Dans les chapitres III et IV, on donne les fractions volumiques des gaz sous forme de moyennes. En effet l'évolution des fractions volumiques des gaz semble indépendante du temps de flash quelque soit la biomasse et quelque soit la nature de l'ajout. Nous donnerons un exemple de fraction volumique pour un gaz et pour chaque biomasse.

L'analyse de ces figures montre qu'en calculant la moyenne des valeurs des fractions volumiques, on peut estimer que les moyennes que nous donnons dans les chapitres III et IV pour les fractions volumiques sont définies à plus ou moins 0,04 pour CO, CO_2 et H_2 d'une part et 0,02 d'autre part pour les hydrocarbures. Afin de souligner cette différence nous ferons varier la nature du gaz dont nous présentons la fraction volumique.

Cellulose

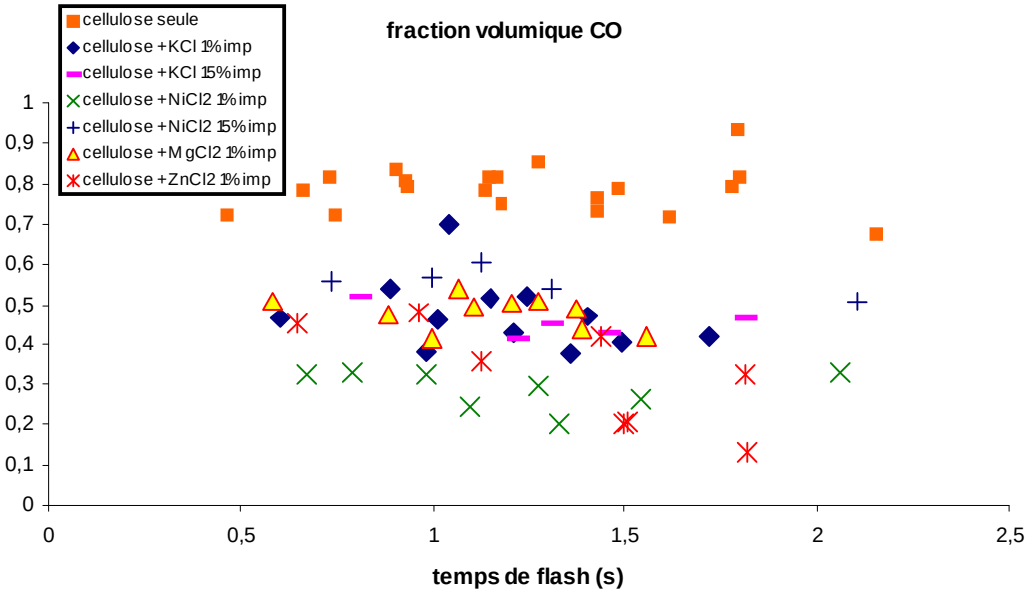


Figure A9.1 Evolution de a fraction volumique de CO au sein des gaz issus de la pyrolyse de la cellulose brute ou imprégnée en fonction du temps de flash (s)

