Université de Toulouse

THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :
Institut National Polytechnique de Toulouse (INP Toulouse)

Discipline ou spécialité :

Génie des procédés et de l'Environnement

Présentée et soutenue par :
Cristina Serbanescu

le : mercredi 3 novembre 2010

Titre :

Étude et modélisation de la dégradation pyrolytique
des mélanges complexes de composés organiques

JURY

MM. JUNG Céline Gisèle, Professeur, Université Libre de Bruxelles ..... Rapporteur
M. TODINCA Teodor, Professeur, Université Polytechnique de Timisoara.....Rapporteur
M. BOZGA Grigore, Professeur, Université Polytechnique de Bucarest.....Membre
M. SOUDAIS Yannick, Maître-Assistant, EMAC, Albi.....Co-directeur de thèse
M. BARNA Radu, Professeur,EMAC, Albi ..... Directeur de thèse

---

Ecole doctorale :
Mécanique, Energétique, Génie civil et Procédés (MEGeP)

Unité de recherche :
R.A.P.S.O.D.E.E. (Ecole des Mines d'Albi-Carmaux)

Directeur(s) de Thèse :

M. Radu BARNA et M. Yannick SOUDAIS

Rapporteurs :

MM. Céline Gisèle JUNG et M. Teodor TODINCA

« C'est une triste chose de penser que la nature parle
et que le genre humain n'écoute pas »
(Victor Hugo, « Carnets », ed. Postume, 1954)

REMERCIEMENTS

Je remercie premièrement à Dieu, la Sainte Trinité, pour être née et aussi pour toute ma vie.

Deuxièmement je remercie mes encadrants : M Yannick Soudais et M Radu Barna pour leur aide scientifique et pour m'avoir confié ce sujet de thèse. Aussi je dois les remercier pour avoir patience envers moi à cause de mes problèmes de santé qui m'ont rendu parfois incapable de continuer le travail dans un rythme normal.

Je tiens à remercier de tout mon cœur aux M Grigore Bozga et M Gheorghe Soare, professeurs à l'Université Polytechnique de Bucarest, pour leur aide scientifique et soutien moral tout au long de la thèse. Aussi un remerciement du fond de mon cœur à M Ionuț Banu, docteur ingénieur en génie chimique, pour tout son aide avec la rédaction de ma thèse, pour ses conseils scientifiques et généralement pour son amitié.

Pour la partie expérimentale de cette thèse je tiens à remercier les techniciens avec lesquels j'ai travaillé, surtout Mme Céline Boachon et M. Jean-Claude Poussin et ainsi que M. Jean-Marie Sabathier, M Philippe Accart, Mme Christine Rolland, M Bernard Auduc, Mme Sylvie Del Confetto, M Denis Marty.

Des remerciements aussi pour M Jean-Louis Dirion, Mme Paule Gongon, M Jaques Fages, Mme Anne-Marie Fontes et Mme Elisabeth Plouard.

Bien sur, je veux mentionner ceux qui ont été les plus proches de moi et m'ont soutenue sur tous les plans. Ce sont mes chers parents : Dan et Doina ainsi que ma sœur Rodica. Je n'oublie pas M. Cristian Tudoran qui m'a beaucoup et gentiment aidée en me proposant un contrat pendant la dernière année de la thèse.

Puis un grand merci à tous ceux qui ont contribué d'une manière ou une autre à la réalisation de cette thèse soit par leur soutien moral soit par leur aide effectif pendant la thèse, amis ou simples collègues d'ici et de Roumanie. Je veux surtout mentionner Mouna Chkir, Marcio Martins, Mohammed-Hedi Romdhana et Younes Chhiti - mes collègues de bureau, ensuite Carole Couhert, Leslie Carlier, Cristina Lipşa, Maria Lupşea, Diana Mango, Horea Szedlacsek, Magdalena Boşomoiu, Florentina Mocanu, Loredana Drăghiciu, Panait Clara-Gabriela, Juliana Popa, Francisco Sepulveda, Florentina Taloş, Toma Chițu avec sa femme, Marius Draga avec sa femme, Denis Ponomarev, Julia Hohlova, Florina Răvdan, Johannes Hirning…

Je m'excuse auprès de ceux dont le nom n'apparaîtrait pas ici. Au fond de moi, je les assure que je ne les ai pas oubliés.

Pour tous je souhaite du fond de mon cœur qu'ils soient heureux.

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION 1
I. Synthèse bibliographique 2
1.1. Analyse thermique 6
1.1.1. Généralités sur l'analyse thermique 6
1.1.2. Thermogravimétrie (TG) 7
1.1.3. Thermogravimétrie dérivative (DTG) 8
1.1.4. Analyse thermique différentielle (DTA) 9
1.2. Cinétique chimique hétérogène en phase solide 11
1.2.1. Généralités sur la cinétique chimique 11
1.2.2. Généralités sur la cinétique chimique en phase solide 11
1.2.3. Étude bibliographique sur la cinétique hétérogène 15
1.2.4. Cinétique model-free 18
1.3. Dégradation thermique des déchets organiques et de la biomasse 20
1.3.1. Pyrolyse lente sous azote 20
1.3.2. Gazéification à la vapeur d'eau 23
1.4. Polychloroprène 27
1.5. Biomasse sèche - bois énergie 29
1.5.1. Généralités sur le bois 29
1.5.2. Composition chimique 30
1.5.3. Bois énergie 33
1.5. Conclusions et objectives 34
II. Matières premières et méthodes expérimentales 36
2.1. Dispositifs expérimentaux 40
2.1.1. Appareil TG-ATD pour des expériences à échelle laboratoire 40
2.1.1.1. Pyrolyse lente sous azote en TG-ATD 40
2.1.1.2. Gazéification à la vapeur d'eau en TG-ATD 42
2.1.2. Four Aubry pour des expériences à échelle pilote 43
2.1.2.1 Pyrolyse lente sous azote 43
2.1.2.2 Gazéification à la vapeur d'eau 44
2.2. Matériaux 47
2.2.1. Généralités 47
2.2.2. Polychloroprène 47
2.2.3. Biomasse sèche – bois énergie 47
2.2.4. Caractérisation physico-chimique 49
2.3. Méthodes et protocoles mis en œuvre 53
2.3.1. Mesure de la température réelle de l'échantillon 53
2.3.1.1. Expériences de pyrolyse en four Aubry pour mesure de la température réelle. 54
2.3.1.2. Expériences de gazéification en four Aubry pour mesure de la température réelle 56
2.3.2. Protocoles pour les expériences à échelle laboratoire (TG-ATD) 59
2.3.2.1. Protocole pour la pyrolyse lente sous azote en TG-ATD 59
2.3.2.2. Protocole pour la gazéification à la vapeur d'eau en TG-ATD 59
2.3.3. Protocoles pour les expériences à échelle pilote (four Aubry) 60
2.3.3.1. Protocole de pyrolyse lente sous azote en four Aubry 61
2.3.3.2. Protocole de gazéification à la vapeur d'eau en four Aubry 61
2.4. Exploitation des résultats 65

2.5. Conclusions 67
III. Étude et modélisation de la pyrolyse lente sous azote du polychloroprène 68
3.1. Résultats expérimentaux 72
3.1.1. Résultats expérimentaux en TG-ATD 72
3.1.1.1. Analyse des courbes 72
3.1.1.2. Interprétation des résultats 74
3.1.2. Résultats expérimentaux en four Aubry 75
3.1.2.1. Analyse des courbes 75
3.1.2.2. Interprétation des résultats 80
3.1.3. Comparaison des résultats expérimentaux sur les deux installations 81
Hypothèse de mécanisme de déhydrochloruration 82
Confirmation de l'hypothèse de la déhydrochloruration : analyse des spectres IRTF 82
3.2. Modélisation 85
3.2.1. Modèle cinétique empirique 85
3.2.1.1. Formulation mathématique du modèle de Font 85
3.2.1.2. Résultats du modèle empirique pour le TG-ATD 88
3.2.2. Modèle cinétique radicalaire 95
3.2.2.1. Formulation mathématique du modèle cinétique de Faravelli 95
3.2.2.2. Résultats du modèle radicalaire pour le TG-ATD 96
3.2.3. Comparaison entre les deux modèles cinétiques considérées 99
3.2.4. Cinétique model-free (approximation de Coats et Redfern) 100
3.3. Conclusions 104
IV. Étude et modélisation de la décomposition thermique de la cellulose : 106
4.1. Résultats expérimentaux pour la pyrolyse lente sous azote 110
4.1.1. Résultats expérimentaux en TG-ATD 110
4.1.1.1. Analyse des courbes 110
4.1.1.2. Interprétation des résultats 114
4.1.2. Résultats expérimentaux en four Aubry 118
4.1.2.1. Analyse des courbes 118
4.1.2.2. Interprétation des résultats 120
4.2. Modélisation de la pyrolyse de la cellulose 123
4.2.1. Formulation mathématique du modèle Kilzer-Broido modifié (KBM) 124
4.2.2. Résultats du modèle KBM pour le TG-ATD 125
4.2.3. Résultats du modèle KBM pour le four Aubry 127
4.2.4. Cinétique model-free (approximation de Coats et Redfern) 130
4.3. Résultats expérimentaux pour la gazéification à la vapeur d'eau 133
4.3.1. Résultats expérimentaux en TG-ATD modifié 133
4.3.1.1. Analyse des courbes 133
4.3.1.2. Interprétation des résultats 137
4.3.2. Résultats expérimentaux en four Aubry modifié 138
4.3.2.1. Analyse des résultats 138
4.3.2.2. Interprétation des résultats 142
Schéma proposé pour la dégradation thermique de la cellulose 142
4.4. Modèle cinétique pour la gazéification à la vapeur d'eau 144
4.4.1. Aspects théoriques sur la gazéification à la vapeur d'eau des pastilles de cellulose / bois 144
4.4.2. Modélisation du processus de gazéification au niveau du grain 145
4.4.2.1. Hypothèses du modèle 145

4.4.2.2. Chimie du processus....146
4.4.2.3. Variables et équations mathématiques du modèle....148
4.4.3. Résolution mathématique du modèle cinétique....151
4.4.4. Résultats du modèle cinétique en four Aubry modifié....153
4.5. Conclusions....161
V. Étude de la pyrolyse lente sous azote de la biomasse....164
5.1. Résultats expérimentaux....168
5.1.1. Résultats expérimentaux en TG-ATD....169
5.1.1.1. Analyse des courbes....169
5.1.1.2. Interprétation des résultats....180
Analyse d'un ordre chronologique pour la dégradation....181
Confirmation de l'ordre chronologique pour la dégradation....183
VI. Conclusion générale et perspectives....189
VII. Nomenclature et annexes....195
7.1 NOMENCLATURE....197
7.2 ANNEXES....203
Annexe 1....205
Schéma du protocole expérimental de la préparation des pastilles et des morceaux de pastilles utilisées dans l'appareil TG-ATD....205
Annexe 2....206
Protocole d'analyse par CPG-SM des goudrons et des gaz de pyrolyse en atmosphère d'azote dans le TG-ATD....**Error! Bookmark not defined.**
Annexe 3....211
Protocoles de récupération et analyse des goudrons de pyrolyse et des gaz permanents....211
Annexe 4....213
Schéma de la cloche en alumine....213
Annexe 5....214
Caractérisation des matériaux pour les expériences en TG-ATD....214
Annexe 6....215
Caractéristiques de l'analyseur TG-DTA 92 16 {SETARAM}....215
Annexe 7....216
Lignes de base et filtration des données expérimentales....216
VIII. Références....233

LISTE DES FIGURES

Figure I.1. Eléments généraux pour un appareil de thermo analyse 7
Figure I.2. Comparaison entre la courbe a - intégrale (TG) et b - dérivée (DTG) de la perte de masse 9
Figure I.3. Schéma général d'un dispositif expérimental de DTA (d'après {Wendlandt, 1986}) 10
Figure I.4. Courbes cinétiques caractéristiques pour les principaux types de modèles cinétiques : 12
Figure I.5. Schéma cinétique générale pour la pyrolyse d'un polymère produisant du char 17
Figure I.6. Méthode isoconversionnelle – choix des températures à différents taux de conversion et vitesses de chauffage (б) (d'après {J.D. Menczel, 2009}) 19
Figure I.7. Schéma réactionnel général pour la pyrolyse d'un déchet (adaptée d'après {Antonini, 2003}) 21
Figure I.8. Schéma de principe d'un four de pyrolyse des déchets (d'après {Antonini, 2003}) 22
Figure I.9. Réactions générales de gazéification (d'après {Ullmann's, 1989}) 24
Figure I.10. Schéma de la pyrolyse du bois (d'après {Trouy-Triboulot}) 26
Figure I.11. Principe de la polymérisation en émulsion du polychloroprène (d'après {Locatelli}) 27
Figure I.12. Structures chimiques du polychloroprène : a – 1,4 trans ; b- 1,4 cis ; c- 1,2 ; d – 3,4 28
Figure I.13. Structure anatomique d'un bois (d'après {Trouy-Triboulot}) 29
Figure I.14. Structure de la cellobiose 30
Figure I.15. Structure représentative d'une chaîne polymérique de cellulose avec les liaisons d'hydrogène 31
Figure I.16. Principaux constituants de l'hémicellulose (cycles C5 et C6) 31
Figure I.17. Structure de la lignine 32
Figure I.18. Représentation simplifiée de trois unités de base des lignines 32
Figure I.19. Types de bois combustible : a - bûches, b - bois déchiqueté, c - granulés de bois 33
Figure I.20. Capacités de l'énergie renouvelable en 2006 (d'après {REN21, 2007}) 33
Figure II.1. Appareil TG-ATD (d'après {SETARAM}) 40
Figure II.2. Schéma des parties composantes et de la circulation des fluides pour le TG-ATD 41
Figure II.3. Circulation des fluides pour le TG-ATD modifié 42
Figure II.4. Four Aubry 43
Figure II.5. Entrées d'azote dans le four Aubry : 1 – sole du four, 2 – tige de la balance 43
Figure II.6. Schéma des parties composants et de la circulation des fluides pour le four Aubry 44
Figure II.7. Four Aubry modifié et ses unités auxiliaires pour la gazéification à la vapeur d'eau : 45
Figure II.8. Circulation des fluides pour le four Aubry modifié 46
Figure II.9 Image MEB et distribution granulométrique de la cellulose microcristalline pure 51
Figure II.10. Image MEB et distribution granulométrique du xylan de bois de hêtre 52
Figure II.11. Image MEB et distribution granulométrique de la lignine alcaline 53
Figure II.12. Comparaison température du four vs. température de l'échantillon pour expériences de pyrolyse en four Aubry 54
Figure II.13. Différence entre la température du four et la température de réaction 55
Figure II.14. Température de l'échantillon (température de réaction) pour pyrolyse en four Aubry 55
Figure II.15. Emplacement du thermocouple supplémentaire pour expériences en four Aubry modifié : a- emplacement à l'extérieur de la pastille, b- emplacement à l'intérieur de la pastille 56
Figure II.16. Comparaison température intérieure vs. température extérieure pour la gazéification en four Aubry modifié 57
Figure II.17. Différence entre la température à l'intérieur et à l'extérieur de la pastille pour expériences de gazéification (four Aubry modifié) 57
Figure II.18. Différence entre la température du four et la température de réaction 58
Figure II.19. La température de l'échantillon (température de réaction) pour la gazéification en four Aubry modifié vs température du four 58
Figure II.20. Programme de chauffage pour la pyrolyse en TG-ATD 59
Figure II.21. Protocoles de gazéification à 10 $K.min^{-1}$ en TG-ATD modifié : 60
Figure II.22. Programme de chauffage pour la pyrolyse en four Aubry 61
Figure II.23. Programme de chauffage (G2) pour la gazéification à 10 $K.min^{-1}$ en four Aubry modifié 61
Figure II.24. Programme de chauffage pour protocole G2 (four Aubry modifié) 62
Figure II.25. Programme de chauffage pour protocole GR (four Aubry modifié) 62
Figure II.26. Programme de chauffage pour protocole P (four Aubry modifié) 64

Figure II.27. Présentation de la méthode d'interprétation des résultats expérimentaux pour les expériences de dégradation thermique 65
Figure III.1. Courbes TG, DTG et DTA pour la pyrolyse du polychloroprène en TG-ATD 73
Figure III.2. Taux de conversion pour la pyrolyse du polychloroprène en TG-ATD à différentes vitesses de chauffage 74
Figure III.3. Courbes TG pour la pyrolyse du polychloroprène en four Aubry 76
Figure III.4. Pyrolyse du polychloroprène en four Aubry à 5 K.min^{-1} (courbe TG, m=f(T)) 76
Figure III.5. Pyrolyse du polychloroprène en four Aubry à 10 K.min^{-1} (courbe TG, m=f(T)) 77
Figure III.6. Pyrolyse du polychloroprène dans le four Aubry à 15 K.min^{-1} (courbe TG, m=f(T)) 77
Figure III.7. Filtration de la perte de masse pour l'étape A (polychloroprène, 10g, four Aubry, 5 K.min^{-1}) 78
Figure III.8. Filtration de la perte de masse pour l'étape B (polychloroprène, 10g, four Aubry, 5 K.min^{-1}) 78
Figure III.9. Filtration de la perte de masse pour les étapes C et D 79
Figure III.10. Filtration de la température pour l'étape A (polychloroprène, 10g, four Aubry, 5 K.min^{-1}) 79
Figure III.11. Filtration de la température pour l'étape B (polychloroprène, 10g, four Aubry, 5 K.min^{-1}) 79
Figure III.12. Taux de conversions pour la pyrolyse du polychloroprène en four Aubry 80
Figure III.13. Comparaison des courbes TG obtenues pour la pyrolyse à 10 K.min^{-1} du polychloroprène effectuée à deux échelles différentes 81
Figure III.14. Enregistrement en fonction du temps de l'absorbance du HCl : 83
Figure III.15. a – courbe TG pour la pyrolyse lente sous azote du polychloroprène à 30 K.min^{-1}, b – variation du maximum d'absorbance du HCl en fonction de la température 84
Figure III.16. Schéma cinétique de Font (d'après {Font, 2005}) 86
Figure III.17. Organigramme de programmation pour le modèle empirique de Font à 3 paramètres 87
Figure III.18. Organigramme de programmation pour le modèle empirique de Font à 6 paramètres 87
Figure III.19. Organigramme de programmation pour le modèle empirique de Font à 9 paramètres 88
Figure III.20. Modèle à 3 paramètres cinétiques (polychloroprène, TG-ATD, 10 K.min^{-1}) 89
Figure III.21. Modèle à 3 paramètres cinétiques (polychloroprène, TG-ATD, 20 K.min^{-1}) 89
Figure III.22. Modèle à 3 paramètres cinétiques (polychloroprène, TG-ATD, 30 K.min^{-1}) 90
Figure III.23. Modèle à 6 paramètres cinétiques (polychloroprène, TG-ATD, 10 K.min^{-1}) 90
Figure III.24. Modèle à 6 paramètres cinétiques (polychloroprène, TG-ATD, 20 K.min^{-1}) 91
Figure III.25. Modèle à 6 paramètres cinétiques (polychloroprène, TG-ATD, 30 K.min^{-1}) 91
Figure III.26. Modèle à 9 paramètres cinétiques (polychloroprène, TG-ATD, 10 K.min^{-1}) 92
Figure III.27. Modèle à 9 paramètres cinétiques (polychloroprène, TG-ATD, 20 K.min^{-1}) 92
Figure III.28. Modèle à 9 paramètres cinétiques (polychloroprène, TG-ATD, 30 K.min^{-1}) 93
Figure III.29. Organigramme de programmation pour le modèle Faravelli 97
Figure III.30. Courbes simulées vs courbes expérimentales pour le modèle radicalaire 97
Figure III.31. Courbes simulées vs courbes expérimentales pour le modèle radicalaire 98
Figure III.32. Courbes simulées vs courbes expérimentales pour le modèle radicalaire 98
Figure III.33. Méthode isoconversionnelle pour la pyrolyse du polychloroprène en TG-ATD 101
Figure III.34. Variation de l'énergie d'activation avec le taux de conversion 101
Figure III.35. Méthode isoconversionnelle pour la pyrolyse du polychloroprène en four Aubry 102
Figure III.36. Variation de l'énergie d'activation avec le taux de conversion 103
Figure IV.1. Courbes TG et DTG pour la pyrolyse de la cellulose à 10 K.min^{-1} en TG-ATD (mode TG seule, pa) 112
Figure IV.2. Courbes TG, DTG et ATD pour la pyrolyse de la cellulose à différentes températures finales et 10 K.min^{-1} en TG-ATD (mpa) 113
Figure IV.3. Taux de conversions pour la pyrolyse de la cellulose à 10 K.min^{-1} en TG-ATD 115
Figure IV.4. Taux de conversions pour la pyrolyse de la cellulose à différentes températures finales et 115
Figure IV.5. Courbes TG pour la pyrolyse de la cellulose dans le four Aubry (p) 118
Figure IV.6. Pyrolyse de la cellulose dans le four Aubry à 5 K.min^{-1} (courbe TG, m=f(T)) 119
Figure IV.7. Pyrolyse de la cellulose dans le four Aubry à 10 K.min^{-1} (courbe TG, m=f(T)) 119
Figure IV.8. Pyrolyse de la cellulose dans le four Aubry à 15 K.min^{-1} (courbe TG, m=f(T)) 120
Figure IV.9. Taux de conversions pour la pyrolyse de la cellulose en four Aubry 121
Figure IV.10. Schéma réactionnel de Shafizadeh pour la cinétique de la pyrolyse de la cellulose 123
Figure IV.11. Schéma réactionnel du modèle cinétique Kilzer Broido modifié (KBM) 124
Figure IV.12.Résultats du modèle KBM optimisé pour la pyrolyse de la cellulose à 10 K.min^{-1} en TG-ATD 126
Figure IV.13. Modèle KBM optimisé pour toutes espèces à 10 K.min^{-1} (cellulose, TG-ATD) 126
Figure IV.14. Modèle KBM optimisé pour 5 K.min^{-1} (cellulose, four Aubry) 127

Figure IV.15. Modèle KBM optimisé pour 10 K.min^{-1} (cellulose, four Aubry) 127
Figure IV.16. Modèle KBM optimisé pour 15 K.min^{-1} (cellulose, four Aubry) 128
Figure IV.17. Modèle KBM optimisé pour toutes espèces à 5 K.min^{-1} (cellulose, four Aubry) 128
Figure IV.18.Modèle KBM optimisé pour toutes espèces à 10 K.min^{-1} (cellulose, four Aubry) 129
Figure IV.19. Modèle KBM optimisé pour toutes espèces à 15 K.min^{-1} (cellulose, four Aubry 129
Figure IV.20. Méthode isoconversionnelle pour la pyrolyse de la cellulose en four Aubry 131
Figure IV.21. Variation de l'énergie d'activation avec le taux de conversion 132
Figure IV.22.Courbes TG, DTG et DTA pour la gazéification à la vapeur d'eau de la cellulose en TG-ATD modifié (protocole G1) 134
Figure IV.23. Courbes TG, DTG et DTA pour la gazéification à la vapeur d'eau de la cellulose en TG- ATD modifié (protocole G2) 135
Figure IV.24. Comparaison des courbes obtenues pour la gazéification à la vapeur d'eau (80 %HR à 60 °C) de la cellulose à 10 K.min^{-1} en TG-ATD (protocoles G1 et G2) 136
Figure IV.25. Schémas réactionnels pour la gazéification à la vapeur d'eau en TG-ATD modifié : 137
Figure IV.26.Composition moyenne du syngaz pour étape III de gazéification (four Aubry modifié, G2) 140
Figure IV.27. Composition moyenne du syngaz pour étape III de gazéification (four Aubry modifié, GR) 140
Figure IV.28. Composition moyenne du gaz émis pendant la première étape, de pyrolyse 141
Figure IV.29. Composition moyenne du gaz émis pendant l'étape II des protocoles de gazéification (four Aubry modifié) : a – protocole G2, b – protocole GR ; 1 – H_2, 2 – CO, 3 – CO_2, 4 – CH_4 141
Figure IV.30. Composition moyenne du gaz émis pendant l'étape III des protocoles de gazéification (four Aubry modifié) : a – protocole G2, b – protocole GR ; 1 – H_2, 2 – CO, 3 – CO_2, 4 – CH_4 141
Figure IV.31. Schéma cinétique pour la dégradation thermique de la cellulose 142
Figure IV.32. Dimensions de la pastille initiale de cellulose pour expériences de gazéification en four Aubry modifié 145
Figure IV.33. Organigramme de programmation pour le modèle de gazéification à la vapeur d'eau 151
Figure IV.34. Maillage pour discrétisation sur deux dimensions 152
Figure IV.35. Courbe simulée de l'évolution du taux de conversion du solide suivant le taux d'humidité en fonction du temps (cellulose, four Aubry modifié) 154
Figure IV.36. Courbe simulée de la variation de la porosité moyenne de la pastille suivant le taux d'humidité en fonction du temps (cellulose, four Aubry modifié) 156
Figure IV.37. Simulation pour la variation de la porosité de la pastille avec le temps et le rayon 156
Figure IV.38. Simulation pour la variation de la porosité de la pastille avec le temps et le rayon 157
Figure IV.39. Simulation pour la variation de la porosité de la pastille avec le temps et le rayon 157
Figure IV.40. Simulation pour la variation de la porosité de la pastille avec le temps et le rayon 157
Figure IV.41. Simulation de la variation de la masse normalisée avec le temps (four Aubry modifié) 158
Figure IV.42. Variation des fractions massiques des gaz avec le rayon de la pastille au temps final de gazéification pour 10 %HR 158
Figure IV.43. Variation des fractions massiques des gaz avec le rayon de la pastille au temps final de gazéification pour 30 %HR 159
Figure IV.44. Variation des fractions massiques des gaz avec le rayon de la pastille au temps final de gazéification pour 50 %HR 159
Figure IV.45. Variation des fractions massiques des gaz avec le rayon de la pastille au temps final de gazéification pour 80 %HR 159
Figure V.1. Courbes TG et DTG pour la pyrolyse de la cellulose pure en TG-ATD 170
Figure V.2. Courbes TG et DTG pour la pyrolyse de l'hémicellulose pure en TG-ATD 170
Figure V.3. Courbes TG et DTG pour la pyrolyse de lignine pure en TG-ATD 171
Figure V.4. Courbes TG et DTG pour la pyrolyse du mélange cellulose - lignine 25 : 75 en TG-ATD 171
Figure V.5. Courbes TG et DTG pour la pyrolyse du mélange cellulose - lignine 50 : 50 en TG-ATD 172
Figure V.6. Courbes TG et DTG pour la pyrolyse du mélange cellulose - lignine 75 : 25 en TG-ATD 172
Figure V.7. Courbes TG et DTG pour la pyrolyse du mélange cellulose - hémicellulose 25 : 75 en TG-ATD 173
Figure V.8. Courbes TG et DTG pour la pyrolyse du mélange cellulose - hémicellulose 50 : 50 en TG-ATD 173
Figure V.9. Courbes TG et DTG pour la pyrolyse du mélange cellulose - hémicellulose 75 : 25 en TG-ATD 174
Figure V.10. Courbes TG et DTG pour la pyrolyse du mélange lignine-hémicellulose 25 : 75 en TG-ATD 174
Figure V.11. Courbes TG et DTG pour la pyrolyse du mélange lignine - hémicellulose 50 : 50 en TG-ATD 175
Figure V.12. Courbes TG et DTG pour la pyrolyse du mélange lignine-hémicellulose 75 : 25 en TG-ATD 175

Figure V.13. Courbes TG et DTG pour la pyrolyse du bois naturel no 1 en TG-ATD 176
Figure V.14.Courbes TG et DTG pour la pyrolyse du bois naturel no 2 en TG-ATD 176
Figure V.15.Courbes TG et DTG pour la pyrolyse du bois modèle en TG-ATD 177
Figure V.16. Interactions cellulose-lignine lors de la pyrolyse lente {Hosoya, 2007} 181
Figure V.17. Image MEB et distributions des tailles de particules du bois modèle 186
Figure 0.1. Ligne de base pour la pyrolyse en TG-ATD (TG et DTG, 10 K.min^{-1}) 216
Figure 0.2 Ligne de base pour la pyrolyse en TG-ATD (TG et DTG, 20 K.min^{-1}) 216
Figure 0.3. Ligne de base pour la pyrolyse en TG-ATD (TG et DTG, 30 K.min^{-1}) 217
Figure 0.4. Ligne de base pour la pyrolyse en TG-ATD (Température et TG, 10 K.min^{-1}) 217
Figure 0.5. Ligne de base pour la pyrolyse en TG-ATD (Température et TG, 20 K.min^{-1}) 218
Figure 0.6. Ligne de base pour la pyrolyse en TG-ATD (Température et TG, 30 K.min^{-1}) 218
Figure 0.7. Ligne de base pour la pyrolyse en four Aubry (Température et TG, 5 K.min^{-1}) 219
Figure 0.8. Ligne de base pour la pyrolyse en four Aubry (Température et TG, 10 K.min^{-1}) 219
Figure 0.9. Ligne de base pour la pyrolyse en TG-ATD (Température et TG, 15 K.min^{-1}) 220
Figure 0.10. Filtration de la perte de masse pour l'étape A (polychloroprène, four Aubry, 10 K.min^{-1}) 220
Figure 0.11. Filtration de la perte de masse pour l'étape B (polychloroprène, four Aubry, 10 K.min^{-1}) 221
Figure 0.12. Filtration de la perte de masse pour les étapes C et D 221
Figure 0.13. Filtration de la perte de masse pour l'étape A (polychloroprène, four Aubry, 15 K.min^{-1}) 222
Figure 0.14. Filtration de la perte de masse pour l'étape B (polychloroprène, four Aubry, 15 K.min^{-1}) 222
Figure 0.15. Filtration de la perte de masse pour les étape C et D 223
Figure 0.16. Filtration de la température pour les étapes C et D (polychloroprène, four Aubry, 5 K.min^{-1}) 223
Figure 0.17. Filtration de la température pour l'étape A (polychloroprène, four Aubry, 10 K.min^{-1}) 224
Figure 0.18. Filtration de la température pour l'étape B (polychloroprène, four Aubry, 10 K.min^{-1}) 224
Figure 0.19. Filtration de la température pour les étapes C et D (polychloroprène, four Aubry, 10 K.min^{-1}) 225
Figure 0.20. Filtration de la température pour l'étape A (polychloroprène, four Aubry, 15 K.min^{-1}) 225
Figure 0.21. Filtration de la température pour l'étape B (polychloroprène, four Aubry, 15 K.min^{-1}) 226
Figure 0.22. Filtration de la température pour les étapes C et D (polychloroprène, four Aubry, 15 K.min^{-1}) 226
Figure 0.23. Filtration de la perte de masse pour l'étape A (cellulose, four Aubry, 5 K.min^{-1}) 227
Figure 0.24. Filtration de la perte de masse pour l'étape B (cellulose, four Aubry, 5 K.min^{-1}) 227
Figure 0.25. Filtration de la perte de masse pour l'étape A (cellulose, four Aubry, 10 K.min^{-1}) 228
Figure 0.26. Filtration de la perte de masse pour l'étape B (cellulose, four Aubry, 10 K.min^{-1}) 228
Figure 0.27. Filtration de la perte de masse pour l'étape A (cellulose, four Aubry, 15 K.min^{-1}) 229
Figure 0.28. Filtration de la perte de masse pour l'étape B (cellulose, four Aubry, 15 K.min^{-1}) 229
Figure 0.29. Filtration de la température pour l'étape A (cellulose, four Aubry, 5 K.min^{-1}) 230
Figure 0.30. Filtration de la température pour l'étape B (cellulose, four Aubry, 5 K.min^{-1}) 230
Figure 0.31. Filtration de la température pour l'étape A (cellulose, four Aubry, 10 K.min^{-1}) 231
Figure 0.32. Filtration de la température pour l'étape B (cellulose, four Aubry, 10 K.min^{-1}) 231
Figure 0.33. Filtration de la température pour l'étape A (cellulose, four Aubry, 15 K.min^{-1}) 232
Figure 0.34. Filtration de la température pour l'étape B (cellulose, four Aubry, 15 K.min^{-1}) 232

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1. Phénomènes thermiques observables en DTA 10
Tableau I.2. Types de mécanismes cinétiques les plus fréquemment rencontrés dans la dégradation thermique des solides 13
Tableau I.3. Types fonctionnels de pyrolyse (d'après {Antonini, 2005}) 22
Tableau I.4. Gaz obtenus lors de la gazéification (d'après {Blaga, 1983}) 24
Tableau I.5. Nombres stoechiométriques typiques du rapport molaire H_2-CO pour quelques produits chimiques de base (d'après {Ullmann's, 1989}) 25
Tableau I.6. Influence de la température de polymérisation sur la répartition des 4 principales structures chimiques du polychloroprène (d'après {Locatelli}) 28
Tableau II.1.Matières premières utilisées 48
Tableau II.2. Caractérisation des matières premières pures 52
Tableau II.3. Température de réaction et température du four pour les expériences en four Aubry 60
Tableau II.4. Récapitulatif des protocoles de gazéification à la vapeur d'eau en four Aubry modifié 63
Tableau III.1. Conditions expérimentales pour la pyrolyse du polychloroprène 72
Tableau III.2.Températures et fractions des pertes de masse de la pyrolyse du polychloroprène en TG-ATD 72
Tableau III.3. Températures, DTG et DTA des pics de la pyrolyse en TG-ATD du polychloroprène 72
Tableau III.4. Températures et taux de conversions de la pyrolyse du polychloroprène en TG-ATD 75
*Tableau III.5.Températures et fractions des pertes de masse de la pyrolyse du polychloroprène en four Aubry** 75
Tableau III.6. Températures et taux de conversions de la pyrolyse du polychloroprène en four Aubry 81
Tableau III.7.Valeurs optimisées pour les paramètres cinétiques du modèle empirique de Font (polychloroprène, TG-ATD) 94
Tableau III.8.Comparaison des paramètres cinétiques pour le modèle empirique dans notre travail (TG-ATD) et dans la littérature {R. FONT, 2005} 94
Tableau III.9. Résultats du modèle Faravelli pour la pyrolyse du polychloroprène en TG-ATD 96
Tableau III.10. Températures à différents taux de conversions de la pyrolyse du polychloroprène en TG-ATD 100
Tableau III.11. Énergies d'activation à différents taux de conversions de la pyrolyse du polychloroprène en TG-ATD 100
Tableau III.12. Températures à différents taux de conversions de la pyrolyse du polychloroprène en four Aubry 102
Tableau III.13. Énergies d'activation à différents taux de conversions de la pyrolyse du polychloroprène en four Aubry 102
Tableau IV.1.Conditions expérimentales pour la pyrolyse de la cellulose 110
Tableau IV.2. Températures et fractions de pertes de masse de la pyrolyse de la cellulose en TG-ATD (mode TG seule, pa) à 10 $K.min^{-1}$ 111
Tableau IV.3 Températures, valeurs de la DTG et DTA au maximum des pics de la pyrolyse de la cellulose en TG-ATD (mode TG seule, pa) à 10 $K.min^{-1}$ 111
Tableau IV.4. Températures et fractions de pertes de masse de la pyrolyse de la cellulose en TG-ATD (mpa) 111
Tableau IV.5.Températures, valeurs de la DTG et DTA au maximum des pics de la pyrolyse de la cellulose en TG-ATD (mpa) 111
Tableau IV.6. Températures et taux de conversions de la pyrolyse de la cellulose en TG-ATD 116
Tableau IV.7. Comparaison pertes de masse vs analyse immédiate pour la pyrolyse de la cellulose pure 116
Tableau IV.8. Comparaison pertes de masse vs analyse immédiate pour la pyrolyse de la cellulose pure 117
Tableau IV.9.Températures et fractions des pertes de masse de la pyrolyse de la cellulose en four Aubry (p)* 118
Tableau IV.10. Températures et taux de conversions de la pyrolyse de la cellulose en four Aubry 121
Tableau IV.11. Températures et taux de conversions de la pyrolyse de la cellulose en four Aubry 122
Tableau IV.12.Valeurs des paramètres cinétiques estimés du modèle KBM optimisé pour la pyrolyse de la cellulose en TG-ATD à 10 $K.min^{-1}$ 125
Tableau IV.13. Valeurs des paramètres cinétiques estimés du modèle KBM optimisé pour la pyrolyse de la cellulose en four Aubry 130
Tableau IV.14. Températures à différents taux de conversions de la pyrolyse de la cellulose en four Aubry 130
Tableau IV.15. Énergies d'activation à différents taux de conversions de la pyrolyse de la cellulose en four Aubry 131
Tableau IV.16.Conditions expérimentales pour la gazéification de la cellulose 133
Tableau IV.17. Températures et fractions de pertes de masse de la gazéification à la vapeur d'eau de la cellulose en TG-ATD modifié (protocole G1) 133

Tableau IV.18. Températures, DTG et DTA des pics de la gazéification à la vapeur d'eau de la cellulose en TG-ATD modifié (protocole G1) *136*
Tableau IV.19. Températures et fractions de pertes de masse de la gazéification à la vapeur d'eau de la cellulose en TG-ATD modifié (protocole G2) *136*
Tableau IV.20.Températures, DTG et DTA des pics de la gazéification à la vapeur d'eau de la cellulose en TG-ATD modifié (protocole G2) *136*
Tableau IV.21. Liste des expériences de gazéification à la vapeur d'eau effectuées en four Aubry modifié *139*
Tableau IV.22.Composition moyenne expérimentale du syngaz émis (azote inclus) pour protocoles P, G1 et GR en four Aubry modifié *139*
Tableau IV.23.Composition expérimentale du syngaz (azote inclus) obtenu par protocoles P, G2 et GR en four Aubry modifié *143*
Tableau IV.24.Viscosités dynamiques pour l'azote, l'eau, l'hydrogène, le monoxyde de carbone et le dioxyde de carbone {O. FLOAREA, 1980} *150*
Tableau IV.25. Fractions massiques initiales du mélange vapeurs d'eau-azote pour la gazéification *155*
Tableau IV.26. Résultats du modèle cinétique de Mermoud pour la gazéification en four Aubry *155*
Tableau IV.27. Résultats du modèle de Mermoud pour le four Aubry modifié *160*
Tableau V.1. Caractérisation du bois modèle et du bois naturel (analyse élémentaire) *168*
Tableau V.2. Caractérisation des mélanges des composés du bois et du bois réel *168*
Tableau V.3.Températures et fractions de pertes de masse de la pyrolyse en TG-ATD des composés de la biomasse, de leurs mélanges deux à deux, d'un bois modèle et du bois naturel de bouleau *178*
Tableau V.4.Températures, pertes de masse et DTG des pics de la pyrolyse en TG-ATD des composés de la biomasse, de leurs mélanges deux à deux, d'un bois modèle et du bois naturel de bouleau *179*
Tableau V.5.Résultats des calculs de la DTG qui confirment l'ordre chronologique de dégradation par pyrolyse en TG-ATD des composés de la biomasse, de leurs mélanges deux à deux, d'un bois modèle et du bois naturel de bouleau *185*
Tableau V.6. Distribution des tailles et porosites des pastilles des composants purs, des melanges 50%-50% et du bois modele *187*

INTRODUCTION

Dans le contexte général du changement climatique 161 pays du monde ont signé en 1997 le protocole de Kyoto par lequel ils s'obligent à diminuer les émissions des gaz à effet de serre de 5,2% dans la période 2008-2012 par rapport à l'an 1990. Un rapport de la Convention-Cadre des Nations Unies sur les Changements Climatiques (CCNUCC) de l'an 2009, année où 184 états avaient déjà ratifié ce protocole, montre qu'entre 1990 et 2006 les émissions des gaz à effet de serre a diminué. En France la diminution a été d'environ 9%. Ceci a été possible par des efforts conjugués parmi lesquels une place importante occupe la valorisation des déchets et la diminution de la quantité des combustibles fossiles utilisés.

Les réflexions engagées dans les pays développés quelques années avant le premier choc pétrolier, firent prendre conscience à l'opinion que l'accroissement exponentiel de la consommation d'énergies fossiles risquait d'engendrer, à l'échelle du temps d'une vie humaine, des pénuries d'approvisionnement et de conduire à des modifications environnementales irréversibles du fait de la saturation des mécanismes de restauration des équilibres naturels. Pour cela l'utilisation des déchets en tant que combustibles alternatifs représente une solution de plus en plus envisagée par les pays du monde entier, y compris ceux de l'Union Européenne. Un autre combustible alternatif de plus en plus utilisé à l'heure actuelle est la biomasse. Elle présente les avantages d'être une source renouvelable et de libérer, lors de sa dégradation thermique, une quantité de CO_2 équivalente à la quantité consommée par la plante pendant la photosynthèse.

Pour respecter les demandes du protocole de Kyoto, de nouvelles technologies de production d'énergie font l'objet d'un nombre très important d'études, de travaux de recherches académiques, de développement et d'amélioration d'installations pilotes et industrielles. Ces procédés sont soit des procédés de valorisation thermique, soit des procédés de valorisation biochimique. Les premières essayent de remplacer de plus en plus la technologie en place, la plus évoluée, actuellement suffisamment bien maîtrisée et universellement répandue à l'échelle industrielle sur l'ensemble des continents, mais néanmoins restant encore trop polluante, qu'est l'incinération. Pour cette raison, elle ne sera pas abordée dans cette étude. Notre intérêt se portera sur la pyrolyse et la gazéification, qui font partie partie des procédés de valorization des déchets.

La quantité d'électricité issue des énergies renouvelables augmente au cours du temps : entre 1994 et 2004 la production d'électricité issue de la biomasse (déchets compris) est passée de 121,1 TWh à 203,1 TWh {Bonal, 2007}. Pour 2009 la tendance des investissements dans les énergies propres est à l'inverse, ils ont diminué d'environ 6,6% : ils totalisent 250 GW, soit 6% de la génération d'énergie globale {ADIT, 2010}. Cependant la biomasse (déchets compris) n'avait en 2004 qu'une contribution de moins de 1,2% de la production électrique mondiale par quelque mode que ce soit.

Dans les calculs de dimensionnement des fours de traitement thermique des combustibles alternatifs il est nécessaire de disposer d'informations sur le mécanisme de dégradation et la cinétique du processus. Un premier pas est la compréhension du mécanisme et de la cinétique des processus de dégradations des composés purs.

À cet effet, nous considérerons premièrement le cas du polychloroprène pur en tant que polymère synthétique puis celui d'un composé de la biomasse lignocellulosique, la cellulose en tant que polymère naturel. Ce dernier est un composé modèle employé par la communauté scientifique comme molécule représentative de la biomasse, puisque universellement présente dans cette dernière. Pour les besoins de notre thèse, l'ensemble des matériaux purs (polychloroprène, cellulose, hémicellulose, lignine) sera d'origine « Aldrich ». Enfin, le cas des mélanges de biomasse sera abordé sous l'angle de la dégradation du bois de bouleau.

La méthode expérimentale sur laquelle est basé tout étude cinétique en phase solide est l'analyse thermique. Pour cette raison nous utiliserons principalement la thermogravimétrie dans le cadre des travaux expérimentaux de cette thèse.

L'étude cinétique effectuée dans le cadre de cette thèse est en général préliminaire au niveau global et utilise une méthode de résolution mathématique nommée méthode intégrale. Celle-ci est basée sur le fittage des paramètres trouvés en littérature avec les données expérimentales. Généralement ces modèles représentent la dynamique de la perte de masse avec le temps par des lois de puissances de type Arrhenius. Les paramètres cinétiques sont calculés à partir des expériences effectuées à plusieurs vitesses de chauffage. Aussi une autre méthode de résolution, nommée méthode isoconversionnelle, sera testée pour le calcul de l'énergie d'activation et les résultats comparés avec ceux obtenues par les modèles globaux (intégrales).

En d'autres termes, la thèse prévoit :

- l'étude du comportement, à l'échelle laboratoire et pilote, de la décomposition thermique en atmosphère inerte (pyrolyse) et oxydante (gazéification) des composés organiques purs et de leurs mélanges complexes (polymères organiques synthétiques ou naturels),
- la détermination de la composition des principaux gaz de pyrolyse et de gazéification lors de ces décompositions
- la simulation, sous Matlab, des modèles cinétiques de décomposition thermique de ces composés et de leurs mélanges, qui seront confrontés à nos résultats expérimentaux
- l'application d'une méthode isoconversionnelle graphique pour la détermination de l'énergie d'activation.

Dans *le premier chapitre* nous ferons une présentation de l'état de l'art sur l'analyse thermique, sur les matériaux utilisés, sur la cinétique chimique et sur les dégradations thermiques des déchets organiques (pyrolyse lente sous azote et gazéification à la vapeur d'eau).

Dans *le second chapitre* nous décrirons les dispositifs expérimentaux utilisés, les méthodes, les matériaux et protocoles mis en œuvre. Pour les matériaux une présentation de leurs caractéristiques physico-chimique sera détaillée. Généralement les expériences seront réalisées en deux types d'installations : a) une installation à échelle laboratoire (analyseur TG-ATD de marque « Setaram ») et b) une installation à échelle pilote nommée four « Aubry ». Pour le cas des expériences de gazéification à la vapeur d'eau un générateur de gaz humide (« Wetsys ») sera inséré en entrée du circuit des gaz.

Le troisième chapitre portera sur la pyrolyse lente sous azote du polychloroprène, comme exemple de pyrolyse d'un polymère synthétique. Les deux types d'installations mentionnées plus haut seront utilisés. Deux modèles cinétiques de littérature seront étudiés : l'un empirique et l'autre radicalaire. Ils se différencient par leur degré de complexité. Des conclusions seront tirées de la comparaison des résultats obtenus pour les deux installations. Au final, une méthode cinétique isoconversionnelle indiquera l'existence ou pas d'un changement de mécanisme pour ce processus.

Le quatrième chapitre sera consacré à l'étude de la dégradation thermique de la cellulose. Nous décrirons les expériences de pyrolyse lente sous azote et de gazéification à la vapeur d'eau de ce composé. L'apport de la vapeur d'eau nécessitera une modification conséquente du four Aubry, par l'adjonction d'une pièce en alumine dont la conception en forme de cloche lui vaudra son appellation. L'ensemble constituera un montage expérimental unique et spécifiquement dédié

à cette étude, qui permettra l'obtention d'un gaz de synthèse riche en CO et H_2 avec la présence du CO_2 et CH_4 utile pour une synthèse Fischer-Tropsch. Néanmoins, il s'avérera au cours des essais que ce système ne présentera pas toute l'étanchéité suffisante attendue. Ceci se traduira par une impossibilité à boucler un bilan massique satisfaisant. Des modèles cinétiques de littérature seront testés sur nos matériaux et l'estimation des paramètres cinétiques correspondants faite. La même méthode isoconversionnelle que celle utilisée dans le cas du polychloroprène est testée pour la pyrolyse de ce composé.

Le cinquième chapitre s'intéressera plus particulièrement à la pyrolyse lente sous azote, à l'échelle laboratoire, de la biomasse, assimilée ici au bois. Nous rechercherons à mieux comprendre le comportement d'un bois naturel. Pour ce faire, nous réaliserons des expériences sur les composés purs de la biomasse (cellulose, hémicellulose, lignine), sur leurs mélanges deux par deux, sur un bois modèle (mélange de trois composés en différentes proportions) et sur le bois naturel. Cette partie se veut explicative et doit être comprise ainsi. Les résultats obtenus, bien que partiels, représentent un socle de pistes intéressantes pour des études qui pourraient être engagées ultérieurement. En effet, si la biomasse, en tant que vecteur énergetique, représente de nos jours un enjeu fondamentale à develloper sur le plan industriel. De nombreux travaux de recherche ont ainsi été devellopés mais la compréhension précise de ces mécanismes est encore sur de nombreux points du domaine de l'incertain. L'édifice général pour la maîtrise du procédé et de son exploitation reste encore à construire. Cette étude en est une pierre parmi bien d'autres.

I. Synthèse bibliographique

Préambule

Premièrement, dans la synthèse bibliographique, seront présentées quelques informations générales sur ***l'analyse thermique***. Celle-ci représente la méthode la plus utilisée dans nos jours pour les études cinétiques des réactions en phase solide. Nous présenterons plus précisément trois types d'analyse thermiques très rencontrées : la thermogravimétrie, la thermogravimétrie dérivative et l'analyse thermique différentielle.

La synthèse bibliographique continuera avec la présentation des principes théoriques sur la ***cinétique hétérogène en phase solide***. Aussi sera présentée une méthode plus précise pour l'analyse cinétique d'un processus complexe. Celle-ci ne prend en compte aucune information sur le mécanisme possible. Pour cette raison elle porte le nom de « cinétique model-free ».

Le troisième sous chapitre traitera sur ***la dégradation thermique des déchets organiques et de la biomasse***. Ici seront détaillées deux techniques nouvelles de la valorisation des déchets qui sont la pyrolyse lente sous azote et la gazéification a la vapeur d'eau.

Finalement les matériaux choisis pour cette étude seront présentés du point de vue théorique. C'est le cas du ***polychloroprène*** et de ***la biomasse***. Le choix de ces matériaux s'explique de la manière suivante :

- L'étude de la dégradation du polychloroprène intéressait fortement le CEA (Commissariat à l'Énergie Atomique) car il s'avère être un matériau répandu et en mélange parmi d'autres déchets dont une proportion des polymères naturels comme le cotton,

- La biomasse, symbolisée dans ce travail par le bois, est un constituée par mélange complexe de polymères naturels et représente un intérêt certain par sa valorisation via la gazéification en gaz de synthèse, matière première de la synthèse Fischer-Tropsch.

1.1. Analyse thermique

1.1.1. Généralités sur l'analyse thermique

L'appellation « analyse thermique » est un terme général qui désigne un ensemble de techniques qui mesurent la dépendance avec la température des paramètres pour n'importe quelle propriété physique d'une substance {Wendlandt, 1986}. D'après l'I.C.T.A.C. (« International Confederation of Thermal Analysis and Calorimetry »), l'analyse thermique signifie l'analyse d'un changement de la propriété d'un échantillon, changement lié à une variation imposée de la température {Brown, 1988}.

En fonction de la propriété physique mesurée il existe diverses techniques d'analyse thermique. Parmi les plus utilisées on mentionne : la TG (« Thermogravimetry ») et la DTG (« Differential thermogravimetry ») pour l'analyse des variations des masses, la DTA (« Differential thermal analysis ») pour la température et la DSC (« Differential scanning calorimetry ») pour l'enthalpie, comme.

Due à la complexité des substances analysées (polymères, substances de l'industrie alimentaire, etc.) et de leur transformation il n'y a pas une seule technique qui s'utilise mais plusieurs et souvent simultanément. Par exemple, c'est le cas du couplage entre TG et DTA ou bien TG et DSC.

À ces techniques viennent s'ajouter d'autres méthodes d'analyse chimique qui complètent les résultats obtenus. C'est le cas des techniques analytiques utilisées pour l'identification des gaz : spectrométrie massique, spectrométrie infra rouge, chromatographie en phase gazeuse. Ce couplage de l'analyse thermique avec un système de détection et d'identification simultanée des gaz s'appelle « analyse des gaz émis » (EGA, « evolved gas analysis »).

Dans cette étude seront utilisés en tant que techniques d'analyse thermique la TG, la DTG et la DTA ainsi que le couplage à la spectrométrie infrarouge (EGA).

Van Krevelen {Krevelen, 1951}, Tanaka {Tanaka, 1995} et Ozawa {Ozawa, 2000} font une description de l'évolution de la technique. C'est en 1887 que Henry Le Chatelier fait les premiers essais d'analyse thermique sur des minéraux par la méthode de la courbe de chauffage. En 1926 Audibert propose une méthode qui permet d'étudier la décomposition du charbon dans un four chauffé à une vitesse constante, avec l'enregistrement de la perte de masse. C'est le premier analyseur thermogravimétrique. Dès cet instant la voie de l'analyse thermogravimétrique est ouverte et c'est ainsi que plus tard, en 1925, il existe déjà une approche expérimentale et une analyse de la perte de masse des matériaux isolants à l'aide de la technique TG à température constante. L'analyse cinétique des données obtenues par cette technique est réalisée la même année, par deux ingénieurs japonais : Kujirai et Akahira. Entre temps la France apporte d'importantes et nombreuses contributions dans ce domaine, principalement par les travaux de Georges Urbain (1912) et de Marcel Guichard et collaborateurs (1923-1935). Ces travaux français ont un caractère très pratique comme l'indique Keattch {Keattch, 1999}. Depuis, et jusqu'à nos jours, de nombreuses études ont été réalisées soit sur la technique TG proprement dite soit sur ses applications et tout particulièrement en analyse cinétique. De manière non exhaustive, on peut mentionner à ce sujet celles de van Krevelen, Kissinger, Freeman et Carroll, Doyle, Agrawal, Coats et Redfern, Reich et Stivala, Flynn, Agherghinei, Liu et Fan, Horowitz, Bagchi et Sen, Ozawa, Sbirrazzuoli et Vyazovkin …

Déjà en 1988 Brown {Brown, 1988} signale que la grande quantité des résultats obtenus par différentes techniques d'analyse thermique permet de disposer d'importantes bases de données pour un nombre de plus en plus grand de composés. D'après l'organisme le plus important dans le domaine, l'I.C.T.A.C., les appareils, quelques soient les techniques employées, doivent avoir plusieurs éléments communs (Figure I.1) : un régulateur de la température de l'échantillon, un programmateur de la vitesse du changement de température, un « traducteur » qui transforme le

changement physique ou chimique de l'échantillon en signal électrique et un amplificateur de ce signal.

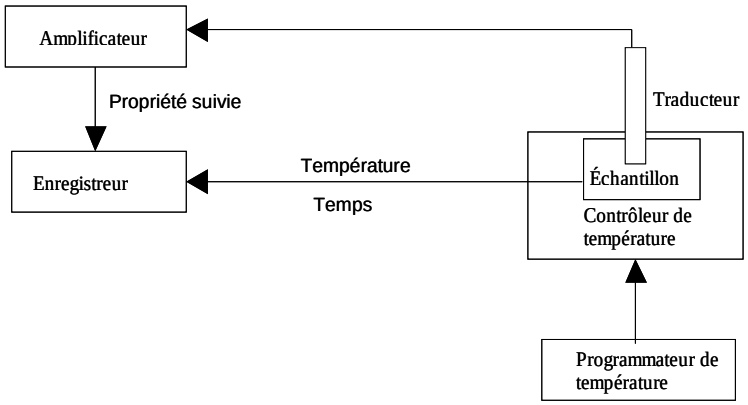


Figure I.1. Eléments généraux pour un appareil de thermo analyse

Un élément essentiel d'un appareil de ce type mentionné par Brown {Brown, 1988}, porte le nom de « thermobalance ». Il désigne un instrument pour la mesure des changements dans la masse de l'échantillon en fonction de la température/du temps.

Historique des thermobalances :

- *la première thermobalance est celle de Nernst et Riesenfeld : microbalance en quartz liée à un four électrique, utilisé pour étudier la perte de masse pendant le chauffage des minéraux,*
- *le terme a été utilisé pour la première fois en 1915 par le japonais Honda dans la description d'un instrument qu'il a utilisé*
- *l'école française de thermogravimétrie (TG) a commencé avec Urbain en 1912 qui a modifié une balance analytique à deux fléaux dans une thermobalance ; par la suite d'autres représentants comme Guichard, Vallet, Chevenard, Duval, et beaucoup d'autres, suivront*
- *la première balance commerciale aux États-Unis a été décrite en 1954 par Mauer ; celle-ci est le point de départ d'un développement sans précédent aux travaux menés ultérieurement dans le domaine de la thermogravimétrie*
- *Les aspects modernes de la technique ont commencé à la fin des années 1950 par l'étude de Duval qui a utilisé une thermobalance afin de capter l'attention du monde scientifique sur l'intérêt de la TG*
- *depuis 1960 des thermobalances de haute qualité et précision sont commercialisées devenant ainsi utilisables à une échelle de plus en plus grande*.

Il existe un grand nombre de définitions dans la littérature concernant les termes les plus usités dans le domaine de l'analyse thermique. Parmi ceux-ci il est important à mentionner celui de « température initiale » ou « température procédurale initiale » qui représente la température correspondante à une variation de masse dans l'échantillon suffisamment grande pour être aperçue par la balance.

1.1.2. Thermogravimétrie (TG)

Dans le cours de cette thèse le terme « thermogravimétrie » sera utilisé pour désigner la « thermogravimétrie dynamique ». La forme mathématique de la courbe TG est celle donnée par les équations (1) et (2) ci-dessous :

$$m(\%mass, mg, g, fraction) = f\left(T\left(^{o}C\right)\right) \quad (1)$$

$$T\left(^{o}C\right) = f\left(t(\min)\right) \quad (2)$$

Wendlandt {Wendlandt, 1986} classifie les facteurs qui influencent les courbes TG obtenues en deux catégories : a) facteurs instrumentaux (vitesse de chauffage, vitesse d'enregistrement de la courbe TG, atmosphère dans le four, creuset à échantillon, sensitivité) et b) facteurs relatifs à l'échantillon : masse et dimensions de l'échantillon, enthalpie de réaction, solubilité des gaz dans les solides etc.

Pour les premiers, la vitesse de chauffage a une influence importante car plus elle augmente plus les températures initiales et finales de la dégradation endothermique sont déplacées vers des valeurs plus grandes. Pour l'atmosphère du gaz une grande conductivité thermique du gaz augmente la vitesse de réaction. Quant au creuset, les meilleurs résultats sont obtenus avec un creuset en forme de plateau.

Pour le deuxième type de facteurs, l'augmentation de la masse élève les températures initiales et finales de la réaction et produit la superposition des étapes pour les dégradations complexes. Les dimensions de l'échantillon modifient la diffusion des produits de décomposition, la vitesse de réaction et la forme de la courbe TG. L'enthalpie de réaction détermine une différence entre la température de l'échantillon et la température du four d'environ 10 degrés.La solubilité des gaz dans le solide est un facteur vraiment limitatif de la technique TG car méconnu et difficilement estimable.

Comme toute technique expérimentale, la TG a quelques sources d'erreurs. Wendlandt {Wendlandt, 1986} identifie les plus importantes : l'effet d'Archimède, les courants de convection et la turbulence, la mesure de la température. L'effet d'Archimède est dû à la modification de la densité du gaz avec la température. Cet effet est corrigé par la réalisation d'une expérience dans les mêmes conditions et sans échantillon (creuset vide). La courbe obtenue s'appelle ligne de base ou « blanc ».

1.1.3. Thermogravimétrie dérivative (DTG)

La courbe DTG représente la première dérivée (mathématique) de la courbe TG. Elle présente des pics correspondant aux points d'inflexions sur la courbe TG. Les formes mathématiques possibles pour ces courbes dérivées sont celles données par les équations (3) à (6) tandis que la forme graphique est celle donnée en Figure I.2 :

$$\frac{dm}{dt}\left(\%mass.\min^{-1}, mg.\min^{-1}, g.\min^{-1}\right) = f\left(T\left(^{o}C\right)\right) \quad (3)$$

$$\frac{dm}{dt}\left(\%mass.\min^{-1}, mg.\min^{-1}, g.\min^{-1}\right) = f\left(t(\min)\right) \quad (4)$$

$$\frac{dm}{dT}\left(\%mass/^{o}C, mg/^{o}C, g/^{o}C\right) = f\left(T\left(^{o}C\right)\right) \quad (5)$$

$$\frac{dm}{dT}\left(\%mass/^{o}C, mg/^{o}C, g/^{o}C\right) = f\left(t(\min)\right) \quad (6)$$

La DTG est apparue dans le début des années 1950, après la TG. Elle lui en apporte certains compléments d'informations : présentation de l'information d'une manière plus accessible du point de vue visuel, proportionnalité de l'aire située sous le pic de la courbe DTG avec la perte de masse de la courbe TG, représentations de la vitesse de variation de la masse.

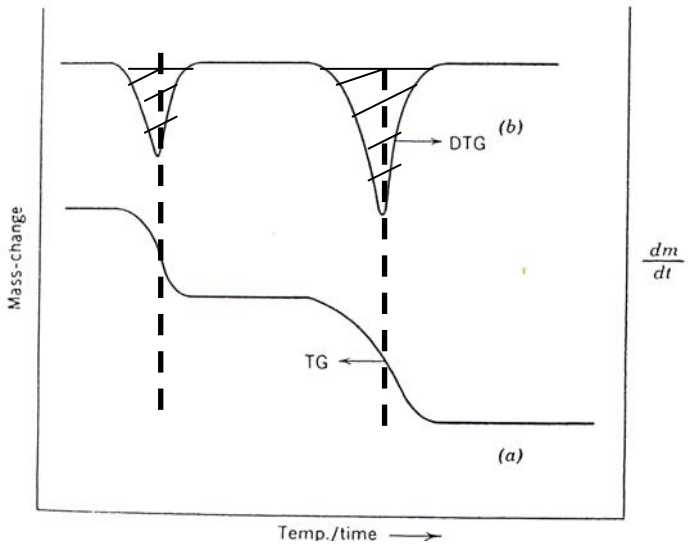


Figure I.2. Comparaison entre la courbe a - intégrale (TG) et b - dérivée (DTG) de la perte de masse (adaptée d'après {Wendlandt, 1986})

Nous observons en Figure I.2 que là où la courbe TG présente un plateau horizontal, la courbe DTG présente aussi un plateau horizontal car dm/dt=0. L'extremum local de la courbe DTG correspond à un point d'inflexion sur la courbe TG, c'est-à-dire là où la masse est perdue avec une vitesse maximale. Cette température T_{max} est aussi une caractéristique de l'échantillon, comme c'est le cas des températures initiales et finales des dégradations sur la courbe TG.

Wendlandt {Wendlandt, 1986} souligne qu'une application fréquente car importante correspondant à l'un des avantages premiers de ces courbes est la capacité à mettre en évidence des étapes de variations de masse rapprochées, non discernables à partir de la courbe d'origine de perte de masse (courbe TG). Une seconde application importante est la possibilité de déterminer des paramètres cinétiques à partir du traitement des données de cette courbe.

1.1.4. Analyse thermique différentielle (DTA)

La DTA est une technique qui mesure la différence de température entre l'échantillon et la référence en fonction du temps ou de la température lorsque la température de cet ensemble est programmée dans une atmosphère contrôlée. La courbe obtenue donne la variation de la différence de température avec le temps ou la température.

Un appareillage DTA consiste en un bloc en métal ou en céramique ayant comme partie essentielle l'existence de deux thermocouples connectés à un voltmètre (Figure I.3). L'un des thermocouples est placé dans un matériel inerte (par exemple Al_2O_3) tandis que l'autre est placé dans l'échantillon à étudier.

L'analyse thermique différentielle consiste donc à caractériser la thermicité des transformations physico-chimiques de l'échantillon étudié, en comparaison avec la référence. Dans le Tableau I.1 en sont données quelques-unes, les plus couramment étudiées.

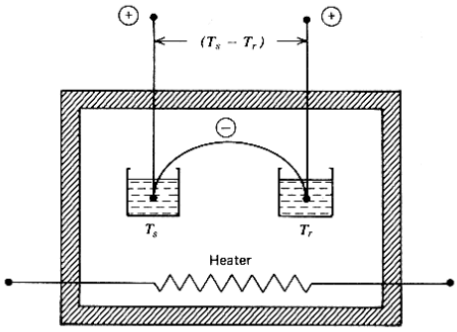


Figure I.3. Schéma général d'un dispositif expérimental de DTA (d'après {Wendlandt, 1986})

L'utilisation principale de la DTA est l'identification d'une substance (« finger-print »). Les autres portent sur : la détermination des diagrammes de phase, les mesures des changements de chaleur et l'étude des décompositions sous différentes atmosphères.

Tableau I.1. Phénomènes thermiques observables en DTA

Phénomène	**Déviation** **% ligne de base**
Cristallisation	endo ou exo
Fusion	endo
Vaporisation	endo
Sublimation	endo
Adsorption	exo
Désorption	endo
Chimisorption	exo
Déshydratation	endo
Décomposition	endo ou exo

En conclusion, l'analyse thermique est une méthode expérimentale couramment utilisée dans nos jours pour l'étude des dégradations thermiques des solides. Elle implique la mesure des changements physiques et chimiques d'un échantillon en fonction de la température. L'appareil comporte comme élément essentiel une thermobalance. Celle-ci est un instrument qui enregistre les changements de la masse pendant des variations programmées de la température. Les courbes TG offrent une première information sur une dégradation étudiée. Les courbes DTG offrent un complément d'informations permettant l'identification des dégradations superposées. Ces deux techniques sont très bien adaptées aux études cinétiques d'où leur utilisation dans la très grande majorité des recherches scientifiques sur la cinétique des dégradations thermiques des solides. Finalement, les courbes DTA offrent des informations sur la reconnaissance d'une substance (« finger print »). Elles indiquent la nature des transformations (physiques ou chimiques) quand elles sont prises en compte en parallèle des courbes TG et DTG. L'analyse des gaz émis (EGA) durant une analyse de dégradation thermique apporte des compléments d'informations qui seront autant de preuves pour la confirmation d'hypothèses sur la nature des processus élémentaires.

1.2. Cinétique chimique hétérogène en phase solide

1.2.1. Généralités sur la cinétique chimique

Dans le sens restreint du mot, *la cinétique chimique* s'occupe de l'étude et de la mesure des vitesses de réaction. Dans la pratique de la cinétique il est très habituel d'enregistrer la variation du nombre de moles, ou bien de la concentration, des réactants dans le temps. Celle-ci représente notamment la vitesse de réaction. Elle représente la mesure du déroulement d'une réaction chimique donnée.

Soit une réaction chimique de forme générale :

$$aA + bB \rightarrow xX + yY$$

La formule de calcul de la vitesse de réaction à volume constant est donnée ci-dessous :

$$v = -\frac{1}{a}\frac{dC_A}{dt} = \frac{1}{x}\frac{dC_X}{dt} \quad (7)$$

En supposant que le réactant A se trouve dans la quantité la plus petite dans le système initial, il sera appelé *réactant limitant*. Le taux de conversion de la réaction est désigné en fonction de ce réactant :

$$\alpha = \frac{m_{Ain} - m_A}{m_{Ain}} \quad (8)$$

Avec : m_{Ain} = nombre de moles initiales du réactant limitant ; m_A = nombre de moles du réactant limitant à un moment donné. Dans ce cas la vitesse de réaction est donnée par la variation du degré de conversion avec le temps :

$$v = \frac{d\alpha}{dt} \quad (9)$$

En même temps, la loi d'action des masses donne l'expression suivante pour la vitesse de réaction en fonction du degré de conversion :

$$v = k(1-\alpha)^n \quad (10)$$

Avec : k = constante cinétique et n = ordre de la réaction. À partir des équations (9) et (10) on obtient une *équation cinétique différentielle* très connue dans le domaine de la cinétique chimique :

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(1-\alpha)^n \quad (11)$$

1.2.2. Généralités sur la cinétique chimique en phase solide

Pour la décomposition thermique des solides, la vitesse de réaction s'écrit en fonction de la masse du réactif ou bien en fonction de sa fraction massique. Dans ce cas l'expression (11) a habituellement la forme suivante, établie à partir des essais d'analyse thermique isotherme :

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)\, f(\alpha) \quad (12)$$

Avec : k(T) = constante de vitesse en fonction de la température, f(α) = fonction de conversion (modèle de la réaction). Cette expression décrit la cinétique des réactions à une seule étape se déroulant à pression constante atmosphérique.