Lignine

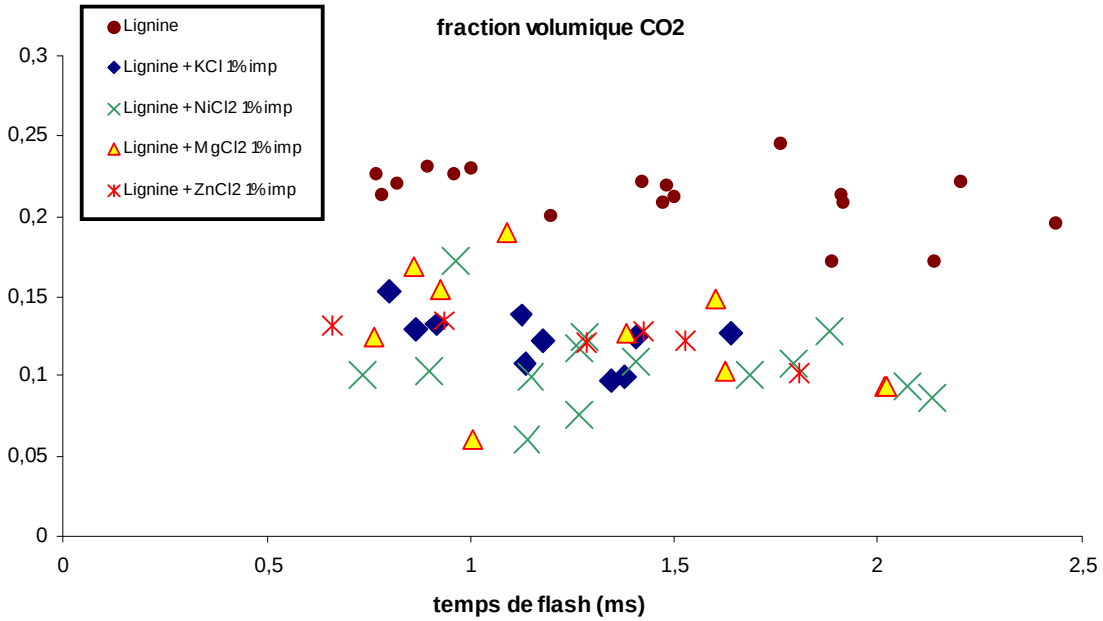


Figure A9.2 Evolution de a fraction volumique de CO_2 au sein des gaz issus de la pyrolyse de la lignine brute ou imprégnée en fonction du temps de flash (s)

Xylane

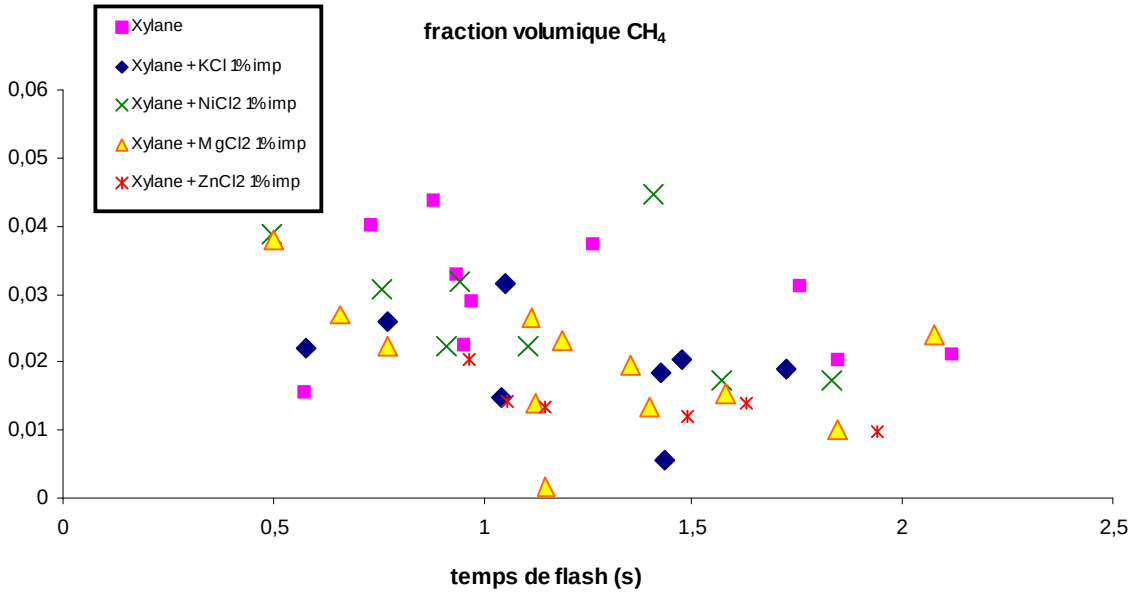


Figure A9.3 Evolution de a fraction volumique de CH_4 au sein des gaz issus de la pyrolyse du xylane brut ou imprégné en fonction du temps de flash (s)