En phase fluide ***la fonction f(α)*** décrit la dépendance de la vitesse avec la concentration des réactants et/ou des produits de réaction. En phase solide les particules sont liées fortement entre-elles d'une manière rigide et donc dans les expressions de la vitesse au lieu de la concentration est utilisée la perte de masse. Pour cette raison la fonction f(α) est de manière générale une fonction empirique.

Il y a dans la littérature diverses formes disponibles pour f(α) suivant le modèle cinétique retenu (Tableau I.2). Brown {Brown, 1988} précise que le choix doit se faire avec précaution car les formes mathématiques associées dépendent du mécanisme physique considéré. Dans ce même Tableau I.2 la fonction g(α) représente la forme intégrale de la fonction f(α).

Menczel {Menczel, 2009} identifie plusieurs modèles cinétiques pour une réaction en phase solide en fonction de l'évolution avec le temps du taux de conversion (Figure I.4) : 1-modèles décélérés (équation 11), pour des dégradations des polymères en atmosphère inerte (azote ou argon), 2- modèles accélérés, pour des dégradations des polymères en atmosphère oxydante et 3 – modèles autocatalysés, pour des processus avec un maximum de conversion.

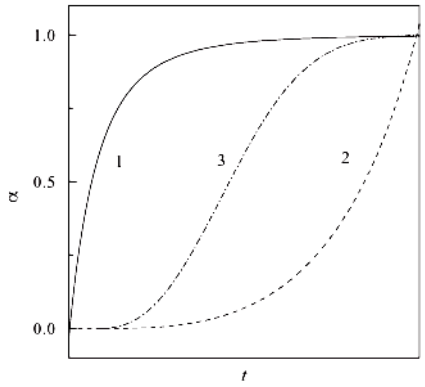


Figure I.4. Courbes cinétiques caractéristiques pour les principaux types de modèles cinétiques : 1 - décélérée, 2 – accélérée, 3 – autocatalysée (d'après {Menczel, 2009})

La fonction k(T) a habituellement la forme de la loi d'Arrhenius qui date depuis 1889. Les paramètres cinétiques de base utilisés dans la cinétique chimique en phase solide sont les mêmes que ceux définis pour la cinétique homogène par la théorie à l'état gazeux même si l'utilisation de l'équation d'Arrhenius a été longtemps critiquée par la communauté scientifique.

Une réaction chimique a lieu seulement entre les molécules qui se heurtent par des collisions nommées « efficaces », c'est-à-dire qui déterminent la formation des produits de réaction. La vitesse de réaction est proportionnelle à la fréquence de ces collisions, c'est-à-dire au nombre de collisions dans l'unité de temps. Parce qu'à haute température les collisions sont plus fréquentes il résulte que la vitesse de réaction augmente avec la température. La fréquence des collisions est indiquée par un paramètre nommé *facteur pré exponentiel* et noté « A ». Donc ce facteur est proportionnel à la température. L'énergie cinétique des molécules augmente elle aussi avec la température. Habituellement à cette augmentation est attribuée l'activation des molécules. La réaction chimique se passe seulement dans le cas où l'énergie cinétique des molécules est supérieure à une valeur « E » qui est un seuil déterminé par la vitesse relative des molécules qui participent à la réaction. Il faut mentionner que dans le cas de la cinétique en état solide les

significations physiques de ces deux paramètres cinétiques ne sont pas les mêmes que pour la cinétique homogène.

Tableau I.2. Types de mécanismes cinétiques les plus fréquemment rencontrés dans la dégradation thermique des solides

Nom	Fonction f(α)	Fonction g(α)	Processus déterminant de vitesse
D_1	α	$\alpha^2/2$	Diffusion unidimensionnelle
D_2	$-1/\ln(1-\alpha)$	$(1-\alpha)\cdot\ln(1-\alpha)+\alpha$	Diffusion bi dimensionnelle (symétrie cylindrique)
D_3	$3(1-\alpha)^{2/3}/2\left[1-(1-\alpha)^{1/3}\right]$	$\left[1-(1-\alpha)^{1/3}\right]^2$	Diffusion tri dimensionnelle (symétrie sphérique, équation Jander)
D_4	$3/2\left[(1-\alpha)^{-1/3}-1\right]$	$\left(1-\frac{2}{3}\alpha\right)-(1-\alpha)^{2/3}$	Diffusion tri dimensionnelle (symétrie sphérique, équation Gintling-Brounshtein)
F_1	$(1-\alpha)^{-1}$	$-\ln(1-\alpha)$	Nucléation spontanée, un nuclée pour chaque particule
F_2	$(1-\alpha)^{-2}$	$(1-\alpha)^{-1}$	Nucléation spontanée, deux nuclées pour chaque particule
F_3	$2(1-\alpha)^3$	$(1-\alpha)^{-2}$	Nucléation spontanée, trois nuclées pour chaque particule
A_2	$2\left[-\ln(1-\alpha)\right]^{1/2}(1-\alpha)$	$\left[-\ln(1-\alpha)\right]^{1/2}$	Nucléation spontanée (équation Avrami-Erofeev)
A_3	$3\left[-\ln(1-\alpha)\right]^{2/3}(1-\alpha)$	$\left[-\ln(1-\alpha)\right]^{1/3}$	Nucléation spontanée (ec Avrami -ErofeevII)
A_4	$4\left[-\ln(1-\alpha)\right]^{3/4}(1-\alpha)$	$\left[-\ln(1-\alpha)\right]^{1/4}$	Nucléation spontanée (équation Avrami -ErofeevIII)
R_1	1	α	Réaction de premier ordre
R_2	$(1-\alpha)^{1/2}$	$2\left[1-(1-\alpha)^{1/2}\right]$	Réaction à limite de phase (symétrie cylindrique)
R_3	$(1-\alpha)^{2/3}$	$3\left[1-(1-\alpha)^{1/3}\right]$	Réaction à limite de phase (symétrie sphérique)
B_1	$\alpha(1-\alpha)$	$\ln\left[\alpha/(1-\alpha)\right]$	Équation. Prout-Tompkins
P_1	$n\alpha^{1-1/n}$	$\alpha^{1/n}$	Loi de puissance de Mampel
E_1	$1/\alpha$	$\ln\alpha$	Loi exponentielle

Dans le domaine de la cinétique en phase solide la combinaison de l'énergie d'activation E, du facteur pré exponentiel (ou facteur de fréquence) A et du modèle cinétique f(α) est parfois nommée *la triplette cinétique*. Pour des processus à plus d'une seule étape il est très possible que chaque étape a sa triplette cinétique.

Les courbes TG non isothermes offrent des informations insuffisantes pour l'objectif des calculs de la cinétique de réaction. De plus, pour des raisons mathématiques, les paramètres de l'équation Arrhenius ne peuvent pas être calculés directement à partir de la courbe TG par des méthodes de « fittage » (« curve-fitting ») et il n'y a pas de corrélation unique entre les paramètres estimés et les courbes mesurées. De plus, une corrélation entre A et E décrite comme effet de compensation est habituellement rencontrée. Elle est certainement un effet mathématique de compensation. Pour cette raison les courbes TG et DTG sont utilisées en simultanée pour l'analyse cinétique des processus en phase solide. Comme déjà mentionné au Chapitre 1.1.3, l'aire placée sous la courbe DTG est proportionnelle à la perte de masse de l'échantillon initial. Quant à l'amplitude du pic DTG pour n'importe quelle température, celle-ci nous donne la vitesse de changement de la

masse à cette température. Ces valeurs peuvent être utilisées pour obtenir des informations cinétiques en écrivant les équations de la manière suivante :

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \cdot f(\alpha) \qquad (13)$$

Avec :

- $\alpha = \frac{m_0 - m}{m_0 - m_f}$ = taux de conversion de la masse du solide

  (m_0, masse initiale de solide, m, masse à un moment donné de la réaction, m_f, masse finale),

- A = facteur pré exponentiel [s^{-1}]
- E = énergie d'activation [$J.mole^{-1}.K^{-1}$].

La résolution mathématique de l'équation (13) se fait par deux types principales de méthodes : la méthode « intégrale » et la méthode « différentielle ». La première, comme le dit son nom, utilise la forme intégrale de l'équation tandis que la deuxième utilise la forme différentielle. Parmi les deux la première est plus avantageuse car elle n'introduit pas d'erreurs grandes de calcul, comme c'est le cas pour la dernière. Il existe encore d'autres méthodes mais elles sont des variantes de ces deux ou bien des méthodes trop approximatives et empiriques pour être prises en compte (les méthodes approximatives).

La forme intégrale pour les études cinétiques dynamiques (dT/dt = β) d'un modèle à une seule perte de masse est la suivante :

$$g(\alpha) = \frac{A}{\beta}\int_0^T e^{-\frac{E}{RT}} dT \qquad (14)$$

Dans cette équation la résolution de l'intégrale, nommée *intégrale de température*, est difficile et ne se fait que par approximations ou mieux, par des méthodes numériques.

Parce que beaucoup de réactions chimiques sont des processus complexes, avec des réactions élémentaires, souvent mal connues, avec des espèces chimiques mal ou pas identifiées, leur représentation par des équations chimiques habituelles n'est qu'une représentation imparfaite. On utilise couramment, pour symboliser cette imprécision, l'expression *schéma cinétique*. Les connaissances sur les étapes intermédiaires parcourues par un système au cours d'une transformation chimique constituent ce qu'on appelle *le mécanisme de réaction.*

Conesa {Conesa, 2001} identifie pour le cas de plusieurs pertes de masse trois manières possibles de traiter du point de vue mathématique les équations différentielles de ce type de modèle. Celle que nous avons retenue consiste dans l'extrapolation des modèles pour une seule réaction à ceux avec plus d'une seule fraction organique en supposant une contribution de chaque fraction (i) au matériau brut, c_{i0}, d'une telle manière qu'on pourra écrire l'équation ci-dessous.

$$\alpha = \sum_{i=1}^{N} c_{i0} \cdot \alpha_i \qquad (15)$$

Pour la modélisation d'une telle réaction on utilise habituellement le schéma cinétique suivant :

$$F \rightarrow (1\text{-}s)\ G + s\ S$$

Avec : F = partie organique initiale du solide, G = gaz, S = solide, s = fraction finale de solide, (1-s) = fraction de gaz. L'équation de vitesse pour ce cas est décrite par :

$$\frac{d\alpha}{dt} = \sum_{i=1}^{N} c_{i0} \frac{d\alpha_i}{dt} \qquad (16)$$

Et pour chacune des N fractions considérées pour une cinétique d'ordre « n » l'expression suivante est appliquée :

$$\frac{d\alpha_i}{dt} = -k_i \cdot \left(\alpha_i - \alpha_{i\infty}\right)^{n_i} \qquad (17)$$

Avec : α_∞ = taux de conversion final, au temps infini.

Les paramètres de ce modèle seront N facteurs pré exponentiels, N énergies d'activation, N ordres de réaction, (N-1) valeurs pour α_∞ (ou s_i, en fonction du traitement utilisé) et (N-1) valeurs pour c_{i0} (il existe la relation $\sum c_{i0} = 1$ et aussi la relation $\sum c_{i0} \times \alpha_{i\infty} = \alpha_\infty$ pour le résidu total) ; le nombre total des paramètres est (5N-2).

Ioitescu {Ioitescu, 2007} identifie pour la cinétique hétérogène en phase solide les axiomes universellement acceptés pour décrire ces réactions :

- La vitesse de réaction (équation 12) est une fonction des variables séparables suivantes : α(t) et T(t) ou t est le temps,
- L'équation 11 ne donne l'expression de la vitesse de réaction que pour les étapes élémentaires
- La forme analytique de la fonction f(1-α) (équation 11) est une de celles données en Tableau I.2
- La constante de vitesse suit la loi d'Arrhenius.

1.2.3. Étude bibliographique sur la cinétique hétérogène

La littérature qui traite de la cinétique hétérogène en phase solide est très vaste et a pour but de prédire la dépendance de la masse du solide avec le temps mais aussi la nature de celui-ci ainsi que celle des produits gazeux obtenus.

Initialement les études cinétiques des réactions en phase solide ont été faites pour des expériences en mode isotherme. De ce fait les expressions mathématiques utilisées dans la résolution des modèles cinétiques des dégradations thermiques gardent parfois encore la rigidité de ce début car celles-ci ne sont applicables que pour certaines conversions et intervalles de température. De nos jours sont réalisées surtout des expériences TG en mode dynamique. Celles-ci présentent l'avantage d'être plus rapides et d'offrir un intervalle d'étude beaucoup plus vaste que pour le cas des expériences en mode isotherme. Menczel et Prime {Menczel, 2009} mentionnent que si pour le cas des expériences isothermes la forme de la courbe obtenue indique le type de modèle cinétique, pour celui des expériences dynamiques ce n'est pas le cas.

Vyazovkyn et ses collaborateurs {Vyazovkin, 1995} parlent d'une autre classification des méthodes qui considère deux types d'approches pour la résolution numérique de l'équation (13) dans des conditions non isothermes afin de calculer les paramètres Arrhenius : a) *une approche*

discriminante, qui suppose un modèle connu et qui donne des résultats incertains et b) *une approche non discriminante* (isoconversionnelle) qui donne des résultats réels pour les paramètres cinétiques.

Pour le cas du premier type (a), le choix d'un des modèles f(α) se fait à partir du Tableau I.2. Il est suivi par la manipulation de l'équation (18) afin d'obtenir une bonne corrélation avec les données expérimentales. Wendlandt {Wendlandt, 1986} indique que traditionnellement la résolution des modèles cinétiques du point de vue mathématique est faite par la technique du fittage des données expérimentales avec différentes expressions cinétiques, plus ou moins empiriques. Cette méthode, utilisée par Blazek {Blazek, 2005} est mentionnée par Maciejewski {Maciejewski, 2000}.

De nos jours la meilleure méthode pour prédire la cinétique d'un processus réalisé en mode dynamique est la dernière, (b), c'est-à-dire celle sans modèle cinétique pré-établi. La méthode est nommée aussi par le terme anglais *« model-free »*. Elle sera détaillée un peu plus loin dans le Chapitre 1.2.4. Ce type d'étude nécessite qu'au moins trois vitesses de chauffage soient utilisées, condition nécessaire aussi pour les expériences TG en mode dynamique ({Ioitescu, 2007},{Blazek, 2005},{Menczel, 2009}).

La « vraie » méthode est celle qui correspond aux étapes suivantes : donne les valeurs des paramètres par la méthode isoconversionnelle, établi un modèle cinétique qui fitte aux valeurs expérimentales, confirme le modèle par la reconnaissance des espèces. Ainsi le schéma cinétique du processus étudié évolue vers le mécanisme de réaction ou le schéma réactionnel.

Concernant <u>*les applications*</u> de ces méthodes cinétiques on s'intéresse plus particulièrement à celles liées à la dégradation des polymères naturels - tels que la cellulose ({Agrawal, 1988}, {Liu, 2002}, {Khezami, 2003}), celui de la lignine ({Font, 1995}), celui de la biomasse ({Font, 1995}, {Y.Wu, 1998}, {Helsen, 2000}, {Blazek, 2005}) – ou bien des polymères synthétiques – le cas des caoutchoucs, des pneus ou d'autres polymères simples ou en mélange ({Houser, 1966}, {Bate, 1997}, {Lyon, 1997}, {Angermann, 1992}, {Simon, 1994}, {Kim, 1995}, {Conesa, 1996}, {Zou, 2007}, {H. Bockhorn, 1999}, {Lehrle, 2000},{A. Marcilla, 2001},{Faravelli, 2004},{Ferrand, 2006}) enfin celles pour les déchets ({Garcia, 1995},{Matsuzawa, 2004},{J.M. Heikkinen, 2004}).

Quant aux mélanges des polymères, les modèles cinétiques sont fortement influencés par les constituants impliqués comme le montre l'article de *Bate* et *Lehrle* {D. M. Bate, 1997}. Cette étude est importante car souvent les mélanges de polymères sont fréquemment utilisés afin d'améliorer les propriétés physico mécaniques des initiaux.

Lyon {Lyon, 1997} mentionne qu'il existe un type de polymères qui forment du char pendant la pyrolyse. Pour ceux-ci la dégradation par pyrolyse suit deux étapes : une décomposition primaire avec formation des matières volatiles et d'un charbon (« char ») initial qui se décompose à son tour dans une étape de décomposition secondaire et forme le charbon final, stable. Le schéma cinétique proposé par Lyon {Lyon, 1997} (Figure I.5) est basée sur plusieurs suppositions généralement acceptées aujourd'hui pour la pyrolyse des polymères : 1) la dégradation des liaisons chimiques primaires du polymère est l'étape déterminante de vitesse pour les expériences en mode isotherme, 2) la dégradation se fait par la formation d'un intermédiaire stationnaire, 3) la formation des gaz et du char pendant la première étape sont des processus simultanés qui se déroulent à grande vitesse par rapport à ceux de la deuxième étape, 4) les conditions sont anaérobiques dans la zone de pyrolyse et donc dans le modèle cinétique les réactions d'oxydation sont négligées.

Donc, d'après Lyon {Lyon, 1997}, habituellement pour ces types de polymères - parmi lesquels sont inclus aussi le polychloroprène et les constituants du bois que nous étudierons dans cette thèse- les modèles cinétiques sont à plusieurs étapes distinctes qui se déroulent successivement. De plus, ces modèles cinétiques où l'étape limitative est la production d'un composé intermédiaire offrent une bonne corrélation avec les résultats expérimentaux.

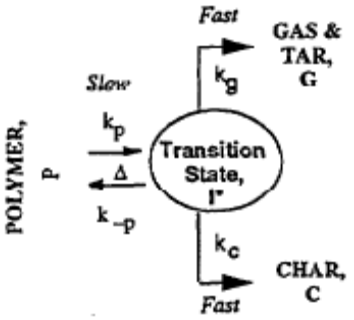


Figure I.5. Schéma cinétique générale pour la pyrolyse d'un polymère produisant du char (d'après {Lyon, 1997})

Quelques études portent sur *les sources d'erreurs* dans l'analyse thermogravimétrique. Dans ce domaine il est important de mentionner *Sestak* {Sestak, 1966} qui présente les erreurs possibles de la thermogravimétrie en mode dynamique et considère qu'il est important d'appliquer une méthode mathématique précise avec une préférence pour celles intégrales et différentielles au lieu de celles approximatives. Par une analyse théorique des erreurs il démontre que la mesure incorrecte de la température perturbe en premier lieu la valeur de l'énergie d'activation, tandis que la non linéarité de la vitesse de chauffage perturbe la valeur de l'ordre de réaction.

Le problème de l'intégrale de température (équation 14) est discuté par *Flynn* en 1997 {Flynn, 1997}. Il fait le point sur l'histoire de la dépendance de température de la vitesse de réaction dans la cinétique chimique {Flynn, 1997}. Son opinion est qu'il faut déterminer des valeurs correctes pour cette intégrale de température notamment dans le contexte actuel du fort développement des techniques numériques. De ce point de vue les méthodes moins exactes, comme ceux approximatives, sont indésirables. Galwey et Brown {Galwey, 1997} considèrent que cette intégrale est un mal nécessaire quand la cinétique est décrite par la loi d'Arrhenius.

Galwey et Brown {Galwey, 1997} indiquent qu'une autre source d'erreurs, notamment pour les réactions réversibles et endothermiques, concerne la compensation qui existe entre le facteur de fréquence A et l'énergie d'activation E. C'est une autre conséquence négative de cette loi d'Arrhenius. Le facteur pré exponentiel offre une indication de la réactivité des échantillons, tandis que l'énergie d'activation offre une indication sur la possibilité de production d'une réaction. Cet effet compensatoire, comme indiquent les mêmes auteurs, pourrait être aussi une conséquence des irrégularités dans la température (le transfert thermique) ou bien du réactant quand il est dans le solide qui se décompose (la disponibilité du produit volatilisé dans la masse de réactant). Dans ce cas, les paramètres Arrhenius n'ont pas de valeur dans la formulation d'un mécanisme de réaction.

Martin-Gullon et ses collaborateurs {Martin-Gullon, 2003} identifient une corrélation aussi entre le facteur pré exponentiel, l'énergie d'activation et l'ordre de réaction. Il existe une méthode mathématique (équation 18) largement utilisée afin de diminuer cette corrélation. À cet effet, dans cette équation, la température T_{ref} est prise habituellement comme la moyenne des températures sur l'intervalle du travail. Pour les expériences de pyrolyse *Martin-Gullon* et ses

collaborateurs {Martin-Gullon, 2003} recommandent que cette température soit celle à la vitesse maximale de dégradation ce qui correspond mathématiquement à la moyenne sur l'intervalle de la perte de masse considérée dans le cas d'un modèle à plusieurs étapes successives de dégradation.

$$k_j(T)= A_j \exp\left(-\frac{E_j}{R_g T}\right)=A_{r,j} \exp\left[-\frac{E_j}{R_g}\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{T_{ref}}\right)\right] \qquad (18)$$

$$A_{r,j} = A_j(T_{ref})$$

Parce que la détermination de l'énergie d'activation est un objectif majeur dans la plupart des études cinétiques des décompositions en état solide, il est important de faire des efforts pour augmenter la précision des valeurs calculées et aussi donner des valeurs réalistes des limites d'incertitudes. C'est seulement alors que l'on pourra faire une interprétation exacte de la signification de l'énergie d'activation. Les méthodes isoconversionnelles offrent une méthode pour déterminer cette énergie et sa variation avec le taux de conversion ({Popescu, 1996}, {F. Baitalow, 1999}, {Mustafa Gunes, 1999}, {Wilburn, 2000}, {Gabor Varhegi, 2001}, {I. Martin-Gullon, 2003}, {R. Bounaceur, 2002}, {D. Ferrand, 2006}).

1.2.4. Cinétique model-free

Les méthodes appliquées largement pour les expériences non isothermes ont été des *méthodes de fittage* , c'est-à-dire des méthodes qui cherchent à trouver les meilleures valeurs des paramètres d'un modèle cinétique proposé afin qu'il vérifie les résultats expérimentaux. C'est une démarche abstraite car même si les valeurs obtenues sont bonnes elles manquent d'une vraie signification physique. Une autre méthode utilisée permet d'éviter ce problème ; c'est la *méthode « model-free »* appelée aussi *« méthode isoconversionnelle »*. Elle ne prend en compte aucun modèle cinétique.

Cette méthode utilise des données expérimentales obtenues à plusieurs vitesses de chauffage. Le fondement de la méthode est le principe isoconversionnel qui dit qu'à conversion constante, la vitesse de réaction est une fonction qui dépend seulement de la température :

$$\left[\frac{d\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)}{dT^{-1}}\right]_\alpha = -\frac{E_\alpha}{R} \qquad (19)$$

Où l'indice « α » indique des valeurs à une certaine valeur du taux de conversion. Menczel et Prime {Menczel, 2009} mentionnent que l'énergie d'activation est supposée être constante avec la température mais elle peut varier avec le taux de conversion. L'équation (19) est déduite de l'équation (13).

Une autre supposition fondamentale de cette méthode est l'application de l'équation (13) seulement pour un certain taux de conversion et sur un intervalle de température lié à ce taux (Figure I.6).

Parce que les méthodes isoconversionnelles utilisent plusieurs vitesses de chauffage elles peuvent indiquer les processus complexes à plusieures étapes par la variation de E avec α. Par conséquent, si E ne varie pas avec α c'est parce que le processus étudié est à une seule étape.

Ces méthodes isoconversionnelles utilisent les mêmes équations que celles de la cinétique classique (13) et se classifient en deux groupes d'après la méthode mathématique de résolution de cette équation : une méthode intégrale, par exemple celle de *Ozawa-Flynn-Wall* et une méthode différentielle, par exemple celle de *Friedman*.

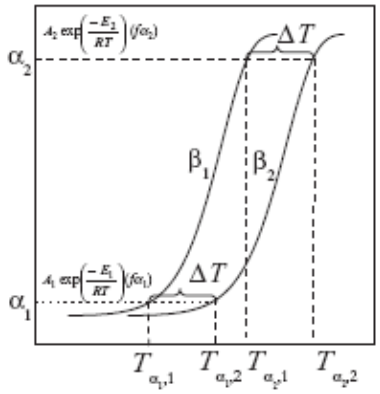


Figure I.6. Méthode isoconversionnelle – choix des températures à différents taux de conversion et vitesses de chauffage (β) (d'après {J.D. Menczel, 2009})

Il y a aussi des méthodes cinétiques simples qui utilisent directement les données obtenues à partir des courbes thermogravimétriques ({Reich, 1964}, {A.W. Coats, 1964}, {Ozawa, 1965}, {Broido, 1969}, {Jing-Song Liu, 1996}, {J. Malek, 1998}, {Xian-Cheng Zeng, 1999}, {Wilburn, 1999}). Mais il y a aussi d'autres modèles cinétiques qui sont très numériques et qui utilisent beaucoup les programmes numériques afin de trouver les valeurs des paramètres cinétiques. C'est le cas des études réalisés par le chercheur américain Leo Reich, avec deux applications pour les réactions consécutives ({Reich, 1997}, {Reich, 1996}) et puis de ses études en collaboration avec S.S. Stivala ({Leo Reich, 1983},{Leo Reich, 1983},{Leo Reich, 1984}).

Parce que les méthodes « model-free » sont meilleures que les méthodes de « fittage » pour le calcul des paramètres cinétiques d'une réaction chimique en état solide, à partir des années '90 les chercheurs commencent à se diriger de plus en plus vers *la méthode isoconversionnelle* ({Ozawa, 1965}, {J.E. Cuthrell, 1987}, {I.N. Beckman, 1991}, {Elder, 1996}, {Vyazovkin, 1996}, {Starink, 1996}, {Korobov, 1996}, {Ignacio Martin-Gullon, 1996}, {Heal, 1999}, {M.E. Brown, 2000}, {Roduit, 2000}, {Burnham, 2000}, {Vyazovkin, 2000}, {Maciejewski, 2000}, {T. Kovacs, 2007}).

Parmi ces méthodes isoconversionnelles il faut aussi distinguer celles qui ne sont pas très exactes et d'autres plus exactes. Cette classification est faite en fonction de la méthode de résolution de l'intégrale de température (équation 14). Les premières sont généralement toutes celles qui utilisent des approximations pour la résolution de celle-ci tandis que les dernières sont habituellement celles qui lui donnent une résolution itérative. Nous retiendrons, parmi ces dernières, comme une perspective de travail à cette thèse, celle de Chen et ses collaborateurs {Chen, 2009}, qui propose une approche itérative graphique rapide et exacte.

Menczel et Prime {Menczel, 2009} indiquent que parmi les méthodes isoconversionnelles utilisant des approximations, celle de Coats et Redfern est la meilleure. La méthode est fondée sur la supposition que la valeur de l'énergie d'activation est constante dans l'intégrale de température (équation 14) sur tout le domaine d'intégration considéré (de 0 à α). La forme de cette équation est la suivante :

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_{\alpha,\beta}^2}\right) = const - \frac{E_\alpha}{RT_{\alpha,\beta}} \quad (20)$$

Les mêmes auteurs mentionnent que si en réalité l'énergie d'activation varie avec le taux de conversion cette relation introduit des erreurs systématiques dans le calcul. Normalement cette erreur n'est pas grande mais elle peut atteindre 20-30 % pour des grandes variations dans les paramètres cinétiques. C'est pour cette raison que *Vyazovkin* et *Ozawa*, préfèrent la méthode de Friedman comme méthode « model-free ». Dans son article {S. Chen, 2009} *Chen* utilise une variante meilleure de Friedman parce que considérée comme une méthode encore plus fiable pour la cinétique model-free. Bien que nous aurions pu l'utiliser dans cette étude, nous avons pensé suffisante celle de Coats et Redfern, notamment par gain du temps. En effet, la méthode de Chen nécessite des calculs itératifs plus importants.

En conclusion, la cinétique hétérogène en phase solide, de même que la cinétique homogène, est basée sur la loi d'Arrhenius. Il existent deux types d'approches pour la résolution numérique d'une décomposition thermique dans des conditions non isothermes afin de calculer les paramètres Arrhenius : a) une approche discriminante, qui suppose un modèle connu mais qui donne des résultats incertains notamment sur la justification physique reelle des vapeurs des paramètres cinétiques déterminés et b) une approche non discriminante (isoconversionnelle, « model-free ») qui n'offre aucune supposition sur le modèle mais qui donne des résultats plus réels pour les paramètres cinétiques. La « vraie » méthode est celle qui couple les étapes suivantes : donne les valeurs des paramètres par la méthode isoconversionnelle, établie un modèle cinétique qui fitte aux valeurs expérimentales et confirme le modèle par la reconnaissance des espèces. Ainsi le schéma cinétique proposé pour un processus étudié évolue vers le schéma réactionnel, ou mieux, le mécanisme de la réaction.

1.3. Dégradation thermique des déchets organiques et de la biomasse

Afin d'accomplir les demandes du protocole de Kyoto on utilise de plus en plus les déchets et la biomasse en tant que combustibles alternatifs. Traditionnellement la technique la plus utilisée pour la valorisation des déchets est l'incinération. Parce qu'elle présente le grand désavantage de produire des gaz à effet de serre, d'autres techniques se sont développées. C'est le cas notamment de la pyrolyse et de la gazéification qui peuvent être inclus dans des circuits technologiques plus complexes destinés à produire des combustibles de synthèse, par exemple par un procédé Fischer-Tropsch.

Dans la suite de ce chapitre sera abordée la valorisation matière et énergétique des déchets organiques (polymères synthétiques) et de la biomasse (le bois) par la pyrolyse lente sous azote et la gazéification à la vapeur d'eau.

1.3.1. Pyrolyse lente sous azote

Dans le langage courant, on entend par *pyrolyse* des procédés de conception parfois très différentes. Au sens strict du terme, il s'agit de la décomposition thermique des matières contenant du carbone, à l'abri de l'oxygène de l'air, c'est-à-dire en atmosphère inerte. L'azote est le gaz le plus fréquemment utilisé à cet usage. Ce sera aussi le choix pour notre étude. Son rôle est de favoriser l'évacuation des gaz formés et d'empêcher des réactions secondaires hétérogènes avec le résidu solide formé (carbone).

En l'absence stricte d'apport d'air ou d'oxygène, on parlera de conduite en *dégazage* de la pyrolyse, quelque fois de *distillation sèche*. Dans ce cas, l'expression pyrolyse est utilisée comme vocable général ou expression collective pour les deux procédés.

En principe, toutes les matières organiques peuvent être soumises à la pyrolyse. Transposé dans le domaine du traitement des déchets, cela signifie que la fraction organique des ordures ménagères, les pneus usés, les matières plastiques, les boues organiques, les déchets animaux et végétaux ainsi que les huiles usées et autres déchets contenant des fractions organiques significatives sont pyrolysables.

Le processus réactionnel de pyrolyse, le réacteur de pyrolyse et la technologie associée, se développent actuellement de plus en plus pour le traitement des déchets organiques ménagers ou des biomasses contaminées. Keck {Keck, 2000}. Cela indique que les déchets visés sont des solides ou des boues, et notamment : matériaux contenant une fraction inerte valorisable, de type métaux, matériaux subissant des changements de phase, en fonction du niveau de température, et donc entraînant des phénomènes de ramollissement avec agglomération de la charge à traiter, matériaux contenant une fraction volatilisable aux températures de l'incinération, matériaux fortement azotés, chlorés ou soufrés, leur pyrolyse limitant la génération de polluants gazeux de type NO_x, HCl et SO_x et finalement boues biologiques contaminées, permettant leur séchage ou leur hygiénisation et aussi la carbonisation de leur fraction organique.

La transformation est endothermique, ce qui signifie qu'elle a lieu avec apport de chaleur : il est nécessaire de fournir de l'énergie au système. Les méthodes actuelles pour le faire sont : soit par chauffage indirect de la charge entrante, soit par une double enveloppe du four de pyrolyse, balayée par les fumées de combustion, en foyer externe, de tout ou partie des gaz de pyrolyse produits, de tout ou partie du coke produit, soit par apport interne d'énergie par combustion d'une partie de la charge, soit, enfin, par mélange de la charge avec un média inerte, lui-même chauffé extérieurement.

Le procédé conduit à la production d'un gaz combustible, d'un liquide, l'huile pyrolytique (gaz condensables lourds, « goudrons » + gaz condensables lourds mélangés avec de l'eau, « pyrolysat ») et d'un solide, le charbon de bois ou le charbon végétal (« char ») (Figure I.7). La conduite de la pyrolyse peut être orientée soit vers la maximisation de la production de charbon (on parle alors de *carbonisation*) soit sur celle de l'huile pyrolytique (*distillation* ou *pyrolyse flash*).

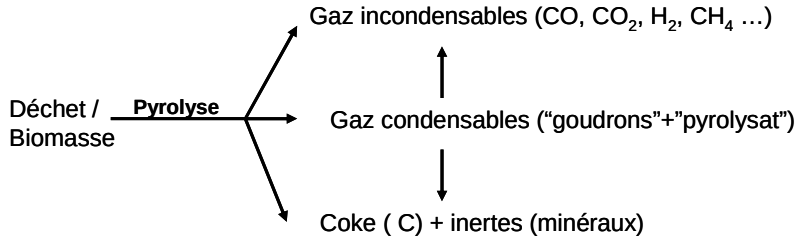


Figure I.7. Schéma réactionnel général pour la pyrolyse d'un déchet (adaptée d'après {Antonini, 2003})

Les produits formés sont plus précisément les suivants :

- Gaz, constitués essentiellement de H_2, CH_4, CO et CO_2 ; ces gaz sont combustibles et leur pouvoir calorifique se situe entre 3000 et 5000 kcal/Nm^3 ; ils ne contiennent pratiquement pas d'oxyde d'azote du fait des températures modérées et de l'atmosphère fortement réductrice des conduites en pyrolyse,

- Résidu huileux, composé principalement de produits organiques partiellement oxydés (acide, alcools, ester) ; ce résidu appelé « huile pyrolytique » est combustible mais doit subir un traitement d'épuration pour se débarrasser des produits corrosifs soufrés et chlorés qu'il contient ; il contient une partie aqueuse nommée « pyrolysat » et une partie organique nommée « goudron »
- Résidu solide, nommé « coke » de pyrolyse ou « char »; ce résidu contient un substrat minéral issu de la partie non organique des composés et une fraction organique ; il peut-être utilisé comme combustible solide, après épuration ou transformé en charbon actif ; la séparation des deux composants s'avère souvent complexe, c'est pourquoi ce résidu est souvent mis en centre d'enfouissement.

Ces produits obtenus sont moins toxiques et moins polluants que ceux obtenus dans le cas de l'incinération. De plus, comme l'indique Clicquot {Clicquot, 1996}, l'avantage de cette technique est une production réduite des mâchefers et des poussières. Toutes ces raisons font que la pyrolyse est présentée par ses promoteurs comme une véritable alternative à l'incinération.

Les réacteurs de pyrolyse sont des fours étanches à l'air, donc maintenus en légère surpression. L'ensemble des dispositifs d'introduction ou d'extraction de la charge doit être conçu de façon à minimiser les entrées d'air parasite. Ces fours sont de taille modérée, compte tenu du volume spécifique, relativement faible, des gaz produits. Celui-ci est, comme le précise Antonini {Antonini, 2003}, de l'ordre de 1000-1500 Nm^3/t de déchet traité contre 5500-7000 Nm^3/t, en incinération. Le schéma d'un four de pyrolyse de déchets est illustré en Figure I.8 ci-dessous.

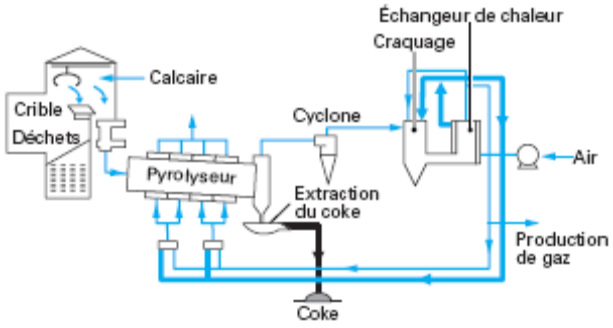


Figure I.8. Schéma de principe d'un four de pyrolyse des déchets (d'après {Antonini, 2003})

Nous trouvons toujours chez Antonini {Antonini, 2005} une classification industrielle des principaux types de pyrolyse en fonction du mode de conduite de celle-ci (Tableau I.3).

Tableau I.3. Types fonctionnels de pyrolyse (d'après {Antonini, 2005})

Type de pyrolyse	Intervalle de température (°C)	Temps de séjour (min)	Vitesse de chauffage ($K.min^{-1}$)	Quantité de solide	Quantité de gaz
Lente (carbonisation)	400-600	~ 60	10 – 20	Elevée	Basse
Rapide	650-850	~ 1-10	300 - 800	Basse	Elevée

Cette classification sera utilisée aussi pour définir la pyrolyse lente réalisée dans les travaux de cette thèse. La proportion des produits obtenus après la pyrolyse dépend des conditions de traitement. Le chauffage lente et / ou à basse température du déchet favorise l'obtention du coke tandis que le chauffage rapide et / ou à haute température favorise l'obtention des gaz. Cela tient au fait qu'un chauffage rapide, à haute température, diminue la probabilité des réactions

secondaires de re-combinaison des hydrocarbures légers en hydrocarbures plus lourds. Le « char » produit a usuellement une structure poly-aromatique et il peut être considéré comme un combustible secondaire cendreux si celui-ci n'est pas trop chargé en éléments polluants. Ces derniers restent dans le « char » à cause des basses températures.

Comme l'indique Keck {Keck, 2000}, les avantages de ces deux types de pyrolyse sont les suivantes :

- En pyrolyse lente les cokes produits peuvent être valorisés thermiquement dans une installation de combustion, disposée sur place, en aval de l'installation de pyrolyse ; on parle alors d'installation *à pyrolyse intégrée* ; après le décendrage du coke il est enrichi en carbone fixe ce qui augmente son pouvoir calorifique,
- En pyrolyse rapide, le produit majoritaire formé est, au contraire, un gaz combustible ; celui-ci peut être craqué thermiquement, afin d'en éliminer les traces de goudrons, et épuré, afin d'alimenter un moteur thermique ou une turbine à gaz ; le carbone obtenu peut être utilisée comme matière première pour un procédé de *pyro-gazéification* fournissant de la chaleur à la pyrolyse.

Les industriels ont imaginé une étonnante variété de procédés de pyrolyse des déchets. Généralement les technologies se classifient suivant les deux types de pyrolyse industrielle : pyrolyse lente et pyrolyse rapide. Pour le premier type nous mentionnons comme technologies : le procédé Nesa au fours multi étagés, le procédé Thide au four rotatif, le procédé WGT au four rotatif et pour les hautes températures. Pour la pyrolyse rapide les plus importantes technologies existantes sont : le procédé PyRos au réacteur cyclone et applique notamment pour la biomasse, le procédé BTG a réacteur tournant avec applications pour la biomasse et les résidus du bois, le procédé Okadora aux plateaux rotatifs. Il faut spécifier aussi le procédé PyroVac pour la pyrolyse sous vide. Celui-ci utilise un réacteur a sel fondu et trouve son application pour les écorces de biomasse. Finalement, nous mentionnons le procédé Thermolysef en bain de sel fondu qui permet la pyrolyse de différents déchets.

Un point important à mentionner est le développement de l'utilisation de la pyrolyse industrielle appliquée au traitement spécifique des déchets industriels. Dans ce cas, le déchet traité est homogène, ce qui évite les difficultés rencontrées en thermolyse des ordures ménagères. L'exemple le plus connu est celui des pneus usés.

1.3.2. Gazéification à la vapeur d'eau

Généralement, on entend, par *gazéification*, un processus en deux étapes : pyrolyse suivie de la formation des gaz des synthèse. On parle aussi de *la combustion partielle* des produits carbonés. L'atmosphère nécessaire pour ce procédé doit être en défaut d'air et enrichie en gaz réactifs tels que l'oxygène (O_2), les vapeurs d'eau (H_2O), le dioxyde de carbone (CO_2) ou l'hydrogène (H_2).

Cette technique a été appliquée industriellement d'une manière étendue pendant la deuxième guerre mondiale pour la gazéification du bois. Elle est reprise actuellement après une pause d'environ 60 ans, car avantageuse du point de vue environnemental.

McKetta {McKetta, 1987} définit *la gazéification* comme un processus en deux étapes : premièrement une décomposition thermique par pyrolyse de la matière première et deuxièmement des réactions de craquage et des réactions hétérogènes du carbone formé avec les gaz réactifs (Figure I.9).

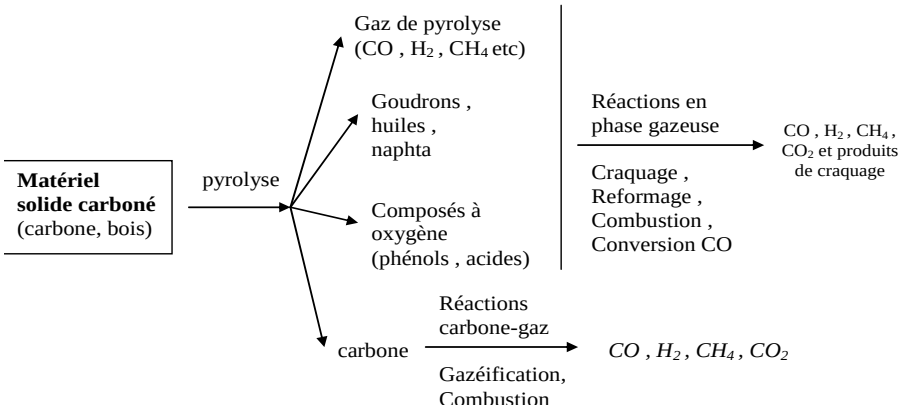


Figure I.9. Réactions générales de gazéification (d'après {Ullmann's, 1989})

Le but de cette transformation est généralement de convertir le solide dans un mélange gazeux combustible. Elle se distingue donc de *la pyrolyse* (Chapitre 1.3.1) et de *la combustion*. Les matières soumises à la gazéification peuvent être de différentes natures : bois, pailles, tourbe, lignite, carbone brun, houille, anthracite, schiste bitumineux, demi coke, coke, charbon de bois.

Le gaz obtenu par ce procédé est un gaz générateur qui dépend de la nature de l'agent de gazéification. Blaga et ses collaborateurs {Blaga, 1983} indique les principaux noms de ces gaz (Tableau I.4).

Tableau I.4. Gaz obtenus lors de la gazéification (d'après {Blaga, 1983})

Nom du gaz	Agent de gazéification
Gaz de synthèse	Air
Gaz à l'eau	Vapeurs d'eau
Gaz des vapeurs d'eau et oxygène	Vapeurs d'eau et oxygène
Gaz de ville (gaz mixte)	Air et vapeurs d'eau

Antonini {Antonini, 2005} souligne la raison pour laquelle la gazéification apparaît comme une réelle alternative à l'incinération : le rendement de conversion d'un ensemble gazéification/turbine à gaz est toujours bien meilleur que celui d'un ensemble incinération/chaudière/turbine à vapeur, ce qui permet de diminuer le rapport CO_2/kWh produit.

L'installation industrielle s'appelle *gazogène*. Knoef {Knoef, 2005} indique plusieurs critères de classification des gazogènes : a) d'après l'agent de gazéification - gazogènes à flux d'air, gazogènes à flux d'oxygène et gazogènes à flux de vapeurs ; b) d'après la source de chaleur - gazogènes auto thermiques, quand la chaleur nécessaire est produite par la combustion partielle de l'échantillon, et gazogènes allo thermiques quand la chaleur nécessaire provient d'une source extérieure ; c) d'après la pression existante à l'intérieur - gazogènes à pression atmosphérique et gazogènes à surpression et d) d'après la construction du réacteur - gazogènes à lit fixe et gazogènes à lit fluidisé.

Mcketta {McKetta, 1987} souligne que la gazéification du carbone dans le but de la production du gaz de synthèse et de l'hydrogène est importante là où le gaz naturel n'est pas disponible et où le pétrole est disponible en faible quantité. Quant aux unités utilisant la biomasse comme matière première, celles-ci ne sont pas nombreuses dans le monde mais à cause de la crise du pétrole la situation peut changer à l'avenir. Ce cas précis, de la gazéification de la biomasse, est une technique ancienne qui n'est pas encore très connue du point de vue scientifique. Pour le professeur Tom Reed qui travaille dans ce domaine dès les années 1974, le problème actuel dans

le monde n'est pas la recherche des énergies alternatives, mais la recherche des huiles alternatives. C'est ici, d'après lui, toute l'importance de la gazéification de la biomasse.

Kirubakaran et ses collaborateurs {V. Kirubakaran, 2009} identifie plusieurs variables qui influencent sur la vitesse de gazéification de la biomasse : la quantité de la matière première (petite/grande), sa forme (poudre/gros morceaux) et sa structure (poreuse/non poreuse), l'atmosphère (inerte/réactive ; dynamique/statique), la vitesse de chauffage (lente/rapide), la température (<500 °C / >500 °C) et les cendres (catalysé/ non catalysée).

Quant à la démonstration industrielle de la gazéification de la biomasse en grosse puissance, elle reste à réaliser. Les pays d'Asie comme la Chine, constituent le marché le plus important en terme de capacité installée et de marché potentiel. Dans un contexte énergétique évoluant, il n'est pas certain que ces solutions à partir de la biomasse ne soient pas amenées à jouer un rôle prépondérant dans la satisfaction de nos besoins futurs. Enfin, il est évident que les aspects économiques sont fondamentaux et jouent un rôle majeur. L'existence d'un marché pour la bioénergie, qui soit compatible avec le coût de la matière première, permettra la levée de certains de ces verrous.

Dans la suite de cette étude sera considérée le cas de la gazéification à la vapeur d'eau. Le gaz de synthèse (« syngas ») obtenu dans ce cas est un mélange de monoxyde de carbone (CO) et d'hydrogène (H_2). D'autres composés sont aussi formés comme par exemple le dioxyde de carbone (CO_2), le méthane (CH_4), des hydrocarbures légères (éthylène, éthane, propane, propylène) et l'azote. Généralement ces composés sont des diluants et il y a des normes pour les différents degrés de tolérance dans le gaz final pour chaque composé dans chaque processus.

Les valeurs du rapport molaire H_2-CO dans le syngaz sont une indication des applications possibles de celui-ci (Tableau I.5). Nous nous intéressons dans nos travaux sur l'obtention des rapports molaires H_2-CO de 1,6 - 2,3 parce que nous cherchons à obtenir un syngaz utilisable pour une synthèse Fischer-Tropsch.

Tableau I.5. Nombres stoechiométriques typiques du rapport molaire H_2-CO pour quelques produits chimiques de base (d'après {Ullmann's, 1989})

Produit	Acide acétique[a]	Alcools oxo[b]	Réduction directe[c]	Fischer-Tropsch[d]	Méthanol[e]	Ammoniac
c_{H_2} / c_{CO}	0-0,02	1,0-1,2	1,3-1,5	1,6-2,3	2,0-2,3	$> 10^5$
Réactants additionnels	Méthanol	Propylène	Oxydes de fer	CO_2	CO_2	N_2 (=1/3 H_2)

[a] procédé Monsanto ; [b] procédé BASF , Ruhrchemie et Shell ; [c] procédé Midrex ; [d] synthèse pour les lits fixes et intervalles courtes (procédé ARGE), intervalles plus larges pour Synthol (procédé SASOL) ; [e] réaction est mieux décrite par $\left(c_{H_2} - c_{CO_2}\right)/\left(c_{CO} + c_{CO_2}\right)$

Pour les vapeurs d'eau utilisées en tant qu'agent oxydant sera utilisée la notion d'*humidité relative* pour les caractériser. Celle-ci est nommée aussi degré d'hygrométrie étant couramment notée avec φ, et correspond au rapport de la pression partielle de vapeur d'eau contenue dans l'air, p_{vap}, sur la pression de vapeur saturante ou tension de vapeur à la même température p_{sat} (T). La notation utilisée par nous dans cette thèse sera « HR ». Exprimée souvent en pourcentage, son expression devient :

$$HR(\%) = 100\frac{p_{vap}}{p_{sat}(T)} \qquad (21)$$

La gazéification de la biomasse comporte les étapes suivantes :

- Séchage, jusqu'à 120 °C,
- Dévolatilisation, jusqu'à 350 °C
- Gazéification du carbone formé.

En ce qui concerne les premières deux étapes elles sont présentées en Figure I.10. À partir de 250°C le dégagement des gaz devient important et vers 320 °C le processus est exothermique à cause de la présence de l'air/l'agent oxydant dans le four. La fin de la pyrolyse, à 500 °C, laisse un résidu solide, le charbon de bois qui est soumis par la suite à la gazéification. Il faut mentionner que le processus nécessite des hautes températures.

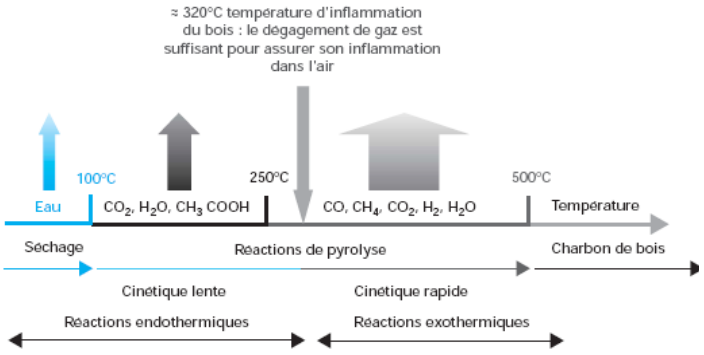


Figure I.10. Schéma de la pyrolyse du bois (d'après {Trouy-Triboulot})

Les principales réactions de la gazéification à la vapeur d'eau sont des réactions hétérogènes solide - gaz et homogènes en phase gaz. Les réactions hétérogènes sont : la réaction à la vapeur d'eau (R1), la réaction de Boudouard (R2) et la réaction de formation du méthane (méthanisation, R3). Les réactions homogènes sont : la réaction « water-gaz shift » (R4) et la réaction du méthane avec la vapeur d'eau (R5).

- Réactions hétérogènes (solide - gaz) pour la gazéification :

$$C + H_2O \leftrightarrow CO + H_2 \qquad \Delta H^0_{273} = 118{,}29\ kJ/mole \qquad (R1)$$

$$C + CO_2 \leftrightarrow 2CO \qquad \Delta H^0_{273} = 160{,}51\ kJ/mole \qquad (R2)$$

$$C + 2H_2 \leftrightarrow CH_4 \qquad \Delta H^0_{273} = -87{,}36\ kJ/mole \qquad (R3)$$

- Réactions homogènes (gaz) pour la gazéification :

$$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2 \qquad \Delta H^0_{273} = -42{,}26\ kJ/mole \qquad (R4)$$

$$CH_4 + H_2O \leftrightarrow CO + 3\,H_2 \qquad \Delta H^0_{273} = 205{,}57\ kJ/mole \qquad (R5)$$

Les deux premières réactions hétèrogènes (R1 et R2) sont favorisées à haute température (850-900 °C) et basse pression (~ 1 bar), tandis que la dernière (R3) est favorisée à basse température et haute pression (20-30 bars) {Antonini, 2005}. Néanmoins, en présence de faibles quantités de H_2 la réaction R3 est très lente, même à haute température. Pour la réaction de Boudouard (R2) la constante de vitesse correspond à un tiers de celle de la réaction avec la vapeur d'eau.

La réaction de gazeification à la vapeur d'eau (R1) a la constante d'équilibre de la forme présentée sur la page suivante .

$$K(T,p) = \frac{[CO]\cdot[H_2]}{[H_2O]_{vap}} \approx \exp(16058 - \frac{15792}{T}) \quad (22)$$

La valeur pivot unitaire est atteinte vers 700 °C. En conclusion la conversion en CO et H_2 est limitée dès que la température du réacteur de gazéification descend à ce niveau de température.

La mise en présence de CO et H_2O implique la possibilité de la réaction de conversion du CO en CO_2 appelée réaction « water-gaz shift » (R4).

En conclusion, il existe de nouveaux procédés pour la valorisation énergétique des déchets et de la biomasse qui remplacent de plus en plus l'incinération. Parmi elles nous avons choisi pour cette étude le cas de la pyrolyse lente sous azote et celui de la gazéification à la vapeur d'eau. La pyrolyse lente est la pyrolyse réalisée à des vitesses de chauffage faibles (10-20 K.min^{-1}) et des températures modérées (400 – 600 °C). Les principaux produits obtenus sont des gaz, des huiles pyrolytiques et un solide combustible (« char »). La gazéification est une dégradation thermique qui comprend une première étape de pyrolyse, suivie des réactions de craquage des gaz et réactions hétérogènes avec le solide formé. Pour le cas de la gazéification à la vapeur d'eau de la biomasse le mélange gazeux obtenu s'appelle « syngaz ». Celui-ci est constitué de grandes quantités de H_2 et CO et de faibles quantités de CO_2 et CH_4.

1.4. Polychloroprène

Le polychloroprène est un polymère que l'on retrouve dans un nombre important de déchets solides (câbles isolants, gants, courroies de transmission etc.). Ses principales applications sont dans le domaine de l'industrie du caoutchouc (~ 61%) et dans celle des adhésifs (~ 33%) {2010}.

Aujourd'hui on le trouve principalement avec une structure stéréospécifique 1,4 par polymérisation en émulsion du chloroprène (2-chlore-1,4-butadiène). C'est le seul procédé industriel appliqué depuis 1960 dans le monde entier pour la fabrication de ce polymère. Dans la Figure I.11 ci-dessous est donné le principe de cette polymérisation en émulsion par formation de micelles. D'autres structures possibles sont obtenues dans la composition finale du polymère comme indiqué en I.12.

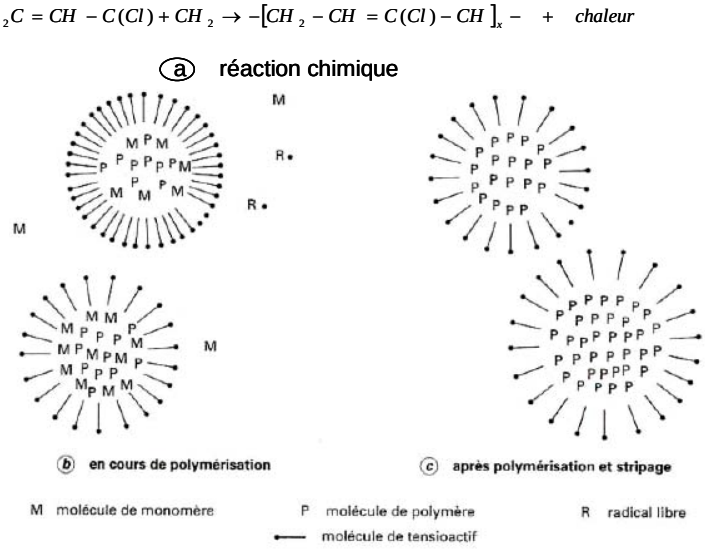


Figure I.11. Principe de la polymérisation en émulsion du polychloroprène (d'après {Locatelli})

Locatelli {Locatelli} indique que ces quatre types de structures chimiques ne représentent pas toutes les structures possibles du polymère. Le Tableau I.6 qu'il donne indique la répartition en pourcentages de ces quatre principales structures chimiques du polychloroprène qui est influencée par la température de polymérisation utilisée. Ainsi le rapport des isomères trans- / cis- baisse avec l'augmentation de cette température.

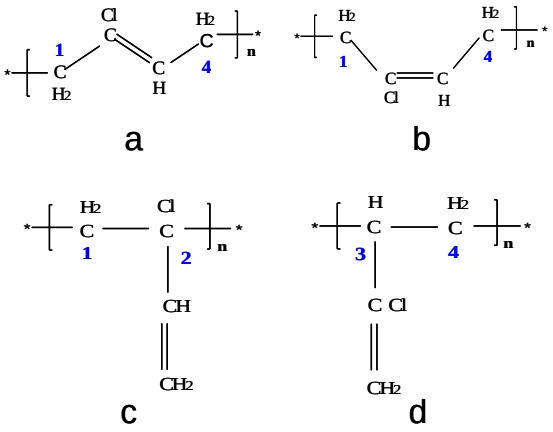


Figure I.12. Structures chimiques du polychloroprène : a – 1,4 trans ; b- 1,4 cis ; c- 1,2 ; d – 3,4

Un grand pourcentage de la structure 1,4 trans dans le produit final lui confère de bonnes propriétés mécaniques et une cristallinité élevée tandis que la présence de la structure 1,4 cis désorganise la stéréorégularité de la chaîne polymérique et diminue ainsi sa cristallinité. Finalement, la présence des structures 1,2 et 3,4 contribue à la vulcanisation des polychloroprènes obtenus industriellement.

Tableau I.6. Influence de la température de polymérisation sur la répartition des 4 principales structures chimiques du polychloroprène (d'après {Locatelli})

Structure	Température de polymérisation		
	10 °C	40 °C	70 °C
(1,4)-trans	92 %	85 %	77 %
(1,4)-cis	6 %	11 %	13 %
(1,2)	1 %	1,5 %	2 %
(3,4)	0,5 %	1,0 %	1,5 %
Total	99,5 %	98,5 %	93,5 %

D'un point de vue général, le polychloroprène en tant que CR (« chloroprene rubber »), ou Néoprène est, et restera, un élastomère important grâce à une combinaison particulièrement favorable de ses propriétés techniques.

Selon le Syndicat National du Caoutchouc et des Polymères il n'est plus produit en France depuis septembre 2005. En France, le polychloroprène est uniquement transforme. Parmi les producteurs européens il y a l'Allemagne, l'Islande et l'Italie. Ce polymère représente que 3% des caoutchoucs synthétiques produits sur le marche.

Le gisement des déchets de polychloroprene est faible par rapport à d'autres caoutchoucs. De plus, il est disséminé partout dans les déchets de type petites pièces comme le joints ou les courroies de voitures. Les déchets dans lesquels on le retrouve sont : les adhésifs a base de dissolvant et de l'eau, les adhésifs dans le conditionnement des aliments, les articles de plongée (gants …), les câbles, les articles moules (la mousse moulée …), les ceintures de transmission, les ceintures de convoyeurs, les tuyaux, les tapis roulants, l'isolation des fils …{Brignon, 2006 }

En conclusion, le polychloroprène est un polymère rencontré dans de nombreuses utilisations. Aussi on le retrouve dans les déchets, ce qui fait de lui un combustible alternatif. Sa structure chimique est beaucoup influencée par la température de polymérisation. Néanmoins, il présente une structure stéréospécifique 1,4 prédominante qui est la plus intéressante pour le Néoprène (sa forme industrielle la plus utilisée).

1.5. Biomasse sèche - bois énergie

Les informations de ce paragraphe viennent en grande partie de l'article de Trouy-Triboulot {Trouy-Triboulot} des « Techniques de l'ingénieur ».

Nous avons choisi le bois de bouleau pour l'étude de la dégradation d'un bois naturel. C'est un feuillus, excellent pour le feu et la papeterie.

1.5.1. Généralités sur le bois

Le bois est un tissu végétal qui assure le rôle de conduction de la sève brute des racines jusqu'aux feuilles et le rôle de soutien mécanique d'un arbre.

La réaction de photosynthèse permet à la plante, grâce à l'énergie solaire, et à partir du gaz carbonique atmosphérique et des nutriments puisées dans le sol de produire les sucres nécessaires à son métabolisme et notamment à la fabrication du bois.

Les tissus végétaux sont formés à partir de tissus spécialisés dans la division cellulaire, appelés méristèmes. Le bois est un tissu issu du fonctionnement vers l'intérieur du c*ambium* qui est située sous l'écorce (Figure I.13). L'extérieur est constitué des cellules vivantes nommées *aubier* tandis que l'intérieur est constitué des cellules mortes, nommé *cœur*.

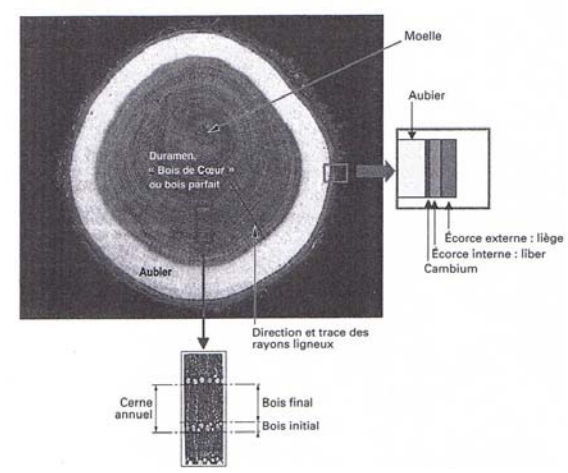


Figure I.13. Structure anatomique d'un bois (d'après {Trouy-Triboulot})

Dans les régions tempérées, le cambium ne fonctionne que pendant la saison de végétation, c'est-à-dire au printemps et en été. Il produit chaque année une couche de bois, appelée cerne annuel, dans laquelle on peut parfois distinguer le bois formé au printemps - bois initial - et le bois formé en été - bois final. L'eau contenue dans le bois est de trois types : eau libre, contenue dans le bois vert, eau liée, contenue dans les fibres et responsable des contractions du bois lors de sont séchage et finalement l'eau de composition, contenue dans sa structure moléculaire. Pendant la pyrolyse il perd l'eau libre et liée et une partie de l'eau de composition.

1.5.2. Composition chimique

Les composés structuraux du bois sont *la cellulose*, *l'hémicellulose* et *la lignine*. À ces trois constituants principaux viennent s'ajouter des substances mineures, extractibles de nature organique et cendres. Généralement, le bois contient 40-50 % cellulose, 15-25 % hémicellulose et 20-30 % lignine.

La cellulose est la molécule organique la plus abondante sur Terre. C'est un polymère linéaire d'unités de glucose cyclique de configuration β (le groupement hydroxyle fixé au premier atome de carbone, à l'endroit où le cycle se ferme, est situé au dessus du plan du cycle), reliées par des liaisons (1-4). L'amidon, qui est également un polymère de glucose, est constitué d'unités de glucose cyclique de configuration α. Si beaucoup d'êtres vivants possèdent les enzymes capables d'hydrolyser l'amidon (amylases), très peu synthétisent les enzymes nécessaires à la digestion de la cellulose (cellulases). C'est le cas de quelques champignons, quelques mollusques, quelques larves de coléoptères et des micro-organismes qui vivent dans la panse des ruminants ou des termites.

En réalité, le monomère de la cellulose est *le celliste* (Figure I.14), d'une longueur de 1,03 nm, construit à partir de deux molécules de glucose cyclique β, dont l'une est tournée de 180 ° par rapport à la première.

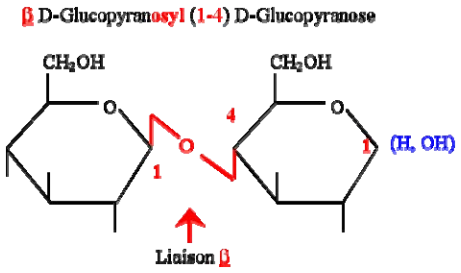


Figure I.14. Structure de la cellobiose

Dans le bois, le degré de polymérisation de la cellulose (poids moléculaire de la cellulose / poids moléculaire du glucose) est compris entre 5000 et 10000. Un degré de polymérisation de 10000 correspond à une chaîne d'une longueur de 5 μm.

La formation de structures supramoléculaires (Figure I.15) est possible grâce aux groupements hydroxyles de la cellulose entre lesquels s'établissent des liaisons hydrogène intra- et intermoléculaires. Des liaisons hydrogène peuvent également s'établir entre les chaînes de cellulose et l'eau. Les chaînes moléculaires de la cellulose forment des faisceaux appelés microfibrilles. Les microfibrilles de cellulose présentent des zones cristallines et des zones amorphes. Le degré de cristallinité de la cellulose du bois est de l'ordre de 60 à 70%.

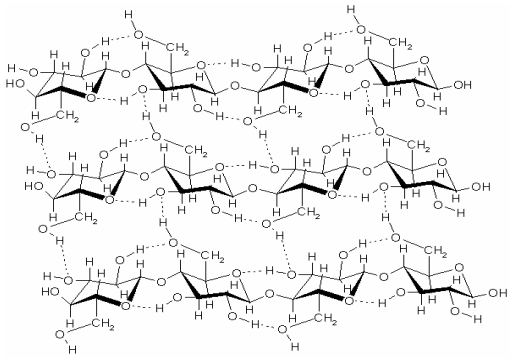


Figure I.15. Structure représentative d'une chaîne polymérique de cellulose avec les liaisons d'hydrogène

La cellulose choisie dans cette étude est la cellulose microcristalline. Celle-ci est une cellulose purifiée et partiellement dépolymérisée. Elle est fabriquée par l'hydrolyse contrôlée, avec une solution d'acide minéral diluée, à la température d'ébullition, de l'α - cellulose. La structure fibreuse est ainsi brisée et donne une structure particulaire. Ce changement de morphologie est dû à l'hydrolyse préférentielle des chaînes de cellulose dans les parties non organisées qui laissent ainsi un haut degré de cristallinité. La cellulose microcristalline se présente sous la forme d'une poudre blanche ou sensiblement blanche, fine ou granuleuse, inodore, sans saveur. Ribet {Ribet, 2003} indique le degré de polymérisation qui est x ≈ 220 pour la formule brute de la cellulose microcristalline ($[C_6H_{10}O_5]_x$).

Les hémicelluloses sont, comme la cellulose, des polysaccharides (polymères de sucres). Ces deux constituants forment la fraction du bois désignée sous le nom de holocellulose. Les hémicelluloses sont construites à partir de plusieurs unités différentes de sucres. Leurs chaînes sont plus courtes que celle de la cellulose et elles portent des ramifications. On distingue les pentosanes et les hexosanes (Figure I.16). Parmi les pentosanes les plus importants sont les xylanes tandis que parmi les hexosanes le sont les glucomannanes.

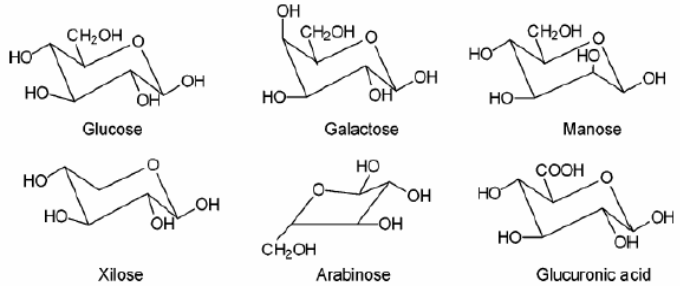


Figure I.16. Principaux constituants de l'hémicellulose (cycles C5 et C6)

Les feuillus contiennent environ 25% de xylanes et 5% de glucomannanes. Les résineux contiennent environ 10% de xylanes et 15 à 20% de glucomannanes.

D'autres polysaccharides mineurs peuvent être présents : ce sont les pectines (galacturonanes, galactanes, arabinanes). Mais leurs concentrations sont très faibles, inférieures à 1%.

La lignine est la deuxième molécule organique la plus abondante sur Terre après la cellulose. Elle rigidifie la paroi cellulaire et c'est grâce à elle que les records de taille du monde végétal sont atteints. Elle confère aux fibres végétales une bonne durabilité et surtout une grande rigidité.

La lignine (Figure I.17) est un polymère tridimensionnel amorphe de nature phénolique. Ses trois principaux monomères sont (Figure I.18) : le p-coumaryle (unité H), le coniféryle (unité G) et les

alcools sinapyliques (unité S). Leur distribution diffère d'une essence à l'autre, notamment la teneur en unités guaiacyles et syringyles. Ainsi le conyféryle est très abondant (80%) chez les conifères ainsi que les alcools sinapyliques (50%) chez les feuillus.