Bouleau reconstitué

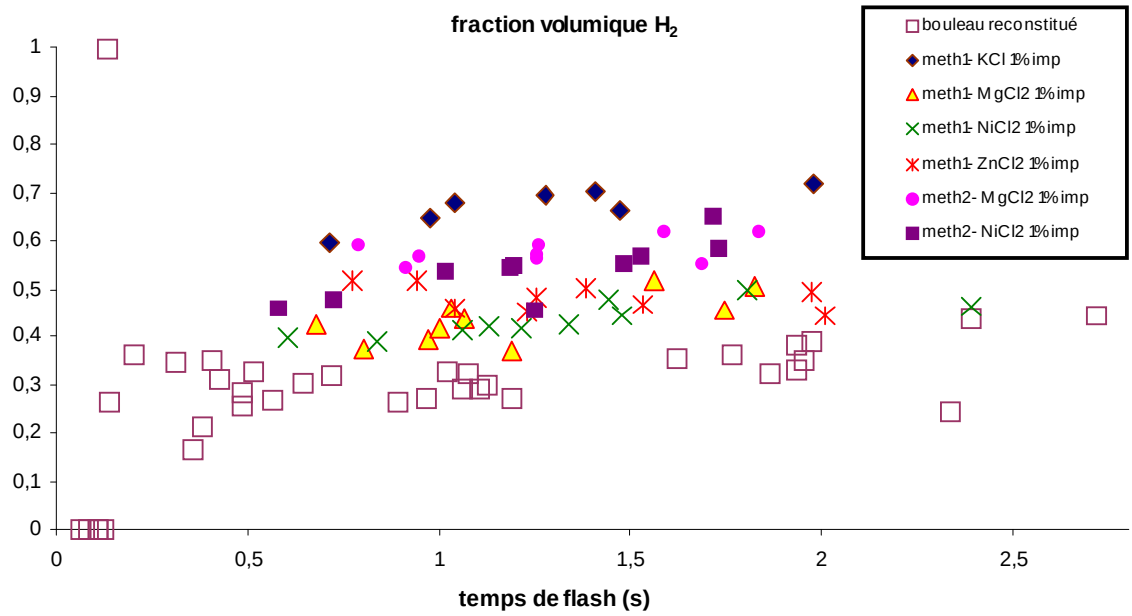


Figure A9.4 Evolution de a fraction volumique de CH_4 au sein des gaz issus de la pyrolyse du bouleau reconstitué brut ou imprégné en fonction du temps de flash (s)