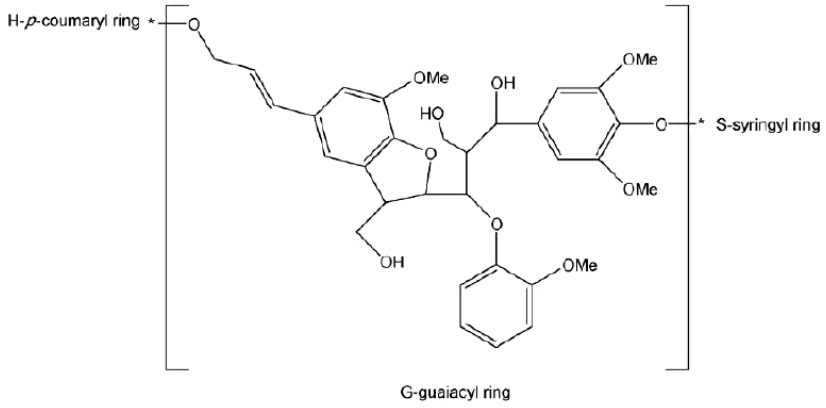


Figure I.17. Structure de la lignine

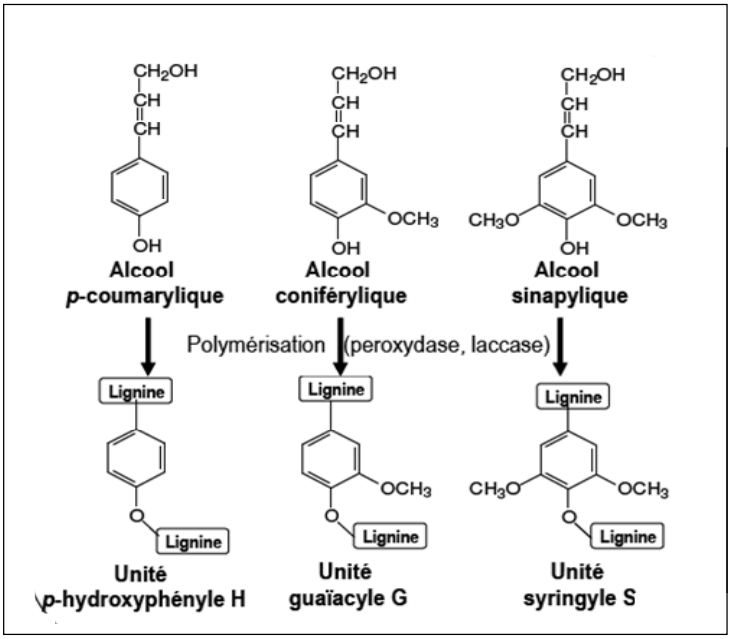


Figure I.18. Représentation simplifiée de trois unités de base des lignines

La séparation de la lignine du bois se fait habituellement au cours de la préparation de celui-ci pour la production du papier. La méthode usuelle est celle par extraction à NaOH d'une solution chlorurée de bois. Ainsi est obtenue la forme soluble de la lignine, celle du phénolate de sodium nommée lignine alcaline. Ce type de lignine est choisi pour nos travaux.

Les extractibles sont les nombreux composés qui peuvent être extraits du bois par des solvants polaires ou apolaires. La teneur et la composition des extractibles varient fortement d'une essence à l'autre, les essences tropicales en contenant généralement plus que les bois issus des zones tempérées. Comme exemple, nous mentionnerons les tannins, qui ont la propriété de réagir avec les protéines et la résine qui contient des terpènes, lignanes, stilbènes, flavonoides et d'autres composés aromatiques.

Les composés minéraux sont analysés dans les cendres après la combustion totale du bois à 600-850 °C. Leur teneur dans les bois des zones tempérées est de 0,2 à 0,5 % et celle des bois tropicaux généralement plus élevée (3,4 % chez l'iroko). Les principaux composés minéraux sont le potassium, le calcium et le magnésium.

1.5.3. Bois énergie

La fabrication et le recyclage du bois s'inscrivent dans le cycle naturel du carbone. Ainsi la croissance du bois ne génère pas de gaz carbonique, elle en consomme. À quantité égale produite et consommée, le bois n'augmente pas la teneur en gaz à effet de serre.

Les principales sources du bois – énergie sont : la forêt (pour la France elle représente ¼ de sont territoire), les résidus de l'industrie du bois et les déchetteries. Un avantage important du bois en tant que source d'énergie est son coût réduit. Il est jusqu'à 6 fois moins cher que le fioul ou le gaz naturel {HESPUL, 2010}.

En tant que combustible il se présente sous plusieurs formes différenciées par leurs dimensions et manufacture (Figure I.19) : bûches, bois déchiqueté et granulés de bois.

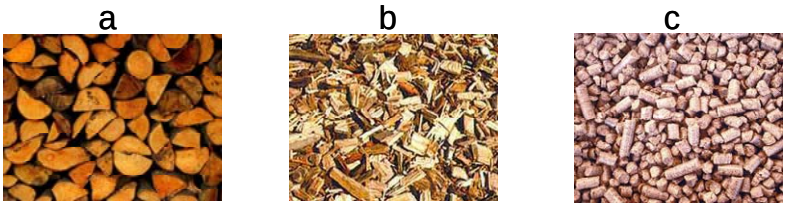


Figure I.19. Types de bois combustible : a - bûches, b - bois déchiqueté, c - granulés de bois

L'Union Européenne place le bois énergie à une des premières places en matière d'approvisionnement énergétique futur pour l'augmentation de son indépendance énergétique et dans sa démarche de développement durable. L'Europe est largement boisée et la France est l'un de ces plus gros producteurs de bois énergie avec la Suède, la Finlande et l'Allemagne. Au cours de l'année 2008 la filière bois énergie en France représentait 46% dans la production primaire des énergies renouvelables. C'est en 2010 qu'a été inauguré à Saint-Étienne la première chaufferie bois {ADEME, 2010}.

Concernant la place de la biomasse dans la production énergétique en 2006 dans le monde la situation présentée par un communiqué de l'année 2007 par REN21 (« Renewable Energy Policy Network for the 21st Century ») indique une partie importante de celle-ci dans la totalité de l'énergie produite à partir des sources alternatives (Figure I.20).

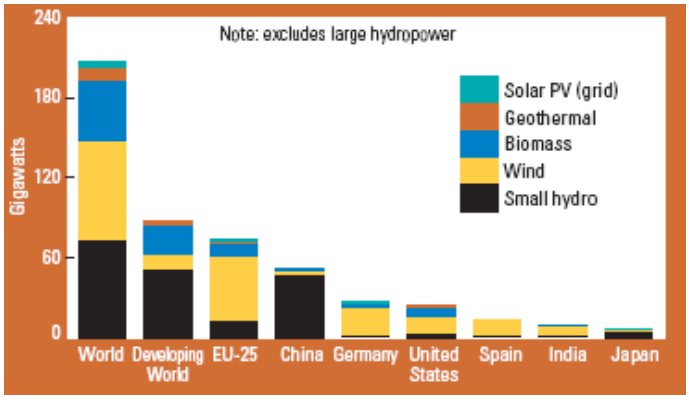


Figure I.20. Capacités de l'énergie renouvelable en 2006 (d'après {REN21, 2007})

En conclusion, le bois est un tissu végétal utilisé de plus en plus dans l'Union Européenne en tant que combustible alternatif. La raison principale est que brûler du bois n'augmente pas le taux des gaz à effet de serre. En France, cette utilisation bois énergie est en croissance. Les principaux constituants d'un bois sont : la cellulose, l'hémicellulose et la lignine. Leurs proportions respectives dans le bois différent d'une espèce à une autre. La cellulose et la lignine sont les molécules organiques les plus répandues sur Terre.

1.5. Conclusions et objectives

Les objectives générales de cette étude sont :

- de trouver des modèles cinétiques appropriés pour le dimensionnement des installations de pyrolyse lente sous azote respectivement de gazéification à la vapeur d'eau à deux échelles différentes : échelle laboratoire et échelle pilote
- l'application d'une méthode isoconversionnelle graphique pour la détermination de l'énergie d'activation
- de répondre aux questions posées par le CEA sur un procédé de gazéification à la vapeur d'eau de la biomasse à hautes températures. La principale question est liée à l'influence de la pression partielle de la vapeur d'eau sur la qualité du gaz de synthèse obtenu. Ce gaz doit servir à une synthèse Fischer-Tropsch et pour cette raison il doit avoir un rapport molaire H_2 : CO compris entre 1,6-2,3 :1.
- de mieux comprendre le comportement d'un bois naturel lors de sa pyrolyse. Pour cela, nous étudierons succésivement ses constituants purs, un modèle de « bois reconstitué » et enfin le bois naturel lui-même, représenté pour l'occasion par le bouleau.

Les analyses thermiques sont des méthodes largement utilisées dans les études cinétiques de la dégradation thermique des solides. Parmi les méthodes les plus courantes, nous utiliserons la TG, la DTG, la DTA et l'EGA.

Les modèles cinétiques developpés dans la littérature pour ces processus sont basés sur la résolution mathématique d'une loi de vitesse de type produit des puissances avec l'utilisation de la loi d'Arrhenius. Nous avons choisi d'utiliser la méthode intégrale pour le fittage des valeurs expérimentales avec un modèle cinétique préalablement choisi de littérature ainsi qu'une méthode isconversionnelle. Cette dernière fait appel à l'approximation de Coats et Redfern.

Pour des raisons de pollutions éventuelles par des substances radio actives le CEA (Commissariat à l'Énergie Atomique) a l'obligation réglementaire de traiter l'ensemble de ses propres déchets. À cet effet, c'est la pyrolyse qui a été retenue pour les composés d'origine organique. Le polychloroprène est l'un des principaux polymèrs rencontrés parmi ces derniers. Il est apparu intéressant d'en étudier son comportement lors de la pyrolyse.

Un autre matériau que nous avons retenu est la biomasse, plus précisément le bois de bouleau, un feuillus, ainsi que ses principaux constituants : la cellulose, l'hémicellulose et la lignine. En tant que cellulose nous avons choisi une cellulose microcristalline qui présente comme avantage d'être très cristalline, purifiée et partiellement dépolymérisée. Pour l'hémicellulose, nous avons choisi le xylane qui est un pentose se trouvant en forte proportion dans les feuillus. La lignine est un composé avec une structure moléculaire différenciée par la

méthode de son extraction du bois. Parmi ces divers types, nous avons choisi une lignine dite « alcaline ».

Par la suite, dans le chapitre suivant, nous décrirons les dispositifs expérimentaux utilisés, les méthodes et les protocoles mis en œuvre. De même, une présentation des matériaux est faite, en insistant sur leur caractérisation physico-chimique.

II. Matières premières et méthodes expérimentales

Préambule

La méthodologie générale utilisée dans notre étude se compose de quatre étapes, bien que la quatrième n'ait pas été systématiquement exploité : 1) l'analyse des courbes expérimentales, 2) la recherche dans les publications scientifiques des modèles cinétiques de dégradation thermique de chacun des échantillons, 3) le choix des modèles suivi par leur implémentation à l'aide du logiciel Matlab et 4) l'analyse des composés résultant de ces dégradations par techniques d'analyse instrumentale (spectrométrie infrarouge et gaz chromatographie).

Dans *une première phase* l'objectif est d'établir un schéma réactionnel de la décomposition thermique par pyrolyse des composés organiques purs et de leurs mélanges complexes (polymères synthétiques et naturels). L'étude du schéma réactionnel se décompose en deux parties : a) l'étude de la cinétique de réaction et sa modélisation sous Matlab et b) la détermination par analyse instrumentale des principaux composés issus du processus.

Après une recherche dans la littérature des modèles cinétiques existants, la simulation des modèles retenus sera confrontée à nos résultats expérimentaux obtenus par analyse thermique. L'analyseur utilisé comprenne le couplage ATG-ATD (Analyseur Thermo Gravimétrique – Analyseur Thermique Différentiel), communément nommé « TG-ATD ».

Les expériences seront réalisées suivant plusieurs protocoles qui comprendront des phases en mode dynamique et/ou isothermes. Ceux-ci seront décrits en détails dans ce chapitre.

L'exploitation des mesures permettra de caractériser le comportement interactif ou non des composés organiques en mélange, comme par exemple pour le bois.

La deuxième phase se focalise sur l'étude du comportement à l'échelle pilote des composés purs et de leurs mélanges, étudiés lors de la phase I. Il s'agit de valider à l'échelle pilote les résultats obtenus au cours de la phase I, en prenant en compte l'effet d'échelle et d'hétérogénéité de l'échantillon.

L'appareil qui sera utilisé est un four électrique se comportant comme une thermobalance nommée par la suite « four Aubry » du nom de son constructeur. Son volume interne nominal est d'environ 8 litres et il lui est associé une balance de 6 kg de portée, située en dessous de la sole. Néanmoins, dans les conditions de réalisation des expérimentations de gazéification effectuées dans le cadre de cette thèse, le volume interne « utile » sera en réalité ramené à 1 L.

2.1. Dispositifs expérimentaux

Comme déjà mentionné, pour la totalité des travaux de cette étude deux types d'appareils différenciés par leur taille d'échelle seront utilisés : a) l'un pour les études laboratoire (TG-ATD de marque « Setaram ») et b) l'autre pour les études pilote (four Aubry).

Les dégradations thermiques étudiées sont des pyrolyses lentes sous azote et des gazéifications à vapeurs d'eau. Pour ces dernières un générateur d'atmosphère humidifiée « Wetsys » de marque « Setaram » a été ajouté pour la formation de la vapeur d'eau en mélange avec le gaz inerte, sec (l'azote).

2.1.1. Appareil TG-ATD pour des expériences à échelle laboratoire

2.1.1.1. Pyrolyse lente sous azote en TG-ATD

L'ensemble de la chaîne expérimentale est constitué par : un analyseur de marque « Setaram » (modèle « TG-DTA 92 16 » {SETARAM}), un couplage « TG-IRTF » via une ligne chauffée (200 ˚C) et un analyseur infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) de marque « Perkin Elmer ».

L'analyseur TG – ATD {SETARAM} (Figures II.1 et II.2) est constitué d'un four thermogravimétrique – différentiel à résistance en graphite pour des essais à haute température et d'une microbalance électronique à fléau. Il a une géométrie verticale de forme cylindrique et il est refroidi par circulation d'eau. Il présente des entrées pour un gaz de balayage du manchon en graphite (Argon), un gaz auxiliaire et un autre d'analyse ; la régulation de la température est pilotée par un thermocouple placé dans la partie basse de la chambre d'analyse du four.



Figure II.1. Appareil TG-ATD (d'après {SETARAM})

Les spécifications techniques de cet appareil sont données en Annexe no 6.

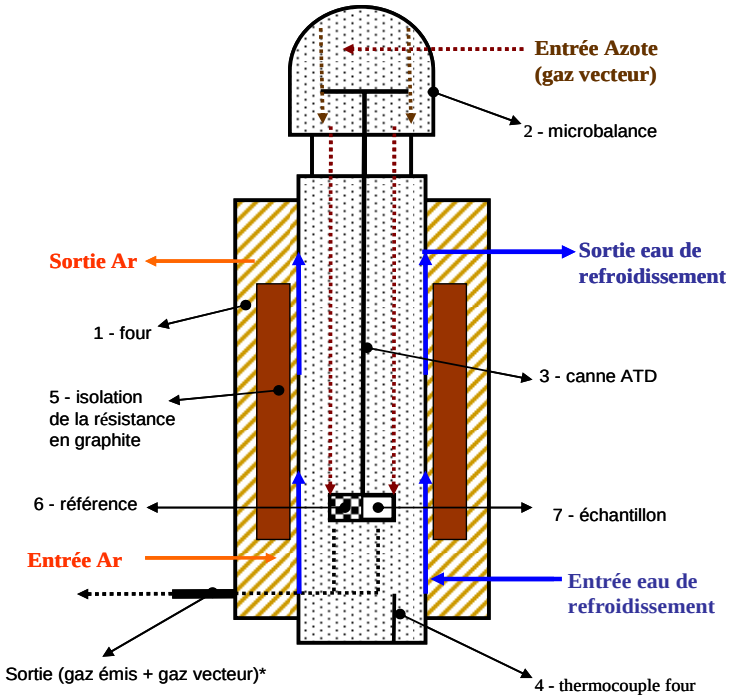


Figure II.2. Schéma des parties composantes et de la circulation des fluides pour le TG-ATD (Azote, eau, gaz issus du processus, Argon) :
1 – four, 2 – microbalance, 3 – canne ATD (avec creusets référence et échantillon en Pt 0,1 mL), 4 – thermocouple four, 5 – isolation de la résistance en graphite, 6 – creuset référence, 7 – creuset échantillon ; *la sortie gaz est couplée avec l'analyseur IRTF via une ligne de transfert chauffée à 200°C

L'appareil peut fonctionner aussi en mode TG (thermogravimétrie) seule. La configuration est dans ce cas modifiée dans le sens où la canne utilisée est différente et ne dispose plus du creuset référence. En revanche la taille du creuset échantillon est plus grande (1,5 mL en TG seule en comparaison à 0,1 mL en TG-ATD). Les désavantages de ce mode de fonctionnement sont l'absence de référence et le manque de précision dans l'enregistrement de la température. Son intérêt est de pouvoir y étudier des échantillons de « grande » taille (influence de la variation de la taille, hétérogénéité, transfert thermique etc.).

L'appareil est fourni avec un logiciel performant qui permet la programmation de la montée en température et le traitement des courbes d'analyse thermique (calcul des pertes de masse, calcul de la DTG, calcul des enthalpies des réactions par des courbes ATD).

La configuration de l'appareil en fonction de l'emplacement de la microbalance, du four et de son étui est de type suspendue c'est-à-dire avec la balance en haut du four {Brown, 1988}. Les creusets utilisés sont en Platine dont le point de fusion est de 1769 °C. La littérature {Hatakeyama, 1999} recommande que ce point de fusion soit 100 degrés plus haut que la température maximale expérimentale (1600 °C dans ce cas).

La microbalance {SETARAM} est une microbalance électronique à fléau de type « fil de torsion » ({Brown, 1988}, {Hatakeyama, 1999}). Le principe de fonctionnement est la compensation de la variation de masse, traduit par la compensation de la force due à un déséquilibre de part et d'autre du fléau, à l'aide d'un système optique et électronique. La relation proportionnelle qui lie l'intensité du courant à la force d'équilibrage électromagnétique associe la mesure des variations de courant à la mesure des variations de masse {SETARAM}.

Les contraintes liées à l'emplacement, la manipulation et l'entretien de la balance sont très importantes du point de vue de la qualité des résultats obtenus ({Hatakeyama, 1999}, {SETARAM}). La grande sensitivité de cette balance rend possible l'utilisation des échantillons de petite masse ce qui implique une meilleure analyse des courbes d'analyse thermique obtenues.

2.1.1.2. Gazéification à la vapeur d'eau en TG-ATD

L'ensemble de la chaîne expérimentale est constitué de la même unité que précédemment à laquelle vient s'ajouter l'unité de génération des vapeurs d'eau représentée par le générateur d'humidité contrôlée « Wetsys ».

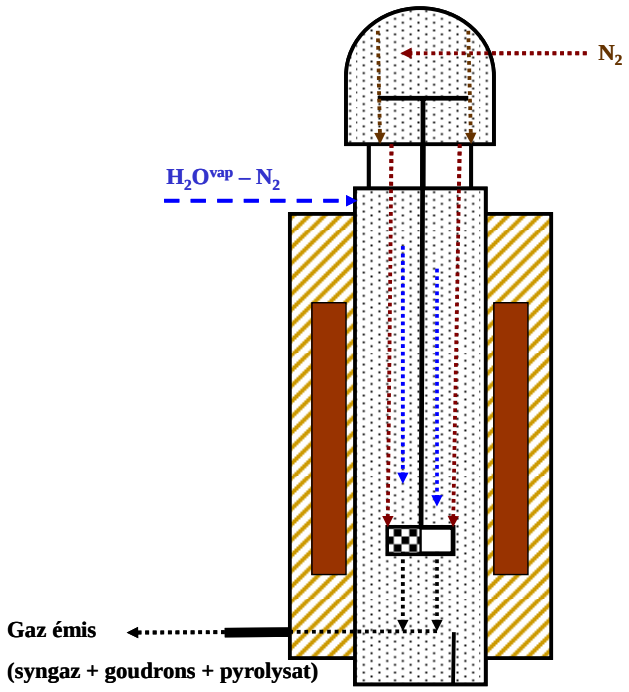


Figure II.3. Circulation des fluides pour le TG-ATD modifié

L'introduction de ce dispositif entraîne deux modifications majeures :

- Pour l'analyseur IRTF : lors du couplage avec l'analyseur IRTF, pour l'analyse des gaz émis, une cellule à gaz spécifique, constituée de fenêtres en ZnSe en remplacement de celles employées classiquement en infrarouge (KBr) est utilisée du fait du caractère corrosif de l'eau,
- Pour le circuit des fluides : l'eau nécessaire pour le procédé arrive sous forme de vapeur d'eau en mélange au gaz vecteur par l'entrée du gaz auxiliaire, pour des raisons évidentes de protection de la balance. Le TG-ATD devient ainsi un gazogène allo thermique à lit fixe et pression atmosphérique de type « downdraft co-current » {Knoef, 2005} (Figure II.3). Le gaz de synthèse est évacué par le bas et les vapeurs d'eau (l'agent oxydant) sont à co-courant avec celui-ci.

Dans ce type de gazogène on s'attend à obtenir une très faible quantité de goudrons émis dans la fraction des gaz condensables {Knoef, 2005}.

2.1.2. Four Aubry pour des expériences à échelle pilote

2.1.2.1 Pyrolyse lente sous azote

Le four « Aubry » (Figures II.4 et II.6) est l'équivalent d'une thermobalance de laboratoire, mais de la taille d'un pilote (volume intérieur du four d'environ 8L). Il est chauffé par quatre résistances de type « Kanthal Super 1800 9/18 » {Hirning, 2009} et comporte une balance à portée maximale de 6100 g située en dessous de la sole. Celle-ci enregistre les pertes de masse de l'échantillon à l'aide des mouvements haut bas d'une tige sur laquelle est posé le creuset à échantillon.



Figure II.4. Four Aubry

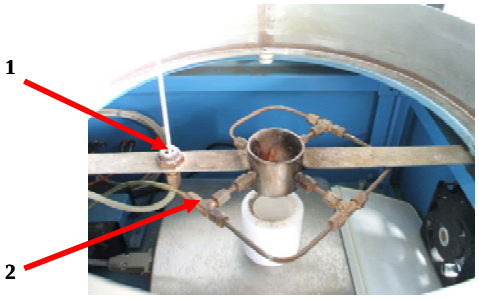


Figure II.5. Entrées d'azote dans le four Aubry : 1 – sole du four, 2 – tige de la balance

En revanche, et contrairement à la thermobalance de laboratoire, il ne dispose pas d'enregistrement thermique différentielle (ATD). En conséquence les expériences de pyrolyse lente sous azote ne permettront que l'enregistrement de la perte de masse en fonction de la température (TG).

Le four présente deux entrées pour le gaz de réaction, une dans la tige de la balance et une dans la sole du four (Figure II.5). Il dispose d'un thermocouple Pt/Rh 30% positionné dans sa partie haute (~ 5 cm longueur). Il a une géométrie cylindrique verticale et une capacité de 8 L. Son refroidissement se fait par convection naturelle à l'air, complété par deux ventilateurs dans sa partie haute pour les circuits électriques (Figure II.6).

La configuration de l'appareil en fonction de l'emplacement de la balance, du four et de son étui est de type « top loading » (balance en bas du four) {Brown, 1988}. Les creusets utilisés sont des creusets en Alumine dont le point de fusion est de 2054 °C.

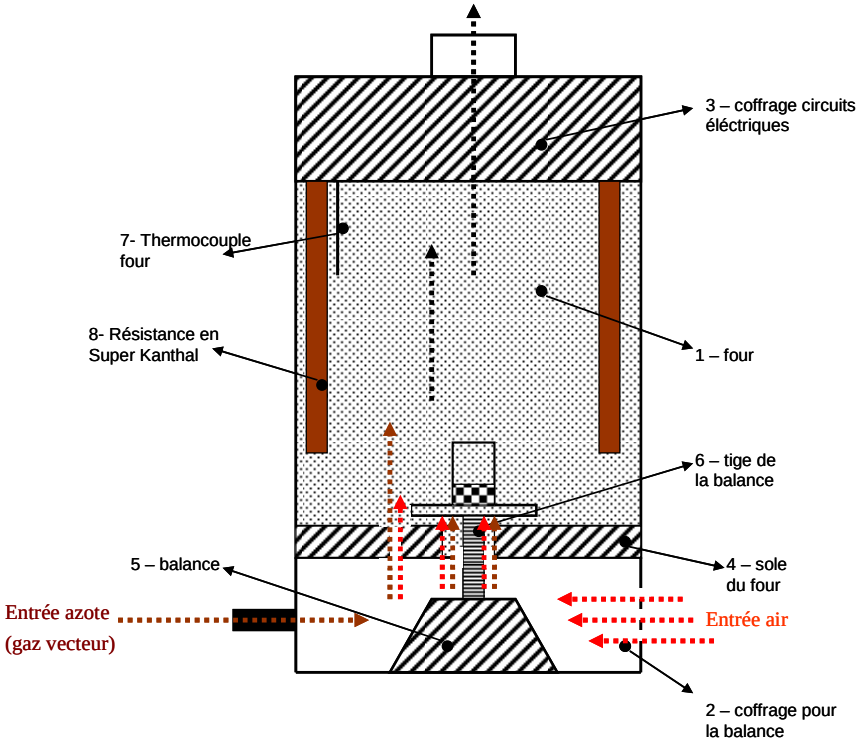


Figure II.6. Schéma des parties composants et de la circulation des fluides pour le four Aubry (Azote, air, eau, gaz issus du processus) :
1 – intérieur du four, 2 – coffrage de la balance, 3 – coffrage pour circuits électriques du four, 4 – sole du four, 5 – balance, 6 – tige de la balance, 7 – thermocouple du four, 8 – résistances électriques

Le four est régulé électriquement par un programmateur de température contrôlé par logiciel. Ce logiciel permet aussi le choix de la vitesse de chauffage souhaitée, la durée des paliers désirés et la vitesse de refroidissement, de manière similaire au TG-ATD.

La température réelle, c'est-à-dire celle de l'échantillon, est déterminée en fonction de celle du four, comme sera présentée plus loin, au Chapitre 2.3.1, équation (29).

2.1.2.2 Gazéification à la vapeur d'eau

Une différence essentielle entre les deux échelles porte sur l'analyse des gaz émis qui ne peut se réaliser en simultanée avec l'analyse thermique à l'échelle pilote, contrairement à celle du laboratoire. En effet, le four « Aubry » n'est pas équipé en sortie d'une ligne de transfert couplée à un analyseur instrumental tel que l'IRTF. La technique utilisée à cette échelle consiste à piéger les gaz en les récupérant, à intervalles réguliers de température, dans des sachets de prélèvement. L'analyse se fait, par la suite, en différé.

L'introduction de la vapeur d'eau a nécessité deux importantes modifications du four « Aubry » :

- Une pièce en alumine en forme de cloche a été fabriquée et installée à l'intérieur du four, posée sur la sole (Annexe no 4),
- Un coffret métallique avec une seule entrée de gaz porteur (azote) a été ajouté en bas du four, sous la sole, rendant impossible l'utilisation de la balance ; cette modification fut nécessaire pour des raisons d'étanchéité ; en effet des entrées d'air ont été constatées par cet emplacement lors des premiers essais.

L'ensemble de la chaîne expérimentale dans ce cas est constitué par (Figure II.7) : le four Aubry modifié, le générateur d'humidité (« Wetsys » de marque « Setaram »), un piège cryogénique

(tube laveur dans un bain de glace), une pompe péristaltique (« Masterflex ») et des sachets de prélèvement des gaz.



Figure II.7. Four Aubry modifié et ses unités auxiliaires pour la gazéification à la vapeur d'eau :
1 – four Aubry modifié, 2 - générateur de gaz humide, 3 – tube laveur, 4 –bain de glace, 5- pompe péristaltique, 6 – sachet prélèvement des gaz en Tedlar

Le four est un four allo thermique à pression atmosphérique {Knoef, 2005} au fonctionnement semi continu. Une fois l'échantillon déposé, le processus est démarré. Le four est alimenté en continu, à débit et température constante, en azote (par le bas du four) et en mélange gazeux H_2O^{vap}-N_2 (par le haut du four) (Figure II.8). Du four sort en continu le syngaz mélangé avec les goudrons et le pyrolysat. La température varie dans le four : elle est maximale au niveau du creuset et minimale à la sortie des gaz. La température réelle de réaction est présentée au Chapitre 2.3.1, équation (30).

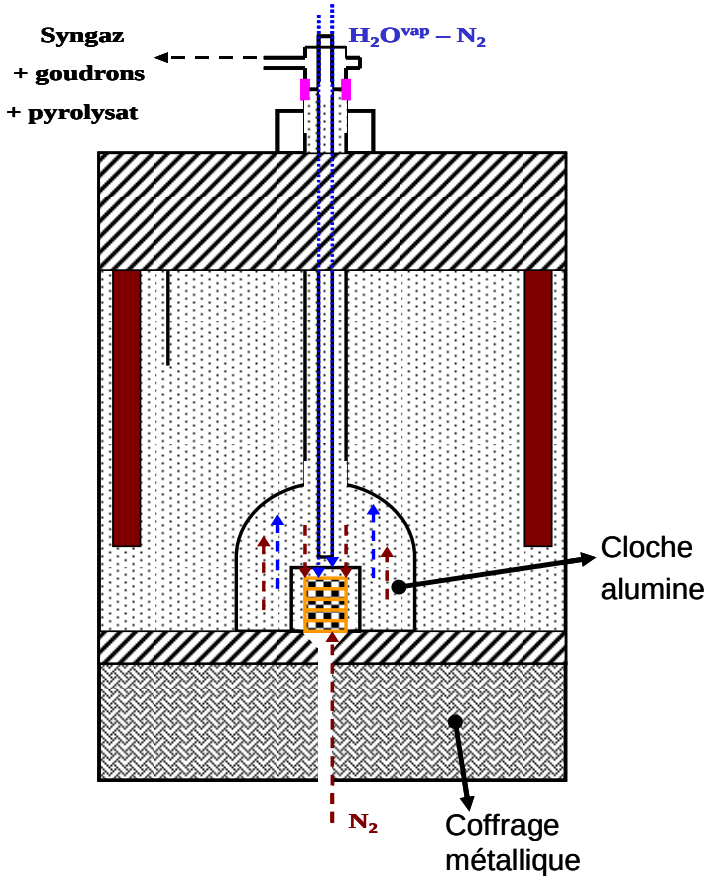


Figure II.8. Circulation des fluides pour le four Aubry modifié

En conclusion, deux types d'appareils différenciés par leur taille d'échelle seront utilisés : a) un appareil pour les études laboratoire (TG-ATD de marque « Setaram ») et b) un appareil pour les études pilote (four Aubry). Aucune modification importante ne sera apporté par rapport à leur conception d'origine pendant leur utilisation pour des expériences de pyrolyse. En revanche, l'étude de gazéification à nécessité l'adjonction d'un appareil complémentaire qui a entrainé une adaptation très différente du fonctionnement général de nos systèmes expérimentaux, autant à l'échelle pilote que laboratoire. Il s'agit d'un générateur de gaz humide du commerce et nommé « Wetsys ». Pouvoir travailler avec la vapeur d'eau dans le four Aubry nous a obligé à la réalisation d'une pièce en alumine en forme de cloche et d'un coffret métallique en bas du four qui a remplacé la balance. Le rôle de la première pièce est d'apporter une atmosphère confinée à l'intérieur du four tandis que le coffret assure une étanchéité parfaite de celui-ci.

2.2. Matériaux

2.2.1. Généralités

Les composés testés sont :

- Polychloroprène,
- Cellulose
- Xylane du bois de hêtre, composé majoritaire (>90%) pour la xylose
- Lignine
- Bois de bouleau.

De même, des mélanges de cellulose, hémicellulose (xylane) et lignine seront testés, voir Chapitre 5. Les expériences à échelle laboratoire utilisent des échantillons de petites tailles, c'est-à-dire de l'ordre du milligramme, tandis que celles à échelle pilote utilisent des échantillons de l'ordre du gramme. Suivant la masse introduite dans la presse, deux tailles de pastilles sont obtenues :

- une pastille cylindrique (Ø x H = 13 x 1,5 mm) découpée au final en plusieurs petits morceaux de forme irrégulière, utilisée pour les essais en TG-ATD,
- une pastille cylindrique (Ø x H = 30 x 13 mm) d'une masse de 10 g, utilisée pour les essais en four Aubry.

2.2.2. Polychloroprène

Le matériau est un polychloroprène pur de marque « Sigma Aldrich » ayant dans sa structure 85 % trans et 10 % cis (Tableau II.1). Les 5 % restants, aux dires de notre fournisseur, sont de nature inconnue. Le produit est livré sous forme de « chips » de couleur blanche ayant une densité de 1230 $kg.m^{-3}$. Il est considéré en tant que polymère pur, c'est-à-dire sans additives inclus. Il a été obtenu par polymérisation en émulsion à 40 °C (Tableau I.6).

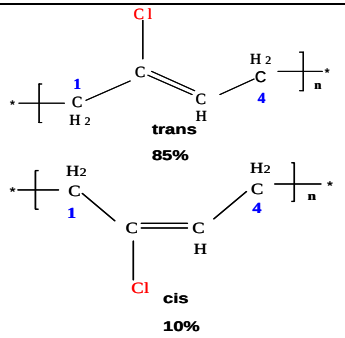
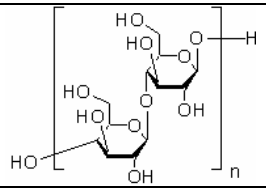
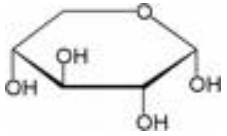
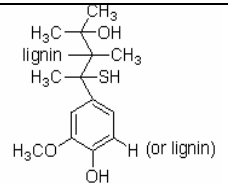
Pour les besoins de la thèse, ce matériau est utilisé sous deux formes (Annexe no 5) : soit en forme de poudre obtenue après un broyage cryogénique des « chips » d'origine, soit en morceaux obtenus par simple découpage des mêmes « chips » d'origine.

Les notations utilisées dans le tableau en Annexe no 5 sont : pa pour « pastille », mpa pour « morceaux de pastilles » et p pour « poudre ».

2.2.3. Biomasse sèche – bois énergie

Comme il a été dit précédemment, nous entendrons, sous l'appellation biomasse, uniquement le bois. La diversité des essences rencontrées nous oblige à faire un choix et à ce titre, nous retiendrons le bouleau comme espèce feuillus représentative. Nous chercherons notamment à vérifier si le comportement à la pyrolyse ou à la gazéification d'un échantillon réel de bouleau peut être équivalent ou non à un bois modèle, « reconstitué » par mélange des trois composés principaux que l'on trouve dans toutes espèces de bois, la cellulose, l'hémicellulose et la lignine.

Tableau II.1.Matières premières utilisées

Nom commerciel	Structure chimique du monomère	Nom du monomère	Degré de polymérisation	Provenance
Polychloroprène 		**2- chloro - 1,3 –butadiène**	20000	Polymérisation en émulsion du monomère
Cellulose microcristalline 		Cellobiose ($C_{12}H_{21}O_{10}$), **β-D-glucopyranosyl-(1,4)-β-D-glucopyranose**	100-200	Coton
Xylane du bois de hêtre 		Xylose ($C_5H_{10}O_5$), **α-D-Xylopyranose**	~ 200	Bois de hêtre
Lignine alcaline 		**Guaiacyl alkaline** ($C_{14}H_{21}O_3S$)	-	Extraction Kraft de la lignine du bois
Bois de bouleau 	-	**~40 % cellulose, ~21% lignine, ~39% hémicellulose** {Khelfa, 2006}	-	Albi, collecte au mois d'Aout ; Bois naturel no 1 – sans écorce ; Bois naturel no 2 – près de l'arbre, sur sol

2.2.4. Caractérisation physico-chimique

Les techniques d'analyse physico-chimique sont classifiées en fonction de leur influence sur l'échantillon en : a) analyses destructives et b) analyses non destructives. Parmi ces deux types, l'analyse élémentaire et l'analyse immédiate sont les plus importantes pour la caractérisation d'un échantillon.

L'analyse élémentaire (pourcentage volumique en C, H, N, S de chaque matériau) est une analyse destructive effectuée avec un analyseur de marque « ThermoQuest », modèle « NA 2100 Protein ». Les résultats obtenus sont donnés dans le Tableau II.2. Ce type d'analyseur conserve le principe de la combustion de l'échantillon mais la séparation des gaz formés utilise une méthode chromatographique. Une quantité de l'ordre du mg de substance est pyrolysée dans un courant de dioxygène et d'hélium. Les gaz de combustion passent ensuite sur de la poudre de cuivre pour retenir le dioxygène en excès (formation de CuO) et pour réduire les oxydes d'azotes (formation de diazote) le cas échéant. Les éléments N, C, H et S sont donc à l'origine de quatre gaz N_2, CO_2, H_2O et SO_2, séparables par une colonne de chromatographique de type remplie qui est associée à un détecteur à conductibilité thermique ou à capture d'électrons, plus sensible au SO_2. Ce modèle permet de doser également l'élément oxygène, séparément, à partir d'un second échantillon. La pyrolyse est réalisée en l'absence de dioxygène en utilisant par exemple du carbone « nickelé » (le nickel possède un effet catalytique) pour obtenir le monoxyde de carbone, CO.

L'analyse immédiate a porté sur la détermination du taux d'humidité (base sèche) et du contenu en eau pondérale (base humide), la détermination du taux de cendres (base sèche décendrée) et la détermination des matières volatiles (base sèche). Les deux premières méthodes d'analyse sont des analyses non destructives tandis que les deux dernières sont destructives.

La méthode de détermination du taux d'humidité se fait suivant la norme {NF-ISO, 1994} par chauffage à 105˚C et pesage des masses jusqu'à l'obtention d'une valeur constante de celle-ci. Le calcul de la teneur en eau pondérale et de l'humidité sur base sèche de l'échantillon utilise les relations (23) et (24) ci-dessous :

$$\%H(h) = \frac{m_{initiale} - m_{\text{sèche}}}{m_{initiale}} 100 \qquad (23)$$

$$\%H(s) = \frac{m_{initiale} - m_{\text{sèche}}}{m_{\text{sèche}}} 100 \qquad (24)$$

Nous avons utilisé la norme {NF-M, 1994} pour la détermination du taux de cendres : l'incinération de l'échantillon à l'air a été réalisée à une température de 815 °C pendant deux heures. Le calcul sur base sèche utilise la relation (25) ci-dessous :

$$\%A(s) = 100 \frac{\left(\frac{m_{cendres}}{m_{initial}} \right)}{100 - \%H(s)} \qquad (25)$$

La détermination de l'indice des matières volatiles du charbon se fait suivant la norme {NF-M, 1974} par la pyrolyse de l'échantillon à 900 °C pendant 7 minutes. Le calcul sur base sèche décendrée utilise respectivement les relations (26) et (27) sur la page suivante.

$$\%U(s) = \frac{100\left(\frac{m_{pyrolysee}}{m_{initiale}} - \%H(s)\right)}{100 - \%H(s)} \quad (26)$$

$$\%U(s \text{ décendrée}) = \frac{100\left(\frac{m_{pyrolysee}}{m_{initiale}} - \%H(s)\right)}{100 - \left(\%H(s) + \left(\frac{m_{cendres}}{m_{initial}}\right)\right)} \quad (27)$$

Pour un composé naturel, le carbone fixe donne la fraction de carbone non dégradable du matériau. Il se calcule avec la relation suivante :

$$C_{fixe} = 1 - cendres - volatiles \quad (28)$$

Les valeurs de ces analyses sur les composés purs sont données dans le Tableau II.2. Elles seront utilisées par la suite dans l'interprétation des pertes de masses expérimentales.

La taille des particules est déterminée avec un granulomètre laser de marque « Malvern Instruments » modèle « Mastersizer 2000 ». L'analyse de la granulométrie par diffraction du laser (diffraction de Mie et de Fraunhofer) se base sur le principe que les particules d'une taille donnée diffractent le laser dans un angle qui est inversement proportionnel à cette taille. La méthode au laser mesure un diamètre nominal correspondant au plus grand rayon de la particule. Pour cette analyse il est important de connaître l'indice de réfraction du produit à analyser. Il faut noter que la pression standard utilisée dans le cadre de cette étude a été de 3,5 bars.

Nous présentons dans les Figures II.9 à II.11 les rapports d'analyse pour chaque échantillon pur analysé. Ce sont deux courbes : l'histogramme de répartition des classes et la courbe du cumulé. Ces courbes représentent la répartition des sphères équivalentes occupant le même volume que l'échantillon analysé. Parce que la principale hypothèse faite dans ce type d'analyse est la sphéricité des particules seules, les résultats de taille des particules ne suffisent pas. Ils sont habituellement doublés par ceux d'imagerie.

L'imagerie permet de visualiser des objets en deux dimensions et d'apprécier non seulement la taille mais aussi la forme des échantillons. *La microscopie électronique à balayage* est couramment utilisée pour des échantillons fragiles. L'instrument que nous avons utilisé est un microscope électronique à balayage (MEB) de marque « FEI » (anciennement « Philips ») modèle « XL30 ESEM FEG ». Le principe de fonctionnement réside sur l'existence de deux types d'électrons émis par l'échantillon : des électrons secondaires (qui ont une énergie basse) ou des électrons rétrodifusés (qui ont une énergie haute). L'appareil enregistre la radiation émise sous vide par des atomes au moment de leur excitation avec un rayon d'électrons. Les électrons rétrodifusés donnent une image en contraste chimique dans laquelle les éléments lourds semblent plus éclairés que les éléments légers. Les détecteurs qui les enregistrent sont aussi différents : les électrons du premier type sont enregistrés par un détecteur SE (utilisable seulement dans un vide avancé) tandis que les électrons du deuxième type sont enregistrés par un détecteur BSE (utilisable dans un vide avancé ou en mode environnemental). Les mêmes Figures II.9 à II.11 donnent les images MEB pour les échantillons purs.

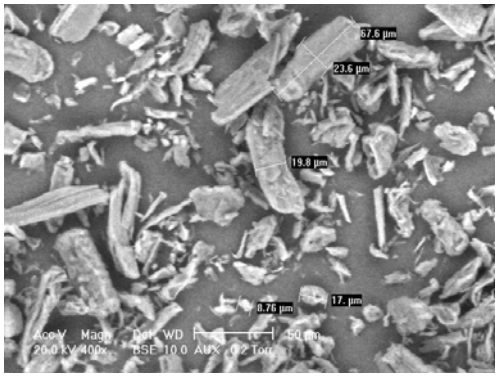
On peut remarquer dans ces figures, comme précisé par le fabriquant, que la taille des particules de cellulose est d'environ 20 µm (17,895 µm). Pour les deux autres échantillons les résultats sont : 189,868 µm pour le xylane du bois de hêtre (hémicellulose) et 14,131 µm pour la lignine

alcaline. Comme les images présentées on été réalisées en BSE, la présence des zones blanches nettement distinguées pour le cas de la lignine (Figure II.11) indique la présence du Soufre dans sa structure. Tous ces résultats viennent confirmer les spécifications initiales de ces composés. De même, elles apportent une information supplémentaire sur la taille des particules du xylane (hémicellulose) et de la lignine qui sera utilisée pour analyser le mélange théorique d'un bois (Chapitre 5).

La porosité des pastilles utilisées est déterminée avec un prosimètre à mercure de marque « Micromeritics » modèle « Autopore III 9410 ». La méthode basée sur la porosimétrie au mercure par intrusion. Elle utilise des incréments de pressions appliquées au mercure pour le forcer à entrer dans les pores de l'échantillon. La quantité de mercure est mesurée à chaque incrément et une équation est appliquée pour le calcul du diamètre accessible des pores avec une pression donnée.

Les résultats pour la distribution des tailles des particules et la porosité des composés purs et aussi des mélanges sont données en Annexe no 5. Les porosités des échantillons purs et de leurs mélanges seront utilisées pour l'identification d'un ordre chronologique de dégradation lors de la pyrolyse d'un bois naturel, au Chapitre 5.

En conclusion, la caractérisation initiale des matières premières a compris l'analyse élémentaire, l'analyse immédiate (détermination de l'humidité, du taux de cendres et de l'indice des matières volatiles), la détermination de la distribution des tailles des particules par granulométrie, de l'imagerie électronique et de la porosité des pastilles.



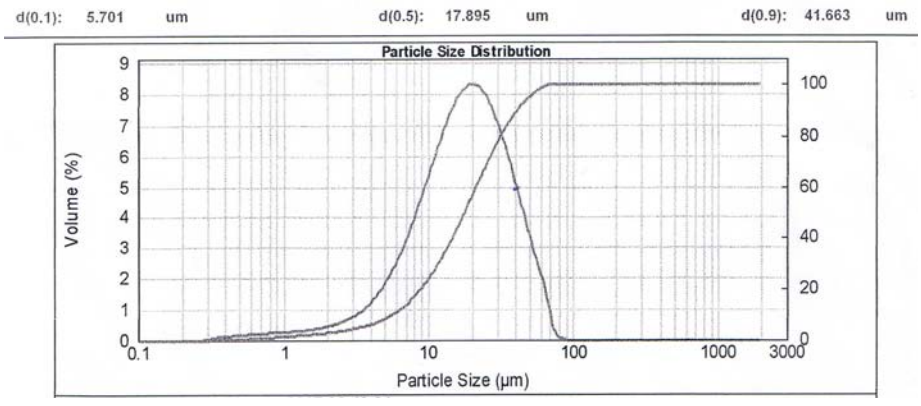


Figure II.9 Image MEB et distribution granulométrique de la cellulose microcristalline pure

Tableau II.2. Caractérisation des matières premières pures

Nom du matériau	Analyse élémentaire (% massique base sèche)						Analyse immédiate (% massique base sèche)			Humidité (% massique base humide)
	C	H	N	S	O	Autres (Cl, S, Na etc.)	Taux cendres	Matières volatiles (base sèche / base sèche décendrée)	Carbone fixe Equation 32	
Cellulose	56,80 ± 11,15	5,22 ± 0,06	0	0	*37,98 ± 11,21		0,0	96,7 / 96,7	3,3	4,3
Hémicellulose	39,54 ± 0,09	5,94 ± 0,19	0	0	40,59 ± 0,35	13,93 ± 0,63	4,1	79,4 / 82,8	13,1	8,8
Lignine	49,80 ± 0,16	5,04 ± 0,09	0	1,68 ± 0,25	37,73 ± 14,53	5,75 ± 15,03	10,2	53,1 / 59,1	30,7	11,7
Polychloroprène	54,52 ± 10,13	6,21 ± 0,59	0	0	*39,27 ± 10,72		-	-	-	-

* par différence

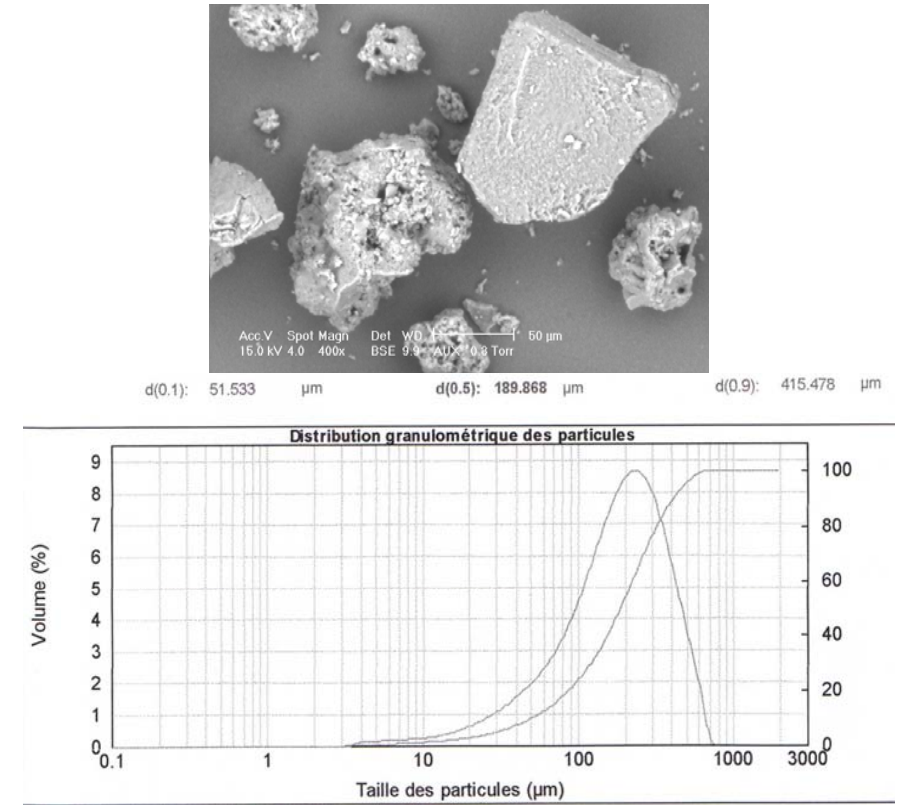


Figure II.10. Image MEB et distribution granulométrique du xylan de bois de hêtre

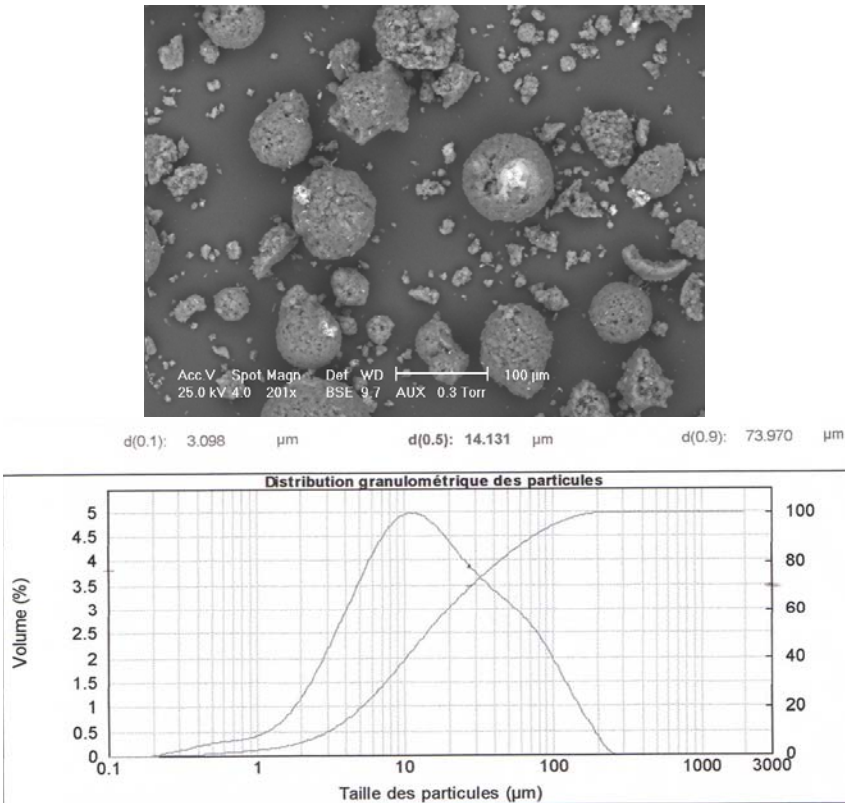


Figure II.11. Image MEB et distribution granulométrique de la lignine alcaline

2.3. Méthodes et protocoles mis en œuvre

Les expériences de pyrolyse sont réalisées sous une atmosphère dynamique de gaz inerte (azote). Ce type d'atmosphère assure un transfert suffisamment rapide de la chaleur vers l'échantillon, vue la variation de sa conductivité avec la température {Wendlandt, 1986}. Les expériences de gazéification à la vapeur d'eau sont toutes réalisées en mode dynamique. Avant le démarrage effectif de la gazéification un palier sera spécifiquement appliqué en début d'introduction de la vapeur d'eau pour assurer la saturation du four.

L'influence du transfert convectif des gaz est diminuée par l'utilisation d'un tube placé à l'intérieur du four jusqu'au creuset à échantillon. C'est le cas des pyrolyses/gazéifications en TG-ATD et de la gazéification en four Aubry modifié. Les vitesses de chauffage utilisées sont, sauf cas contraire indiqué, égales ou supérieures à 10 $K.min^{-1}$.

2.3.1. Mesure de la température réelle de l'échantillon

La détermination de la température réelle de l'échantillon a toujours été une préoccupation des scientifiques du domaine de l'analyse thermique car sa connaissance précise est une donnée fondamentale pour toute étude de cinétique de dégradation thermique. Elle est identifiable à la température de réaction.

Gumz {Gumz, 1950} donne la définition de la *température de réaction* pour le cas des systèmes hétérogènes : elle est celle de la surface de séparation entre ces deux milieux. Elle est habituellement inconnue mais peut être approximée par la température mesurée par le thermocouple de l'analyseur dans le cas ou il est placé très proche de l'échantillon.

Pour le cas des expériences faites avec l'analyseur TG-ATD, la température réelle de l'échantillon sera considérée égale à celle mesurée par le thermocouple de l'appareil. En effet, celui-ci est situé dans la canne, à l'emplacement même supportant les creusets, et est ainsi très proche de l'échantillon (Figure II.2). De plus, la faible quantité d'échantillon utilisée et le mode dynamique de montée en température rendent négligeables les réactions hétérogènes gaz / solide dans l'échantillon.

Quant au four Aubry, le thermocouple du four est positionné à une relativement grande distance par rapport à l'échantillon (~ 9 cm) ce qui fait que la température mesurée ainsi ne peut être la température réelle de réaction, c'est-à-dire celle de l'échantillon. Dans le cas des expériences avec des échantillons sous forme de pastille cylindrique la température de l'échantillon a pu être déterminée avec précision. C'est l'objet des paragraphes 2.3.1.1 et 2.3.1.2 suivants.

2.3.1.1. Expériences de pyrolyse en four Aubry pour mesure de la température réelle

Une série d'expériences est réalisée dans les conditions décrites ci-dessous afin de déterminer au mieux l'évolution des températures réelles, au sein de l'échantillon, lors du processus de pyrolyse. Une relation permettant d'étalonner notre thermocouple du four par rapport à la température réelle d'un échantillon sous forme de poudre, a été déterminée avec l'emploi du polychloroprène.

Dans le creuset contenant l'échantillon (polychloroprène, mpa) est placé un thermocouple de type K enfoncé dans l'échantillon, la température maximale atteinte au cours de ces essais ne dépassant pas 1000 °C. En parallèle la mesure de la température du four est suivie par le thermocouple du four.

La Figure II.12 donne les résultats de ces mesures. Nous pouvons ainsi comparer les valeurs des températures données par les deux thermocouples et en mesurer les écarts (~ 70 degrés au début et ~25 degrés au final, Figure II.13) en fonction du temps et en déterminer une relation mathématique permettant de définir l'évolution de la température de réaction en fonction de celle du four (Figure II.14).

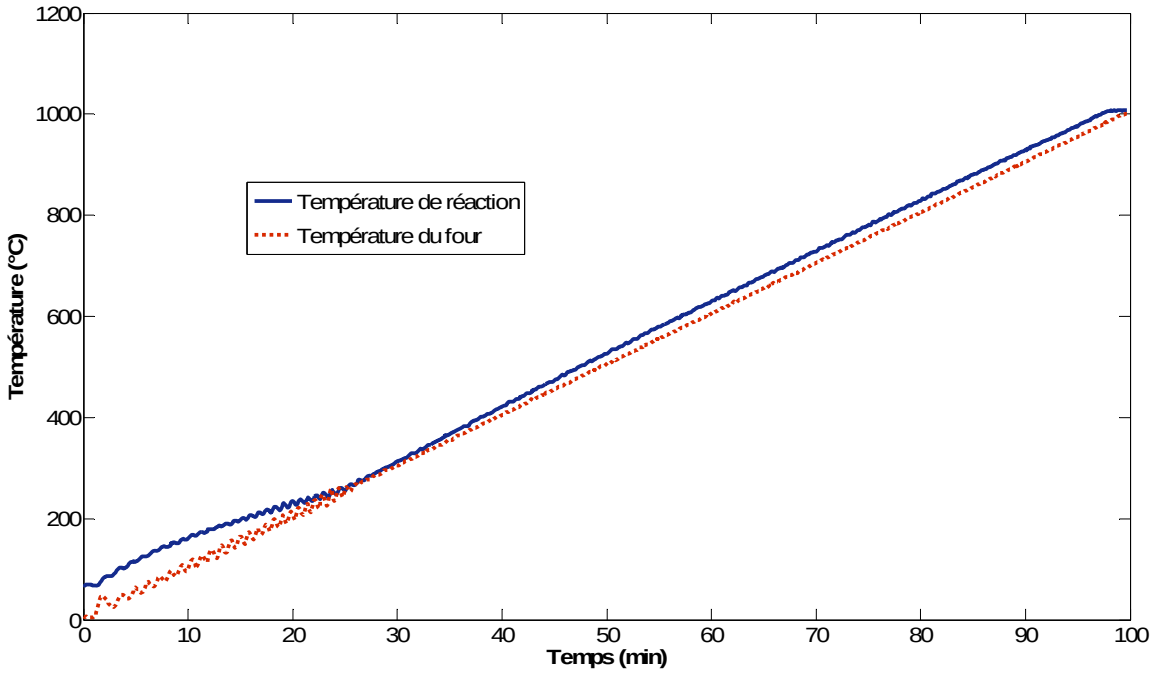


Figure II.12. Comparaison température du four vs. température de l'échantillon pour expériences de pyrolyse en four Aubry

La relation de calcul pour la température de réaction dans ce cas est la suivante :

$$T_r = 1{,}3\times10^{-10}T_{four}^4 - 6{,}9\times10^{-7}T_{four}^3 + 0{,}00092T_{four}^2 + 0{,}57T_{four} + 79 \quad (29)$$

Avec : T_r = la température de réaction, °C

T_{four} = la température mesurée par le thermocouple du four, °C

La température réelle ainsi calculée à partir de la température du four mesurée sera utilisée par la suite de la thèse en tant que température réelle de réaction pour les expériences de pyrolyse en four Aubry à n'importe quelle vitesse de chauffage. Nous considérerons que cette loi reste valable aussi pour d'autres composés étudiés, plus clairement, la cellulose.

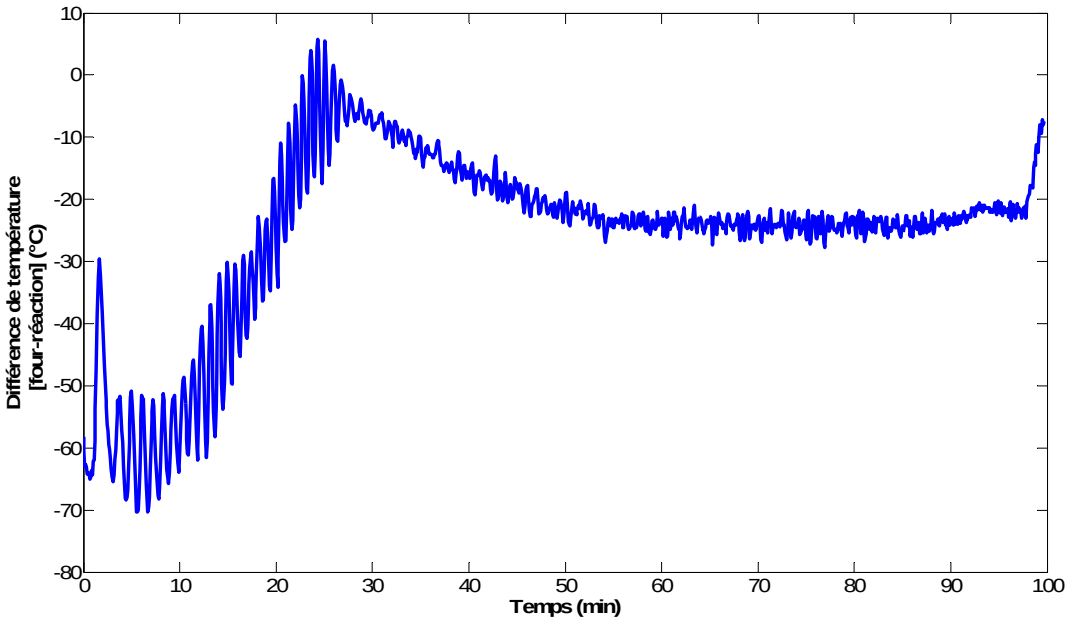


Figure II.13. Différence entre la température du four et la température de réaction (four Aubry)

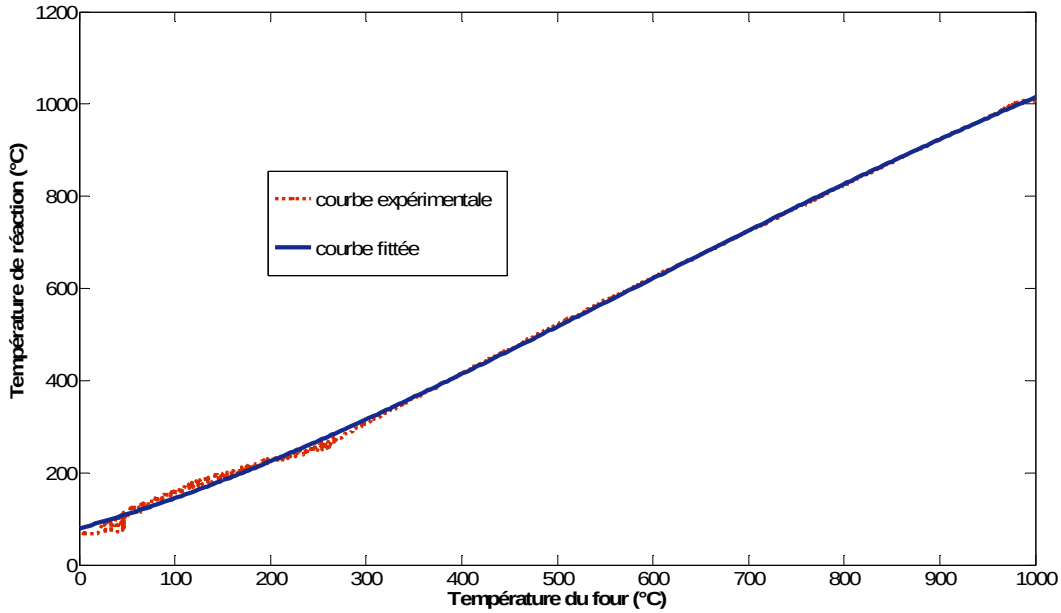


Figure II.14. Température de l'échantillon (température de réaction) pour pyrolyse en four Aubry

2.3.1.2. Expériences de gazéification en four Aubry pour mesure de la température réelle

La présence d'une « cloche » à l'intérieur du four nécessite un protocole différent de celui de la pyrolyse pour la mesure de température de réaction de gazéification. Pour déterminer l'évolution de la température réelle d'une pastille cylindrique de cellulose (Ø x H = 30 x 13 mm) lors des expériences de gazéification à la vapeur d'eau en four « Aubry », une série d'essais est réalisée conformément aux conditions décrites ci-dessous. La mesure de la température est faite par l'utilisation du thermocouple du four et d'un thermocouple supplémentaire, de type S, situé à l'intérieur de la cloche décrite au paragraphe 2.1.2.2. Deux positions différentes du thermocouple ont été utilisées afin de déterminer la température réelle de l'échantillon : à l'extérieur de la pastille (Figure II.15.a) et à l'intérieur de la pastille (Figure II.15.b).

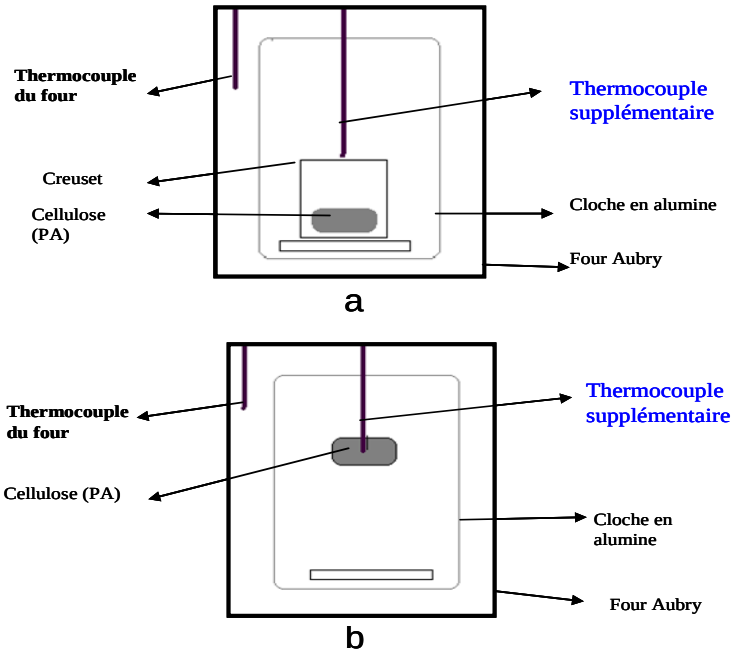


Figure II.15. Emplacement du thermocouple supplémentaire pour expériences en four Aubry modifié : a- emplacement à l'extérieur de la pastille, b- emplacement à l'intérieur de la pastille

L'emplacement du thermocouple à l'intérieur de la pastille est fait par son enfoncement au centre de celle-ci, à mi-hauteur du bas et laissant une distance très faible (~1 mm) tout autour du thermocouple. Cet emplacement donne une température mesurée (nommée « intérieure ») qui est en fait la température des gaz à la proximité du solide. Cette température « intérieure » sera considérée par la suite en tant que température de réaction, donc température réelle de l'échantillon. Les essais sont réalisés pour une vitesse de chauffage de 10 $K.min^{-1}$, une humidité relative maximale du générateur qui est de 95 % à 75 °C et 10 g d'échantillon sous forme de pastille (pa).

Les mesures enregistrées donnent une différence de température entre les deux configurations d'environ 20 degrés (Figures II.16 et II.17). Cela justifie le choix de n'importe quelle d'entre-elles en tant que température de réaction. La différence avec la température enregistrée par le thermocouple du four est d'environ 140 degrés aux basses températures, écart qui s'atténue avec l'augmentation de celle-ci (Figure II.18).

La Figure II.19 ci-dessus donne la variation de la température de réaction avec la température du four et la relation mathématique entre ces deux valeurs. Cette relation (Equation 30) sera utilisée par la suite

pour le calcul de la température de réaction en fonction de la température du four pour les expériences sans thermocouple supplémentaire :

$$T_r = -4{,}2\times10^{-7}T_{four}^3 + 0{,}0011T_{four}^2 + 0{,}22T_{four} + 23 \quad (30)$$

Avec : T_r = la température de réaction, °C

T_{four} = la température mesurée par le thermocouple du four, °C

Cette température sera utilisée par la suite de la thèse en tant que température réelle de réaction à n'importe quelle humidité relative des vapeurs d'eau pour les expériences de gazéification en four Aubry modifié. Les expériences seront réalisés toujours pour une vitesse de chauffage de 10 K.min^{-1}.