Bouleau réel

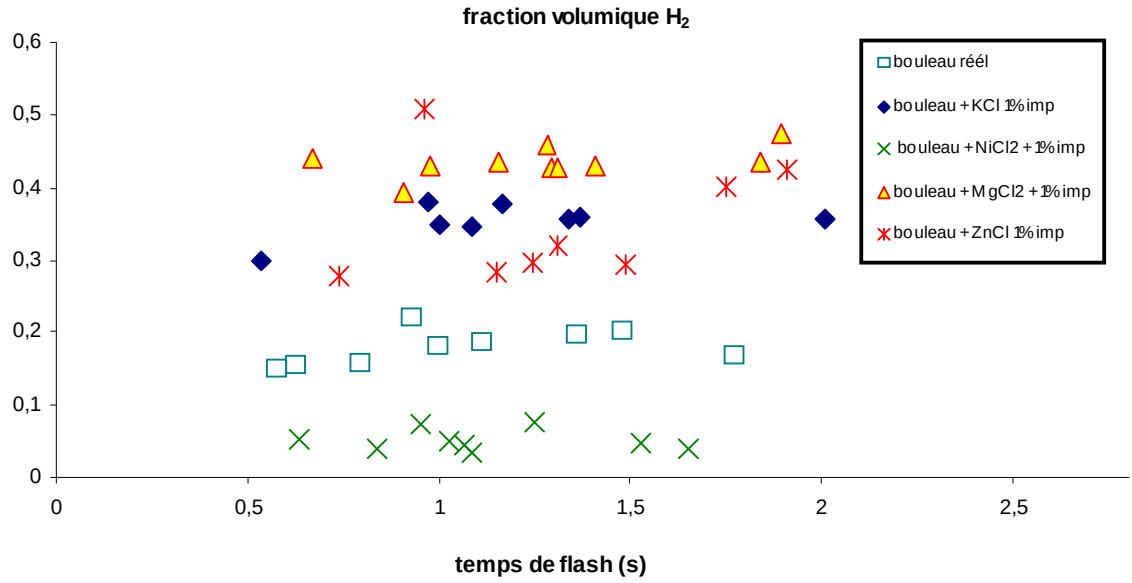


Figure A9.5 Evolution de a fraction volumique de CH_4 au sein des gaz issus de la pyrolyse du bouleau réel brut ou imprégné en fonction du temps de flash (s)

Bouleau lavé

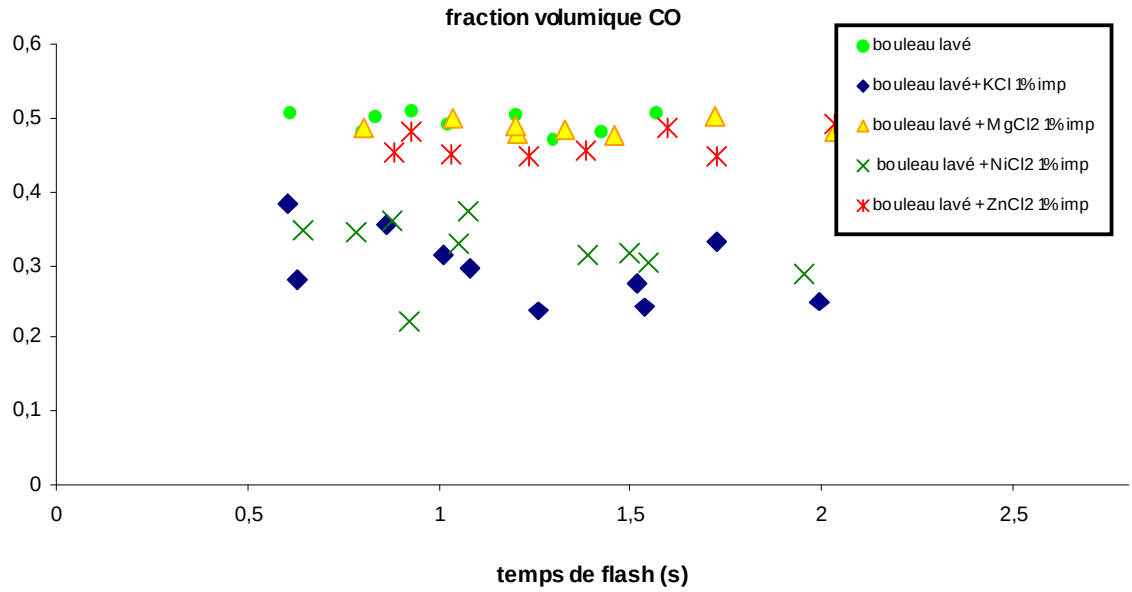


Figure A9.4 Evolution de a fraction volumique de CH_4 au sein des gaz issus de la pyrolyse du bouleau réel lavé brut ou imprégné en fonction du temps de flash (s)

INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE
DE LORRAINE

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

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :
Monsieur Gilles FLAMANT, Directeur de Recherche, PROMES, Font Romeu Odeillo

Monsieur Christophe GEANTET, Directeur de Recherche, Institut de Recherche sur la Catalyse, Villeurbanne

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

Madame Maud AUBER

NANCY BRABOIS
2, AVENUE DE LA
FORET-DE-HAYE
BOITE POSTALE 3
F - 54501
VANDŒUVRE CEDEX

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

"Effet catalytique de certains inorganiques sur la sélectivité des réactions de pyrolyse rapide de biomasses et de leurs constituants"

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 15 juillet 2009
Le Président de l'I.N.P.L.,
F. LAURENT

TEL. 33/03.83.59.59.59
FAX. 33/03.83.59.59.55