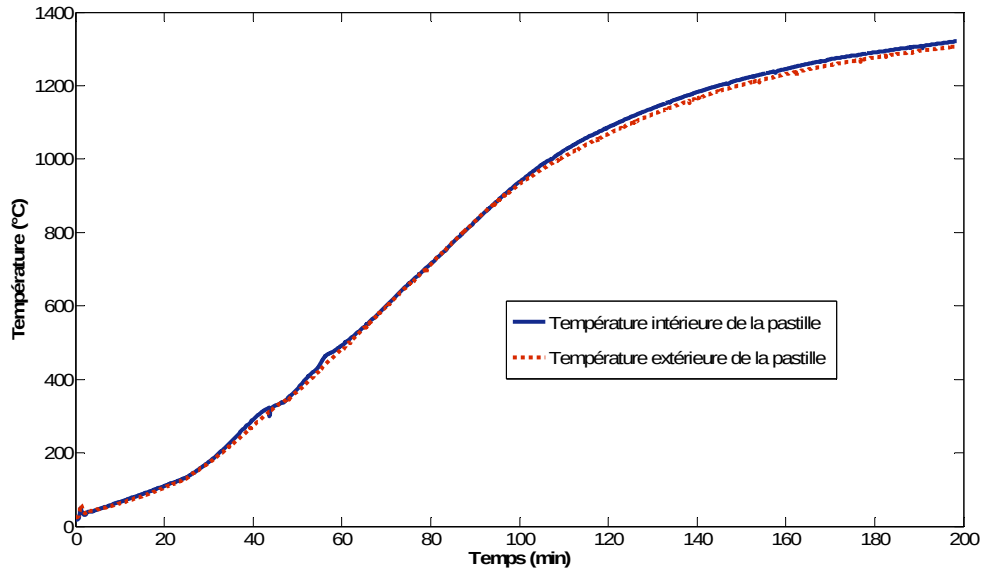


Figure II.16. Comparaison température intérieure vs. température extérieure pour la gazéification en four Aubry modifié

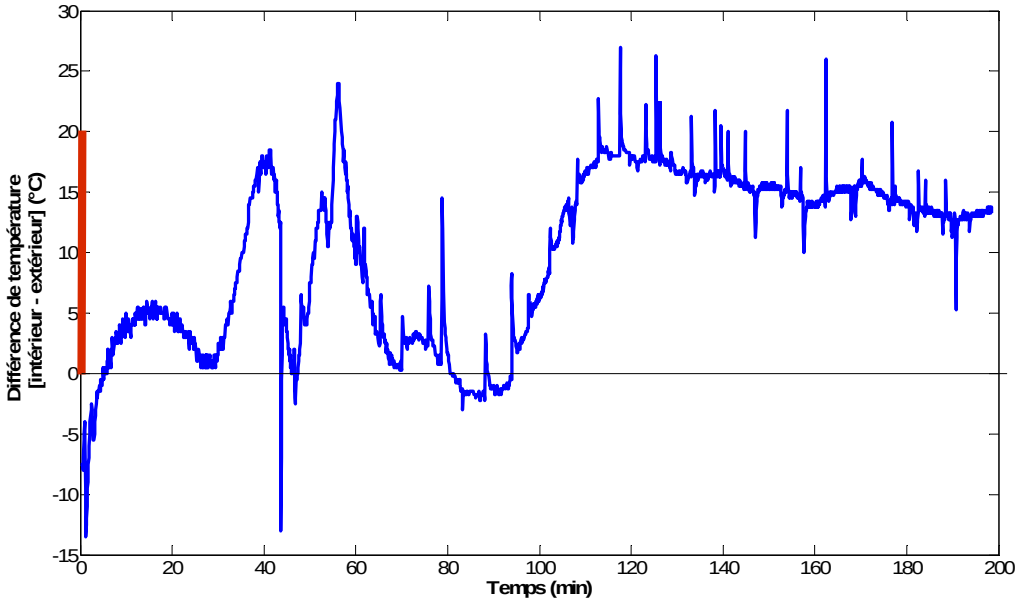


Figure II.17. Différence entre la température à l'intérieur et à l'extérieur de la pastille pour expériences de gazéification (four Aubry modifié)

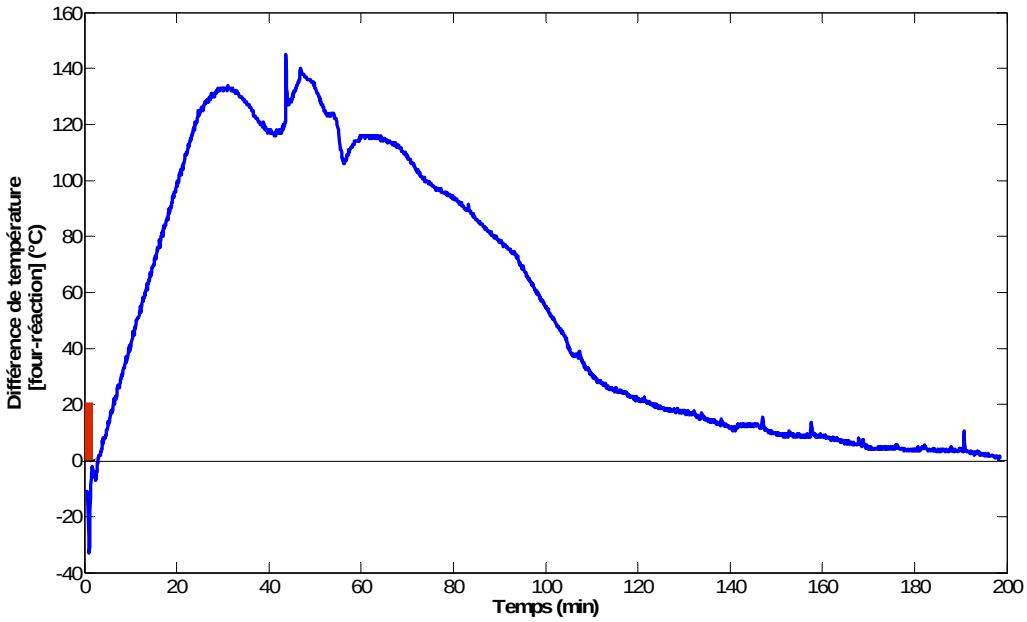


Figure II.18. Différence entre la température du four et la température de réaction (four Aubry modifié)

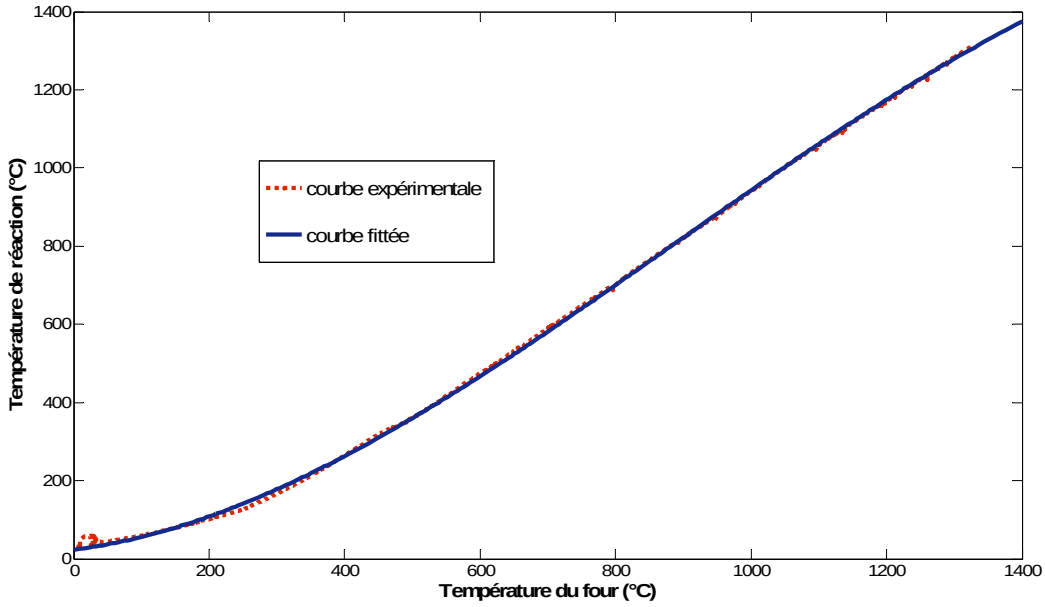


Figure II.19. La température de l'échantillon (température de réaction) pour la gazéification en four Aubry modifié vs température du four

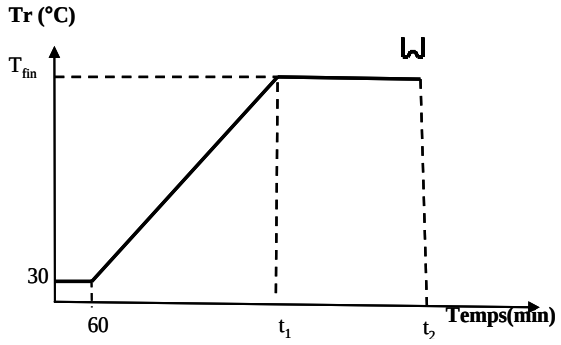
En conclusion, la température réelle de l'échantillon en four Aubry a été obtenue en mesurant la température au cours du traitement thermique simultanément avec le thermocouple du four et un thermocouple positionné très proche de l'échantillon. Toutes les lois ont été déterminés à 10 K.min^{-1} et seront appliquées pour d'autres vitesses de chauffage et humidités relatives des vapeurs d'eau.

2.3.2. Protocoles pour les expériences à échelle laboratoire (TG-ATD)

2.3.2.1. Protocole pour la pyrolyse lente sous azote en TG-ATD

Comme vu dans le Chapitre 1.1 les courbes d'analyse thermique sont fortement influencées par plusieurs facteurs relatifs soit à l'appareil soit à l'échantillon soit au protocole expérimental. Ainsi pour les expériences réalisées dans ce type d'analyseur la procédure expérimentale pour le programme de variation de la température avec le temps est donnée en Figure II.20. Dans cette même figure est donnée dans la partie haute à droite la forme du creuset utilisé.

Pour le cas de la TG seule la forme du creuset est un récipient cylindrique tandis que usuellement pour cet appareil et pour les expériences thermogravimétriques cette forme est celle donnée en Figure II.20 ci-dessus. Les deux types de creuset sont en Platine. Le débit des gaz est de 50 $mL.min^{-1}$. Même si le creuset de type plateau est le plus approprié pour des bons résultats avec la technique TG {Wendlandt, 1986}, il n'est pas utilisé dans les travaux de cette thèse car les échantillons étudiés gonflent et se répandent hors du creuset lors du chauffage.



T_{fin} (°C)	Vitesse de chauffage ($K.min^{-1}$)	t_1 (min)	t_2 (min)
400	10	97	157
600	10	117	177
800	10	137	207
1000	10	157	217
	20	49	109
	30	32	92
1400	10	137	197
	30	46	106

Figure II.20. Programme de chauffage pour la pyrolyse en TG-ATD

À noter que pour les expériences avec la technique EGA il est nécessaire d'utiliser une vitesse de chauffage élevée (30 $K.min^{-1}$) {Brown, 1988} pour avoir un débit des gaz en sortie suffisamment fort que ces dernières puissent être détectés par l'IRTF.

2.3.2.2. Protocole pour la gazéification à la vapeur d'eau en TG-ATD

Les programmes de montée en température utilisés pour la gazéification à la vapeur d'eau dans l'analyseur TG-ATD sont donnés en Figures II.21.a et II.21.b (cf. Figures II.21 page suivante). Sur les mêmes figures est donnée aussi la forme du creuset. La gazéification se fait avec des vapeurs d'eau à différentes humidités relatives (soit différentes pressions partielles) pour une température donnée.

Deux protocoles de gazéification à 10 $K.min^{-1}$ ont été utilisés dans ce type d'appareil : le premier (noté G1) qui utilise le mode dynamique avec introduction des vapeurs d'eau à 170 °C (Figure II.21.a) et le

deuxième (noté G2) qui utilise une combinaison de modes de chauffage (dynamique et isotherme) avec introduction des vapeurs d'eau à 600 °C (Figure II.21.b).

Le protocole G1 est utilisé dans les premier temps de la thèse, puis est abandonné par la suite au profit du protocole G2, ce dernier ayant été trouvé plus adapté pour remplir nos objectif c'est-à-dire l'obtention d'un gaz de synthèse adapté à la synthèse Fischer-Tropsch. En effet, il présente l'avantage de permettre au processus de pyrolyse de se réaliser dans une étape préliminaire. Puis l'introduction de la vapeur d'eau à différentes pressions partielles durant un palier de température suffisamment long permet une saturation de l'atmosphère en mélange vapeurs d'eau-azote avant le début proprement dit de l'étape de gazéification (Figure II.21.b).

Pour une température de 60 °C les humidités des vapeurs sont 10, 30, 50 et 80 % et pour une température de 75 °C les vapeurs sont à 95% HR. Le débit du gaz (azote) humidifié est de 33 mL.min^{-1} pour toutes les expériences. La température des gaz est de 60 °C et leur pression de 3 bars.

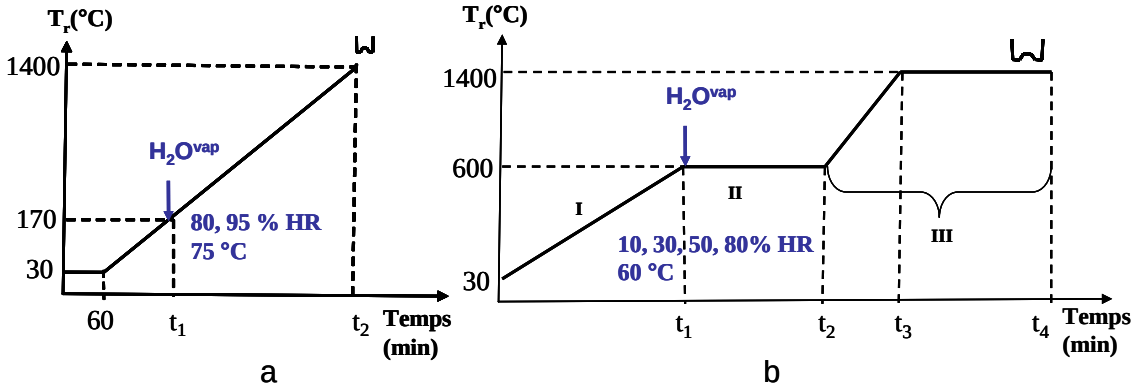


Figure II.21. Protocoles de gazéification à 10 K.min^{-1} en TG-ATD modifié : a - protocole G1, b - protocole G2

2.3.3. Protocoles pour les expériences à échelle pilote (four Aubry)

Le Tableau II.3 donne les valeurs des températures de réaction pour les expériences d'analyse thermique en four Aubry par rapport à la température mesurée avec le thermocouple de l'appareil.

Tableau II.3. Température de réaction et température du four pour les expériences en four Aubry

Type de montage expérimental	T_{four} (°C)	T_r (°C)
Four Aubry équation 29	1000	1009
Four Aubry modifié équation 30 (cloche+coffrage)	600	460
	1400	1335

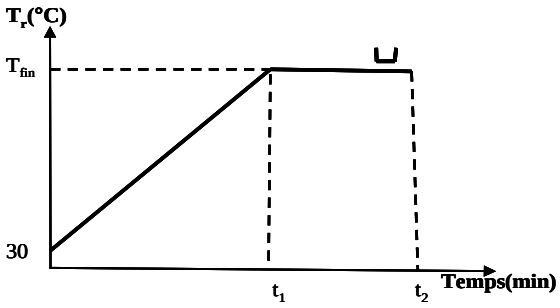
Pour rappel :

$$T_r = 1{,}3\times10^{-10}T_{four}^4 - 6{,}9\times10^{-7}T_{four}^3 + 0{,}00092T_{four}^2 + 0{,}57T_{four} + 79 \quad \text{pyrolyse} \quad (29)$$

$$T_r = -4{,}2\times10^{-7}T_{four}^3 + 0{,}0011T_{four}^2 + 0{,}22T_{four} + 23 \quad \text{gazéification} \quad (30)$$

2.3.3.1. Protocole de pyrolyse lente sous azote en four Aubry

Le programme de variation de température avec le temps, utilisé pour le protocole de pyrolyse sous azote en four Aubry, est donné ci-dessous (Figure II.22).



T_{fin} (°C)	Vitesse de chauffage ($K.min^{-1}$)	t_1 (min)	t_2 (min)
1000	5	194	254
	10	97	157
	15	65	125

Figure II.22. Programme de chauffage pour la pyrolyse en four Aubry

2.3.3.2. Protocole de gazéification à la vapeur d'eau en four Aubry

La gazéification à la vapeur d'eau dans le four Aubry suit le protocole G2 avec l'introduction de la vapeur d'eau à 600 °C (460 °C température réelle). Il faut préciser que pour ce protocole de gazéification à la vapeur d'eau, la quantité de cellulose (matière première) employée a été cinq fois plus grande que pour le cas de la pyrolyse lente sous azote. Pour chaque essai, nous avons utilisée simultanément cinq pastilles de 10g chacune, sur un total de 50g. Les pastilles sont présentées au paragraphe 2.2.3. Le programme utilisé dans ce cas de variation de température avec le temps est présenté ci-dessous (Figure II.23).

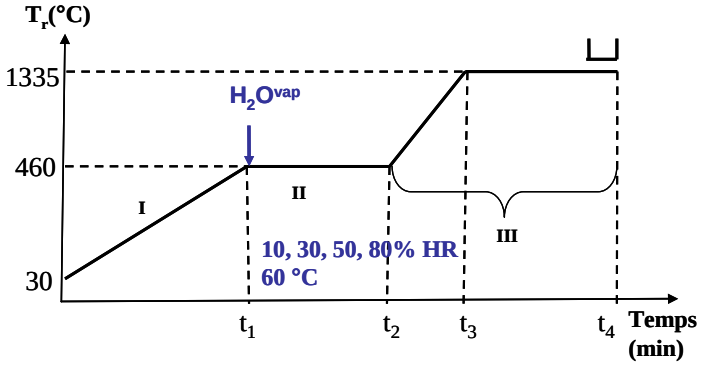


Figure II.23. Programme de chauffage (G2) pour la gazéification à 10 $K.min^{-1}$ en four Aubry modifié

Le protocole G2 pour la gazéification (Figure II.23) et deux autres variantes de celui-ci (nommées « P » et « GR », Figures II.24 à II.26) sont utilisés sur l'ensemble des travaux dans ce dispositif expérimental. La variante « P » effectue la pyrolyse à 600 °C de la matière première. En fin de réaction, le résidu carboné est récupéré puis gazéifié dans la variante GR. Un résumé est donné dans le Tableau II.4.

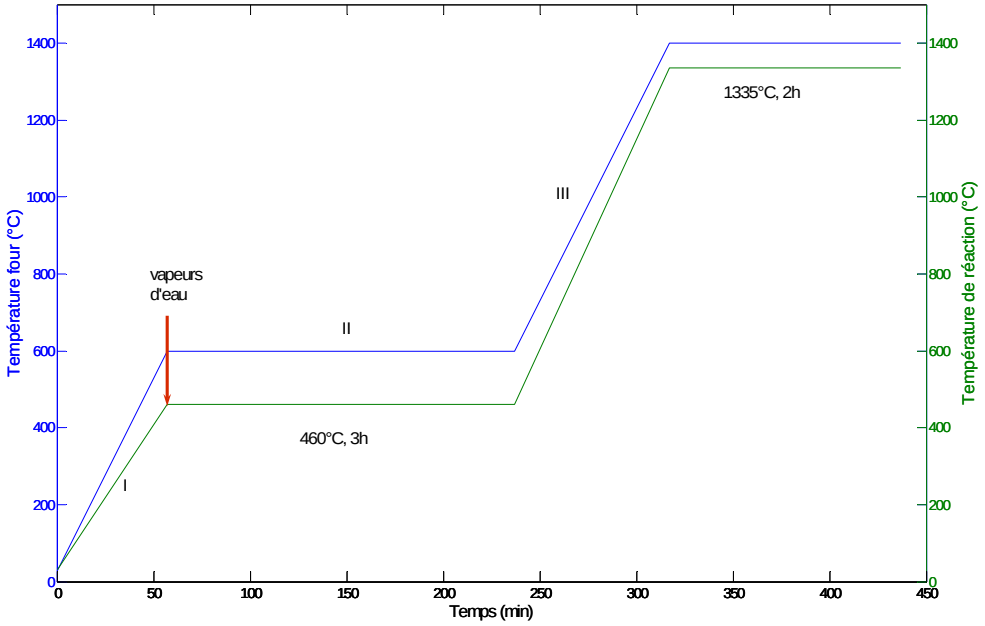


Figure II.24. Programme de chauffage pour protocole G2 (four Aubry modifié)

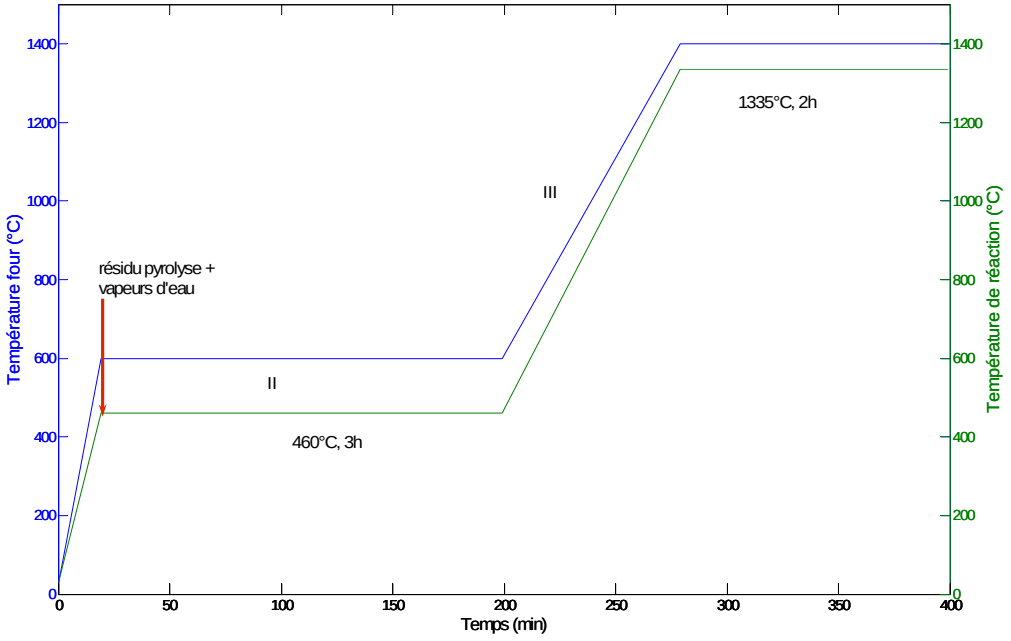


Figure II.25. Programme de chauffage pour protocole GR (four Aubry modifié)

Tableau II.4. Récapitulatif des protocoles de gazéification à la vapeur d'eau en four Aubry modifié

Protocole	Descriptif de l'expérience	Matière première solide	Type d'expérience et étapes**	Débits gaz (L.min^{-1})	Programme de chauffage four	Humidités relatives des vapeurs d'eau à 60 °C (%)	Matériaux auxiliaires*
G2	Gazéification de la cellulose avec introduction des vapeurs au début de l'isotherme à 600°C	50g (5×10 g) Pastille cylindrique (pa) Introduction à froid	Dynamique+isotherme (2 segments) I, II, III	4,5 N_2 entrée 0,033 H_2O^{vap}+N_2 0.11 gaz sortie	**10 K.min^{-1}**: 30°C → 600 °C Isotherme 3h à 600 °C **10 K.min^{-1}**: 600°C → 1400°C Isotherme 2h à 1400°C	10 30 50 80	-tube laveur en bain de glace -pompe -sachets
GR	Gazéification du résidu carboné du protocole P avec introduction du résidu carboné et des vapeurs au début de l'isotherme à 600°C	Résidu du protocole P Morceaux de pastille (mpa) Introduction à chaud (600°C)	Dynamique+isotherme (2 segments) II, III	4,5 N_2 entrée 0,033 H_2O^{vap}+N_2 0,11 gaz sortie	**10 K.min^{-1}**: 30°C → 600 °C Isotherme 3h à 600 °C **10 K.min^{-1}**: 600°C → 1400°C Isotherme 2h à 1400°C	10 30 50 80	
P	Pyrolyse à 600 °C	50g (5×10 g) Pastille cylindrique (pa) Introduction à froid	Dynamique+isotherme (1 segment) I	4,5 N_2 entrée 0,11 gaz sortie	**10 K.min^{-1}**: 30°C → 600 °C Isotherme 1h à 600 °C	-	

*marqués dans l'ordre d'emplacement à la sortie du four

** I : la pyrolyse lente sous azote à 10 K.min^{-1} II : le palier à 600°C, III : la gazéification à 10 K.min^{-1} jusqu'à 1400°C ainsi que le palier à 1400°C

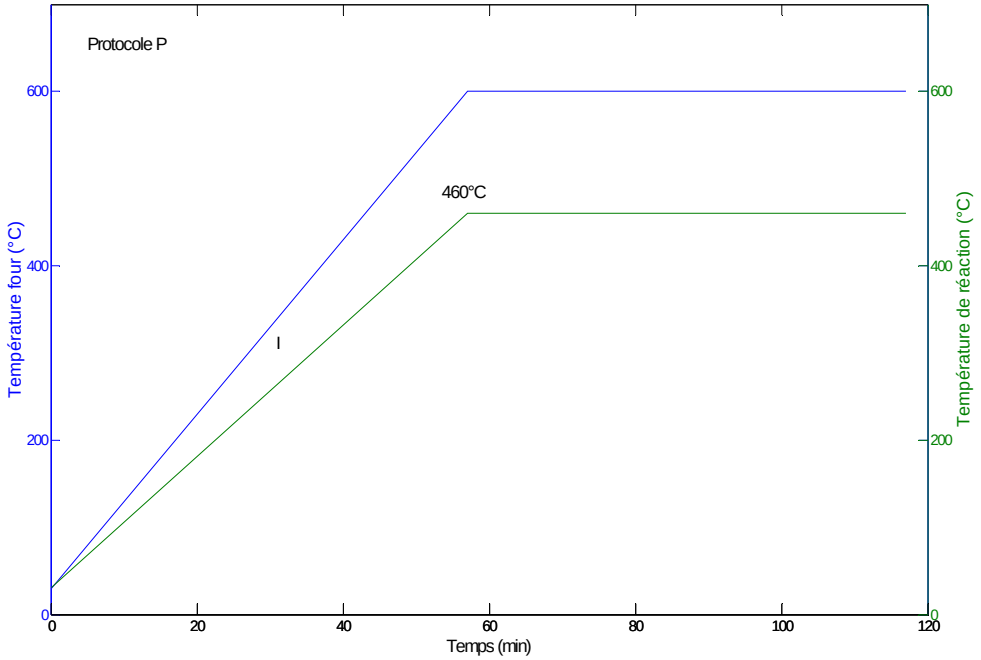


Figure II.26. Programme de chauffage pour protocole P (four Aubry modifié)

Protocole d'analyse par chromatographie en phase gazeuse des gaz permanents émis

L'analyse des gaz émis pour les expériences de gazéification à la vapeur d'eau a aussi été réalisée. Celle-ci a été faite par chromatographie en phase gazeuse.

- Principe de la chromatographie en phase gazeuse :

La chromatographie en phase gazeuse est une technique d'analyse des gaz fondée sur leurs affinités différentes vis-à-vis d'un composé en phase solide. Elle permet l'obtention d'informations qualitatives et surtout quantitatives sur les gaz analysés.

- Etalonnage et gaz détectés :

L'analyseur utilisé est un micro chromatographe de marque « Agilent », modèle « 3000 A » pour analyse rapide qui utilise simultanément quatre colonnes. La méthode d'étalonnage détecte dans l'ordre les gaz suivants : H_2, CO_2, C_2H_4, C_2H_6, C_3H_8, C_2H_2, CH_4, CO, C_6H_6. Dans le cadre de notre étude, les gaz détectés en quantités significatives seront : H_2, CO_2, CH_4 et CO.

En conclusion, plusieurs protocoles de travail ont été choisies : un seul pour les expériences de pyrolyse lente sous azote et deux pour la gazéification à la vapeur d'eau. Le premier, celui pour la pyrolyse, est utilisé à plusieurs vitesses de chauffage tandis que les deux dernières, ceux pour la gazéification, sont utilisées à une seule vitesse de chauffage (10 K.min^{-1}). Le premier protocole de gazéification (G1) correspond à l'introduction des vapeurs d'eau pendant la rampe de chauffage (à 170 °C). Le deuxième (G2) – principalement utilisé – comprend quatre phases : une étape de pyrolyse (de l'ambiante à 600 °C), un palier à 600 °C et maintien de ce palier pour l'introduction des vapeurs d'eau et saturation de l'atmosphère à la valeur de l'humidité choisie,, une étape de gazéification (de à 600 °C à 1400 °C) et finalement un dernier palier à la température finale de à 1400 °C pour l'évacuation de tous les gaz formés.

2.4. Exploitation des résultats

La méthode utilisée pour l'exploitation des résultats expérimentaux est présentée dans la Figure II.27 ci-dessous.

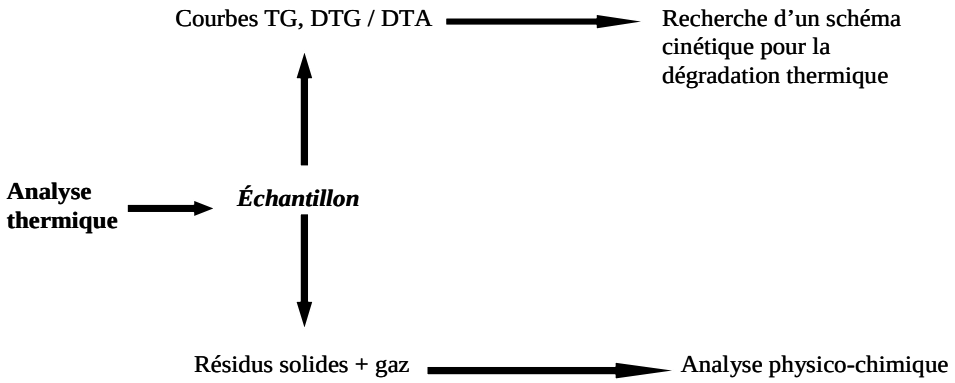


Figure II.27. Présentation de la méthode d'interprétation des résultats expérimentaux pour les expériences de dégradation thermique

Les courbes d'analyse thermique obtenues au cours des travaux de cette étude suivent les trois types principaux décrits dans l'article {Hatakeyama, 1999} : courbes à une seule étape de dégradation, courbes à plusieurs étapes de dégradation bien délimitées et courbes à plusieurs étapes de dégradation mal délimitées.

Pour chaque courbe TG, DTG et / ou DTA obtenues les informations suivantes seront relevées :

- les étapes de dégradation c'est-à-dire les pertes de masse observées et leurs nombres sur la courbe de dégradation thermique ; ces étapes seront nommées avec des majuscules (A, B etc.) pour des raisons de simplification de présentation,
- les plateaux correspondant à la formation d'un composé stable
- les températures procédurales {Wendlandt, 1986} de début et de fin de chaque étape ($T_{Ain,}$ $T_{Afin,}$ $T_{Bin,}$ T_{Bfin} etc.), les températures des vitesses maximales de dégradations ($T_{Amax,}$ T_{Bmax} etc.) et les pertes de masse correspondantes à chaque étape de dégradation, toutes identifiées conformément aux normes ISO (« International Standards Organisation ») et à la référence {Brown, 1998}
- pour chaque étape de décomposition on calcule les valeurs moyennes de la perte de masse ainsi qu'une valeur globale moyenne.

En Annexe no 7 sont données quelques lignes de base pour la pyrolyse en atmosphère d'azote dans le TG-ATD, respectivement dans le four Aubry. Elles mettent en évidence pour le TG-ATD la présence de l'effet d'Archimède, déjà dit et expliqué {Wendlandt, 1986} et pour le four Aubry les faibles perturbations de la masse liées aux instabilités de la balance.

Les sources d'erreurs des résultats obtenues seront considérées égales aux incertitudes de l'appareil :

- l'incertitude de mesure de la masse est de 0,29 µg en TG-ATD et de 28,9 mg en four Aubry,
- l'incertitude de mesure de la température est d'environ 0,03 °C sur les deux installations.

Ce sont des valeurs très faibles, négligeables pour les conditions expérimentales que nous utiliserons (des dizaines de mg en TG-ATD ; dizaines de grammes en four Aubry ; températures hautes pour les deux installations : 1000-1400 °C). Il est important de rappeler que dans la suite de la thèse la température mesurée par le TG-ATD sera toujours la température de l'échantillon tandis que pour le four Aubry des corrections sur la température mesurée (celle du four) seront faites conformément aux équations (29) et (30).

La recherche d'un schéma cinétique se fait par les étapes suivantes : 1) choix d'un modèle cinétique de littérature, 2) estimation des paramètres cinétiques pour nos résultats expérimentaux par la méthode du fittage sous Matlab et 3) comparaison avec la littérature et interprétation des écarts.

Nous utiliserons la TG et la DTG ainsi que la DTA en mode dynamique. Ce mode a de nombreux avantages en comparaison au mode isotherme telle que la possibilité de calculer la cinétique sur un intervalle complet de température et de façon continue.

Comme le nombre des points expérimentaux n'a pas d'influence notable sur les résultats des estimations paramétriques dans la résolution des modèles mathématiques des réactions, le nombre de points choisis sera aléatoire. Plus précisément, les points retenus seront pris durant la phase de perte de masse uniquement {Reverte, 2007}.

L'estimation des paramètres du modèle mathématique pour un procédé donné a pour but l'obtention, pour chaque point expérimental, des valeurs de la variable dépendante les plus rapprochées des valeurs expérimentales {Maria, 1999}.

La résolution du système d'équations différentielles représentatives des équations cinétiques se fait numériquement. La méthode est une méthode intégrale de calcul et se fera en deux étapes.

Dans la première étape les équations différentielles seront résolues avec une fonction Matlab spéciale de type « ode » en utilisant les valeurs des paramètres cinétiques trouvées dans la littérature.

Si l'écart avec les données expérimentales est important une deuxième étape est nécessaire. Lors de celle-ci est résolue le problème inverse, c'est-à-dire que les valeurs des paramètres cinétiques seront déterminées pour un meilleur fittage entre le modèle considéré et les expériences. L'initialisation des paramètres se fait par l'utilisation des valeurs de la littérature.

Du point de vue mathématique l'algorithme pour cette dernière étape a été développé suite aux travaux de Levenberg (1944) et Marquardt (1963). C'est l'un des algorithmes les plus utilisés pour les réseaux artificiels neuronaux. Pourtant son grand désavantage est la difficulté d'être implémenté dans ce domaine car il se traduit par des calculs « lourds ». Pour plus de détails le lecteur est prié de consulter les références {Morgado Dias Fernando, 2006}{Manolis, 2005}. C'est une technique standard pour les problèmes non linéaires adoptée largement dans plusieurs domaines. L'algorithme localise le minimum d'une fonction multi variable comme par exemple, la somme des carrées des fonctions non linéaires réelles. La fonction Matlab qui utilise cet algorithme est la fonction « lsqcurvefit ».

L'évaluation de la qualité du modèle cinétique se fera par le calcul d'une fonction objectif de type critère de minimisation des moindres carrées {Font, 2005} :

$$F.O. = \min \sum_{ne} \sum_{np} \left(w_{ne,np}{}^{calc} - w_{ne,np}{}^{\exp} \right)^2 \qquad (34)$$

Avec : ne = numéro de l'essai et np = numéro du point expérimental.

2.5. Conclusions

La cellulose, l'hémicellulose et la lignine seront les matières premières pour toutes les études expérimentales présentées dans cette thèse.

Les expériences à échelle laboratoire utiliseront un appareil TG-ATD lui-même couplé à un analyseur infrarouge. Nous avons enregistré systèmatiquement des courbes TG, DTG et DTA. Pour les expériences à échelle pilote nous utiliserons une installation nommé four « Aubry » qui nous a permis d'enregistrer seulement des courbes TG.

Afin d'obtenir des bons résultats pour la gazéification à la vapeur d'eau en four Aubry celui-ci a été profondement repensé et modifié par l'introduction de deux pièces supplémentaires. La première, une cloche en alumine, assure une atmosphère confinée en vapeurs d'eau dans le four autour de l'échantillon. La deuxième, un coffrage métalique, qui remplace la thermobalance, assure l'étanchéité de celui-ci.

Il a été effectué la caractérisation physico-chimique de tous les matériaux spécifiés ci-dessus. Ces résultats seront utilisés dans les chapitres suivants, spécialement au chapitre 5 pour l'analyse des courbes de dégradation thermique par pyrolyse lente des matières premières.

Il est important de mentionner que pour tout l'ensemble des protocoles expérimentaux présentés dans la suite de ce document, les températures utilisées corresponderont à la température réelle de l'échantillon. Les valeurs des températures de réaction pour le TG-ATD sont identiques à celles mesurées par le thermocouple, car positionnée très proche de l'échantillon, tandis que pour le four Aubry, celles-ci suivent des lois polynomiales de variation en fonction de la température du four.

Plusieurs protocoles seront appliqués dans la partie expérimentale de cette étude : un protocole pour les expériences de pyrolyse lente sous azote et deux protocoles pour la gazéification à la vapeur d'eau. Le critère principal pour le choix de l'un ou l'autre est la composition du gaz de synthèse obtenu qui doit être correspondre au rapport molaire demandé par la synthèse Fischer-Tropsch.

Par la suite, le chapitre suivant présentera les expériences de pyrolyse lente sous azote du polychloroprène en TG-ATD et en four Aubry, l'identification d'une étape de déhydrochloruration par la méthode EGA et la simulation du processus en TG-ATD par deux modèles de littérature. Au final, une méthode « model-free » est appliquée pour le calcul de l'énergie d'activation du processus dans les deux installations.

III. Étude et modélisation de la pyrolyse lente sous azote du polychloroprène

Préambule

Pour le cas spécifique de la pyrolyse du polychloroprène la littérature mentionne que la thermogravimétrie a été utilisée suivant différentes configurations d'expériences : soit des expériences en mode dynamique ({Faravelli, 2004},{Font, 2005},{Aracil, 2007}), soit des expériences en mode dynamique et isotherme {Aracil, 2007} ou encore des expériences en mode isotherme {Faravelli, 2004}. Celles-ci ont été effectuées sous azote, sous He {Font, 2005} ou sous un mélange d'air et d'azote {Aracil, 2007}. La masse d'échantillons utilisée a été en général très petite : 1,5 g {Dick, 2001}, 4-5 mg ({Aracil, 2007},{Font, 2005}) et même 10 µg {Lehrle, 2000}. Gardner {Gardner, 1971} indique que les échantillons préparés sous air sont moins stables que ceux préparés en atmosphère inerte. Pour toutes les expériences effectuées les auteurs ont négligé le transfert de chaleur.

La littérature porte sur des expériences de pyrolyse du polychloroprène réalisée sur des petites masses, en TG-ATD. D'ici notre intérêt d'étudier des plus grandes masses, en four Aubry. Les valeurs expérimentales obtenues ont servies de donnés d'entrées pour la simulation d'un modèle cinétique.

Cette même littérature considère la dégradation thermique du polychloroprène en trois étapes dans le cas des néoprènes c'est-à-dire des polychloroprènes industriels ({Aracil, 2007},{Font, 2005}) et seulement deux étapes pour le cas du polymère pur ({Aracil, 2007},{Font, 2005}). Du point de vue thermique il est très stable et ce n'est qu'à partir de 300°C que sa dégradation commence par l'élimination du chlore sous forme d'acide chlorhydrique ({Faravelli, 2004},{Font, 2005},{Aracil, 2007},{Dick, 2001},{Lehrle, 2000}). Néanmoins Dick {Dick, 2001} considère que cette dégradation débuterait dès 200°C.

L'étape de dégradation thermique qui suit celle de déhydrochloruration (températures supérieures à 450 °C) est liée aux réactions de condensation et aux autres transformations chimiques comme par exemple la décomposition et la déalkylation des structures condensées.

Les quantités des produits obtenus, exprimées en pourcentages massiques par rapport à l'échantillon sont généralement d'environ 20 % pour le « char » (le résidu solide) ({Faravelli, 2004},{Font, 2005},{Aracil, 2007},{Dick, 2001}) et d'environ 35 % pour le HCl {Faravelli, 2004}. Gardner {Gardner, 1971} identifie dans le spectre IRTF du char obtenu par pyrolyse du polychloroprène à 400 °C l'existence principalement des noyaux phényle tri substituées ainsi que la présence de plusieurs doubles liaisons conjuguées.

Dans ce chapitre nous chercherons à analyser les courbes expérimentales obtenues dans les deux types d'installations, de proposer et vérifier une hypothèse de déhydrochloruration pendant ce processus, de fitter deux modèles cinétiques de littérature différenciés par leur degré de complexité afin de trouver le meilleur et finalement, d'appliquer une méthode isoconversionnelle graphique pour établir une loi de variation de l'énergie d'activation avec le taux de conversion.

3.1. Résultats expérimentaux

Les conditions expérimentales employées pour l'analyse thermique de la pyrolyse lente sous azote du polychloroprène au cours des travaux de cette thèse sont résumées dans le Tableau III.1 ci-dessous.

Tableau III.1. Conditions expérimentales pour la pyrolyse du polychloroprène

Paramètre expérimental	TG-ATD	Four Aubry
Masse initiale d'échantillon	10 (mg)	10 (g)
Intervalle de température (^{o}C)	25-1000	25-1000
Débit d'azote	50 (mL.min^{-1})	10 (L.min^{-1})
Vitesse de chauffage (K.min^{-1})	10, 20, 30	5, 10, 15

3.1.1. Résultats expérimentaux en TG-ATD

3.1.1.1. Analyse des courbes

Les courbes d'analyse thermique que nous avons obtenues pour la pyrolyse du polychloroprène sous azote en TG-ATD présentent trois étapes de dégradation (A, B et C) bien ou mal délimitées en fonction de la vitesse de chauffage utilisée (Figures III.1 et III.2). Les informations que nous avons lues sur les courbes TG, DTG et DTA sont regroupées dans les Tableaux III.2 et III.3.

Pour rappel, les résultats en TG-ATD sont obtenus dans les conditions expérimentales suivantes : échantillon sous forme de poudre (p), débit des gaz de 50 mL.min^{-1}, plusieurs vitesses de chauffage (10, 20 et 30 K.min^{-1}), technique EGA avec couplage IRTF pour des expériences à 30 K.min^{-1}, palier d'une heure à la température maximale (1000 ˚C), creusets en Platine d'un volume de 0,1 mL. La température est prise en dessous et suffisamment proche de la surface du creuset, elle-même en contact avec l'échantillon pour être assimilée à la température réelle de l'échantillon.

Tableau III.2.Températures et fractions des pertes de masse de la pyrolyse du polychloroprène en TG-ATD

Vitesse de chauffage (K.min^{-1})	w_t A+B+C (-)	Étape A				Étape B				Étape C			
		T_{in}^{A} (°C)	T_{max}^{A} (°C)	T_{fin}^{A} (°C)	w^{A} (-)	T_{in}^{B} (°C)	T_{max}^{B} (°C)	T_{fin}^{B} (°C)	w^{B} (-)	T_{in}^{C} (°C)	T_{max}^{C} (°C)	T_{fin}^{C} (°C)	w^{C} (-)
10	0,81	190	-	304	0,05	304	**370**	404	0,43	404	**455**	574	0,33
20	0,79	245	-	325	0,05	325	**380**	426	0,48	426	**467**	588	0,27
30	0,80	265	-	345	0,05	345	**389**	436	0,49	436	**483**	611	0,26

Tableau III.3. Températures, DTG et DTA des pics de la pyrolyse en TG-ATD du polychloroprène

Vitesse de chauffage (K.min^{-1})	Étape A			Étape B			Étape C		
	T_{max}^{A} (°C)	DTG_{max}^{A} (%.min^{-1})	DTA_{max}^{A} (µV)	T_{max}^{B} (°C)	DTG_{max}^{B} (%.min^{-1})	DTA_{max}^{B} (µV)	T_{max}^{C} (°C)	DTG_{max}^{C} (%.min^{-1})	DTA_{max}^{C} (µV)
10	-	0	-4,0	**370**	-8,0	13,0	**455**	-3,9	0,0
20	-	0	-13,0	**380**	-13,3	27,0	**467**	-6,1	-7,0
30	-	0	-13,5	**389**	-16,9	37,0	**483**	-6,93	7,0

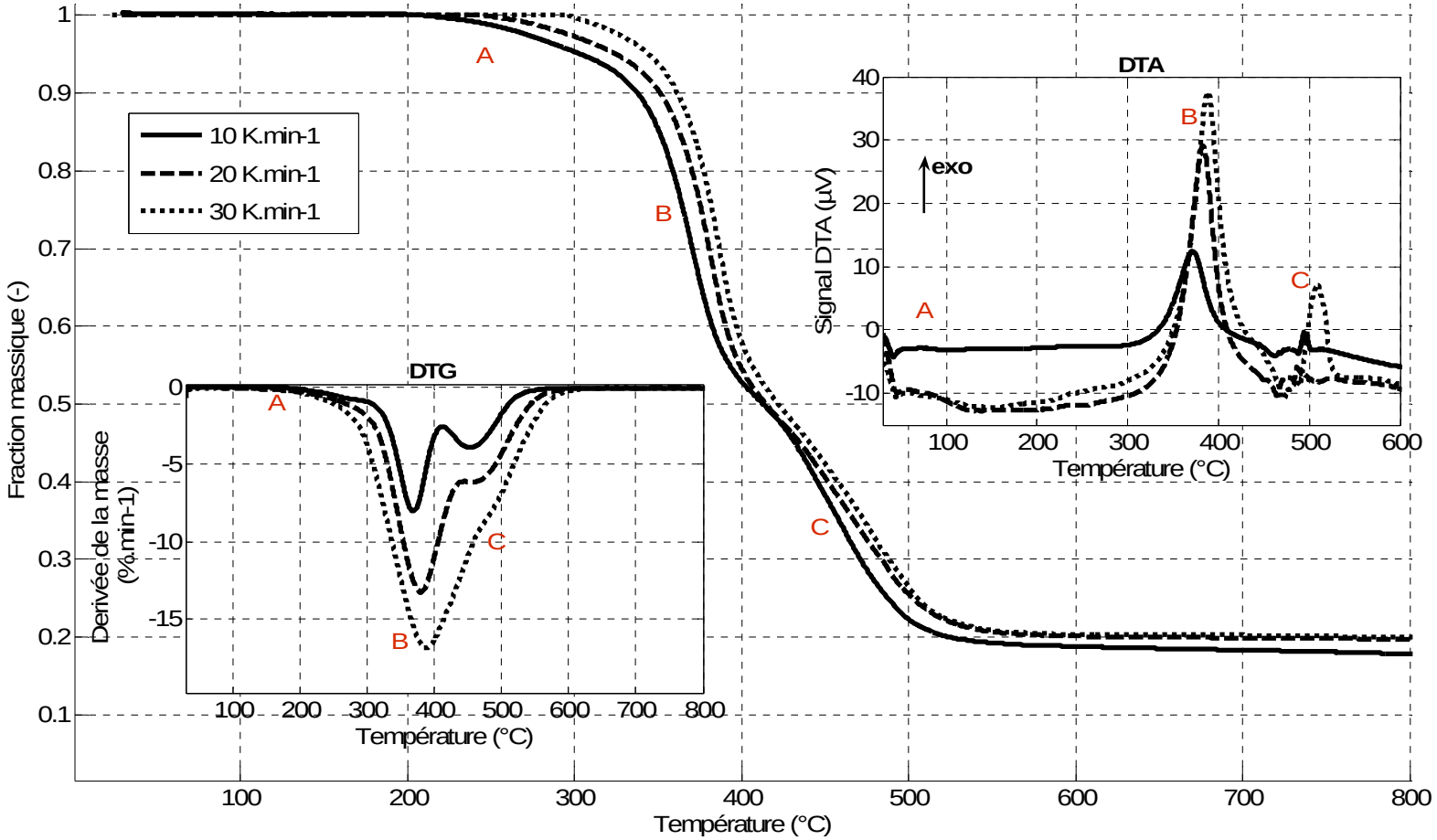


Figure III.1. Courbes TG, DTG et DTA pour la pyrolyse du polychloroprène en TG-ATD

Nous observons que :

- L'augmentation de la vitesse de chauffage produit un déplacement des températures de début / fin de chaque étape vers des valeurs plus élevées ainsi qu'une superposition d'enregistrement des courbes des étapes de perte de masse,
- La différenciation des étapes A, B et C est accentuée en allant des vitesses de chauffage rapides (30 $K.min^{-1}$) vers des vitesses de chauffage lentes (10 $K.min^{-1}$)
- La vitesse de dégradation observée au cours de l'étape B est plus grande que celle observée au cours de l'étape C ; ces étapes sont superposées et le phénomène augmente dans le même sens que la vitesse de chauffage
- L'étape de déhydrochloruration (B), et celle de pyrolyse proprement dite (C), du polychloroprène pur sont des processus exothermiques, comme mentionné dans la littérature {Gardner, 1971} ; l'explication dans le cas de l'étape C (pyrolyse proprement dite qui est habituellement un processus endotherme) réside dans l'existence des doubles liaisons dans sa structure.

3.1.1.2. Interprétation des résultats

Comme attendu pour notre échantillon qui est un polymère pur, il y a deux grandes pertes de masse présentes sur les courbes DTG lors de la pyrolyse sous azote (Figure III.1) : une dans l'intervalle de température 300-400 °C (élimination du chlore, étape B) et une autre dans l'intervalle de température 400-550 °C (dépolymérisation et formation des gaz, des solides et d'une fraction liquide, étape C). La première perte de masse (étape A) est due aux composés inconnus présents dans la composition de l'échantillon (~5% massique composés indéterminés). Le flux thermique (Figure III.1) montre que les processus de dégradation sont aussi des phénomènes exothermiques. Ce résultat corrobore à ce qui a été dit plus haut.

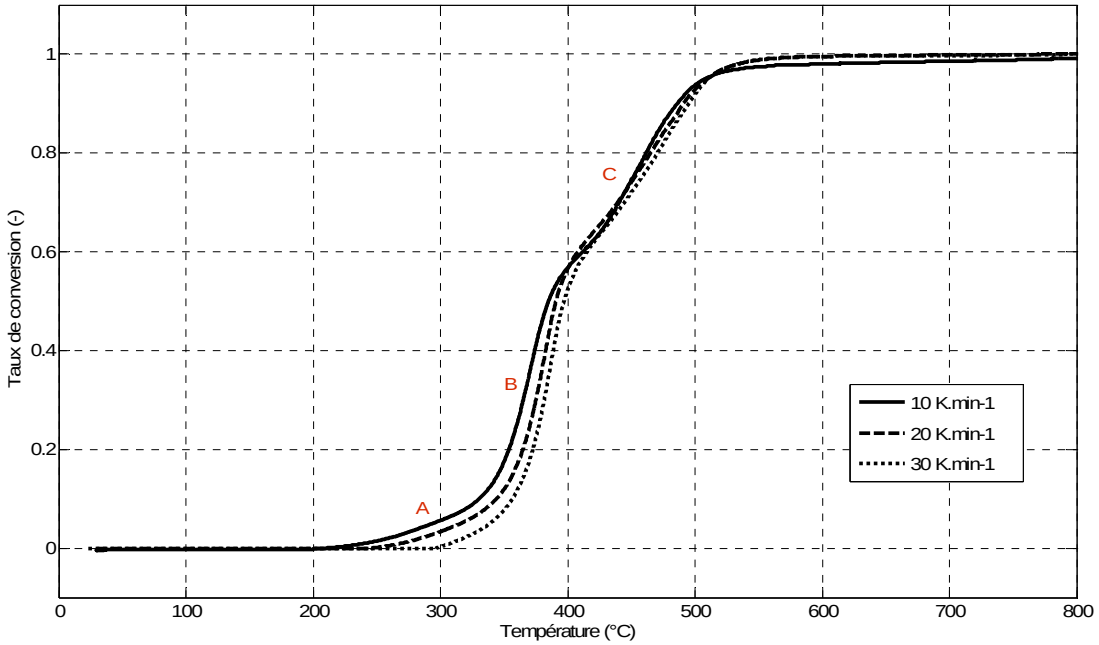


Figure III.2. Taux de conversion pour la pyrolyse du polychloroprène en TG-ATD à différentes vitesses de chauffage

Tableau III.4. Températures et taux de conversions de la pyrolyse du polychloroprène en TG-ATD

Vitesse de chauffage ($K.min^{-1}$)	Étape A		Étape B		Étape C	
	T_{fin}^{A} (°C)	α^{A} (-)	T_{fin}^{B} (°C)	α^{B} (-)	T_{fin}^{C} (°C)	α^{C} (-)
10	340	0,13	398	0,43	541	0,41
20	360	0,17	411	0,44	560	0,38
30	365	0,14	413	0,45	580	0,40

La Figure III.2 et Tableau III.4 ci-dessus donnent les taux de conversion pour ce processus. À la fin de l'étape A le procédé a atteint un taux d'environ 10 %, à la fin de l'étape B environ 60 % et finalement, après la dernière étape 100 % pour des vitesses de chauffage grandes (20 et 30 $K.min^{-1}$).

3.1.2. Résultats expérimentaux en four Aubry

3.1.2.1. Analyse des courbes

Les courbes d'analyse thermique que nous avons obtenues pour la pyrolyse du polychloroprène sous azote en four Aubry (Figure III.3) ont une allure et des caractéristiques similaires à celles résultantes des essais en TG-ATD (Figure III.1). C'est-à-dire nous observons aussi trois pertes de masse (A, B et C). Néanmoins, nous constatons aussi la présence d'une étape supplémentaire finale, qui sera notée « D ».

Pour rappel, les résultats en four Aubry sont obtenus dans les conditions expérimentales suivantes: échantillon sous forme de morceaux de pastille (mpa, les « chips » initiaux coupés) de masse égale à 10 g, débit des gaz de 10 $L.min^{-1}$, plusieurs vitesses de chauffage (5, 10 et 15 $K.min^{-1}$), palier d'une heure à la température maximale (1000˚C), creusets en Alumine. La température est prise au dessus du creuset à une distance de 8,5 cm de sa partie haute. La température réelle de l'échantillon (température de réaction) est déterminée comme présentée en Chapitre 2.3.1 (Équation 29). Les informations lues sur les courbes TG sont présentées dans le Tableau III.5.

Tableau III.5.Températures et fractions des pertes de masse de la pyrolyse du polychloroprène en four Aubry*

Vitesse de chauffage ($K.min^{-1}$)	w_t A+B+C (-)	Étape A			Étape B			Étape C		
		T_{in}^{A} (°C)	T_{fin}^{A} (°C)	w^{A}(-)	T_{in}^{B} (°C)	T_{fin}^{B} (°C)	w^{B}(-)	T_{in}^{C} (°C)	T_{fin}^{C} (°C)	w^{C}(-)
5	0,8	182	318	0,05	318	365	0,5	432	622	0,2
10	0,7	194	354	0,05	354	380	0,4	458	700	0,2
15	0,7	302	359	0,03	359	409	0,5	450	678	0,2

* perte totale de masse de 90-100% pour cet appareil (étape D, Figure III.3)

Nous observons que :

- L'augmentation de la vitesse de chauffage produit un déplacement des températures de début / fin de chaque étape vers des valeurs plus élevées ainsi qu'une superposition des courbes d'enregistrement des étapes de perte de masse,
- L'étape B a une vitesse de dégradation très grande par rapport aux étapes A, C et D qui ont des vitesses beaucoup plus lentes.

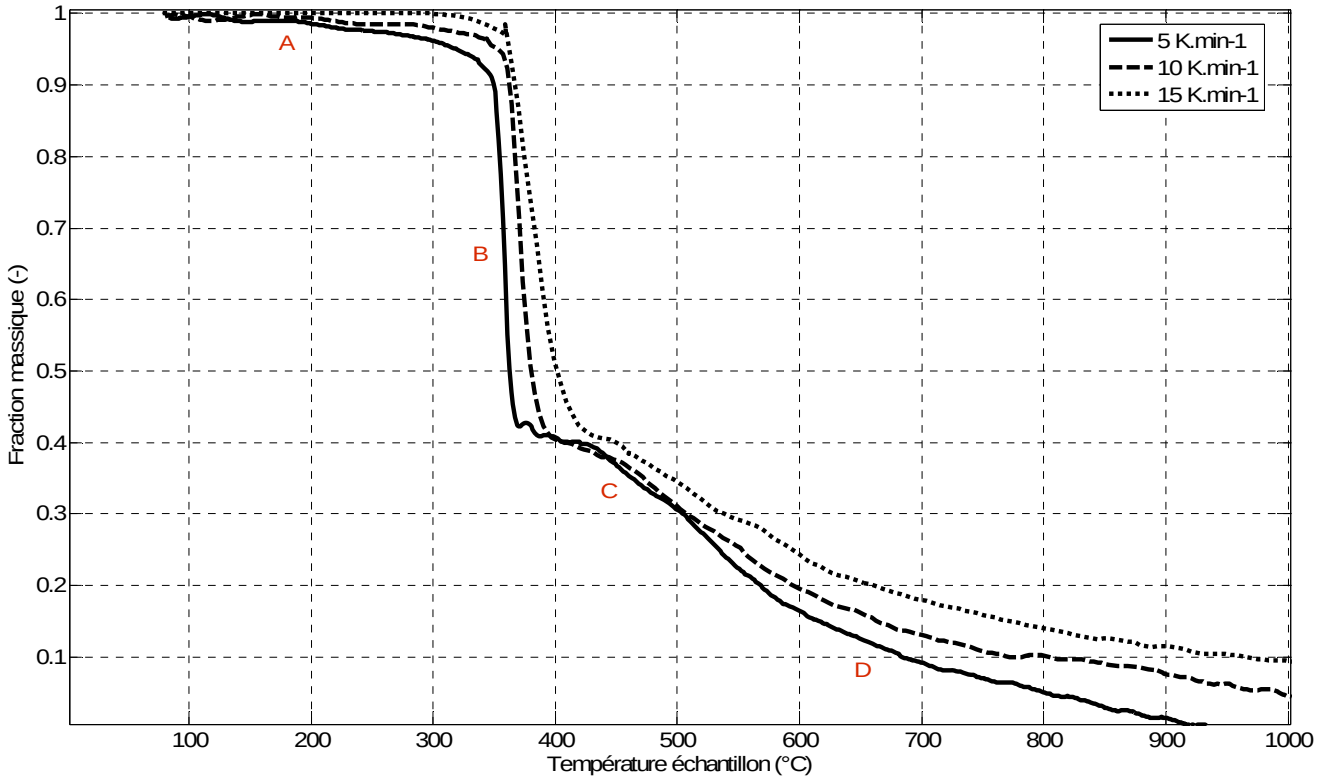


Figure III.3. Courbes TG pour la pyrolyse du polychloroprène en four Aubry

Les essais dans le four Aubry sont répétés au moins deux fois afin de vérifier la bonne répétitivité dans cet appareil. L'écart maximum relevé est de 2%, ce qui permet de dire que la répétitivité des résultats est satisfaisante (Figures III.4 à III.6).

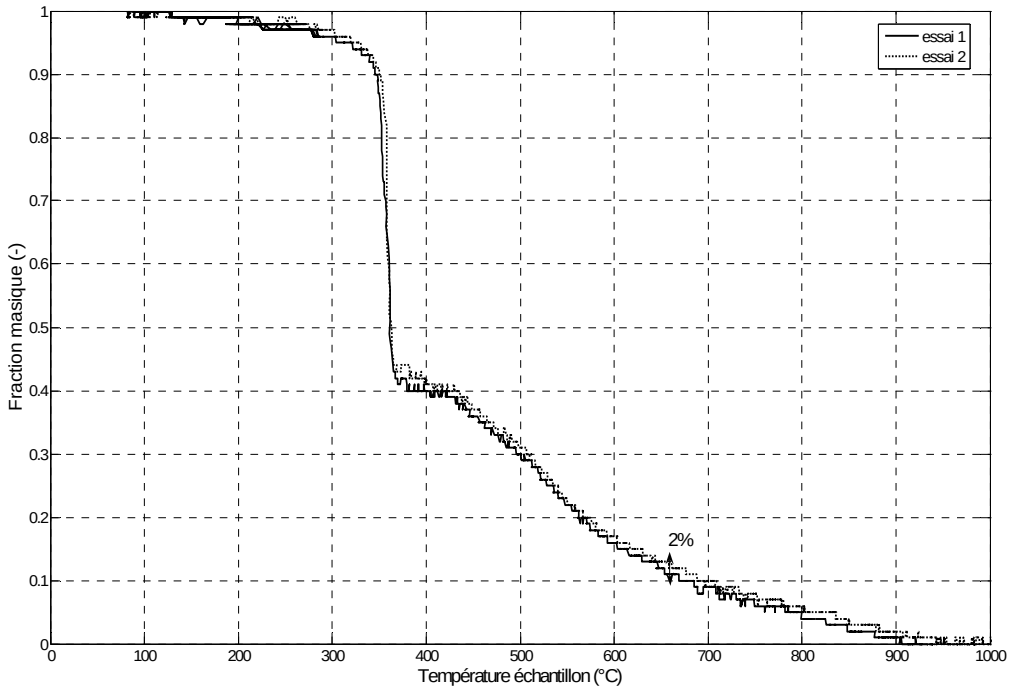


Figure III.4. Pyrolyse du polychloroprène en four Aubry à 5 K.min^{-1} (courbe TG, m=f(T))

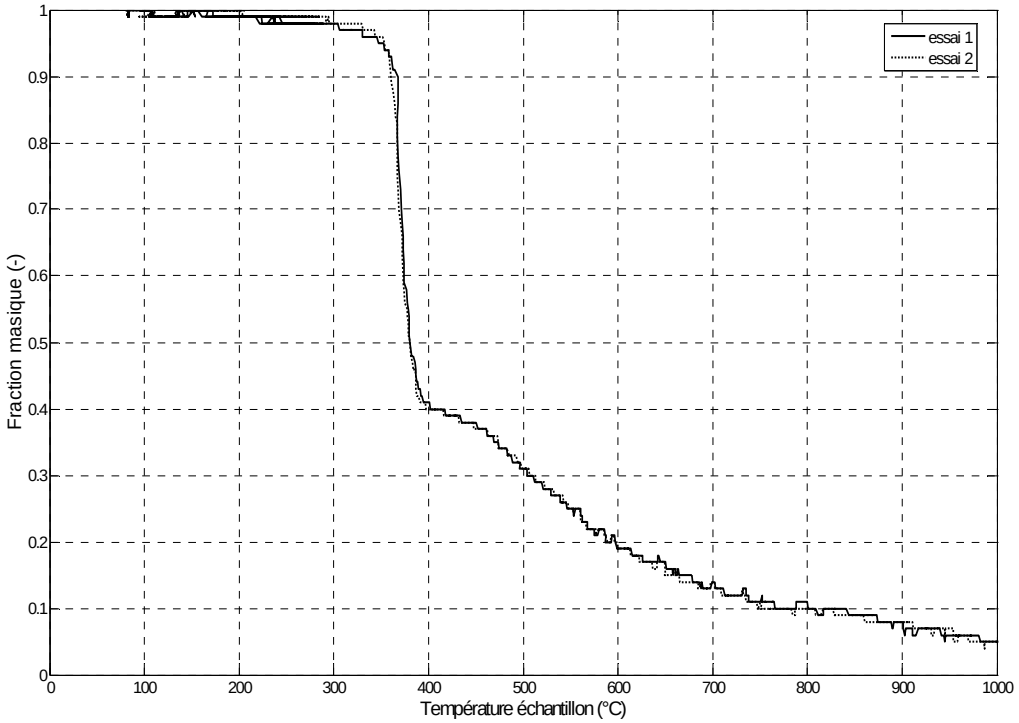


Figure III.5. Pyrolyse du polychloroprène en four Aubry à 10 K.min^{-1} (courbe TG, m=f(T))

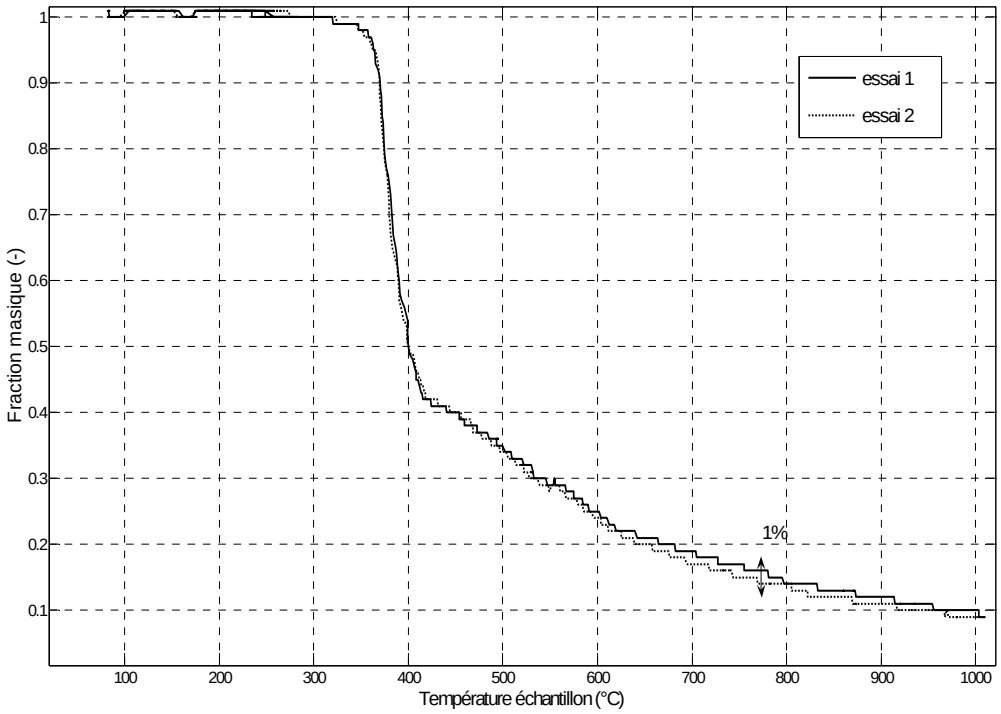


Figure III.6. Pyrolyse du polychloroprène dans le four Aubry à 15 K.min^{-1} (courbe TG, m=f(T))

Le bruit sur les mesures enregistrées a nécessité une étape de « filtration » des données pour en récupérer un signal exploitable. C'est notamment le cas de la fraction correspondant à l'étape A (Figures III.7 et III.10 et Figures 0.10, 0.13, 0.17 et 0.20 en Annexe no 7).

Le thermocouple du four est fait pour la mesure des hautes températures (1600 °C), ce qui explique le bruit obtenu pour l'étape A qui se termine à 322 °C, température qui correspond à l'entrée en régime du thermocouple (Figure III.11 et Figures 0.17 et 0.20 en Annexe no 7). Nous observons dans ces figures que les erreurs dans la mesure de la température baissent avec l'avancement de la réaction. Pour la perte de masse le phénomène est similaire à celui de la température c'est-à-dire qu'à partir de la deuxième étape (étape B) la filtration des données n'est plus nécessaire (Figures III.8 III.9 et III.11 et Figures 0.11, 0.12, 0.14, 0.16, 0.18, 0.19, 0.21, 0.22 et 6 en Annexe no 7). Il faut préciser que les courbes filtrées sont déjà corrigées du blanc.

L'algorithme mathématique utilisé a été celui du filtre digital de Savitzky-Golay. Cet algorithme remplace la valeur de l'ordonnée (y) d'un point expérimental (x,y) par un polynôme obtenu par fittage d'un nombre aléatoire de points voisins à celui-ci.

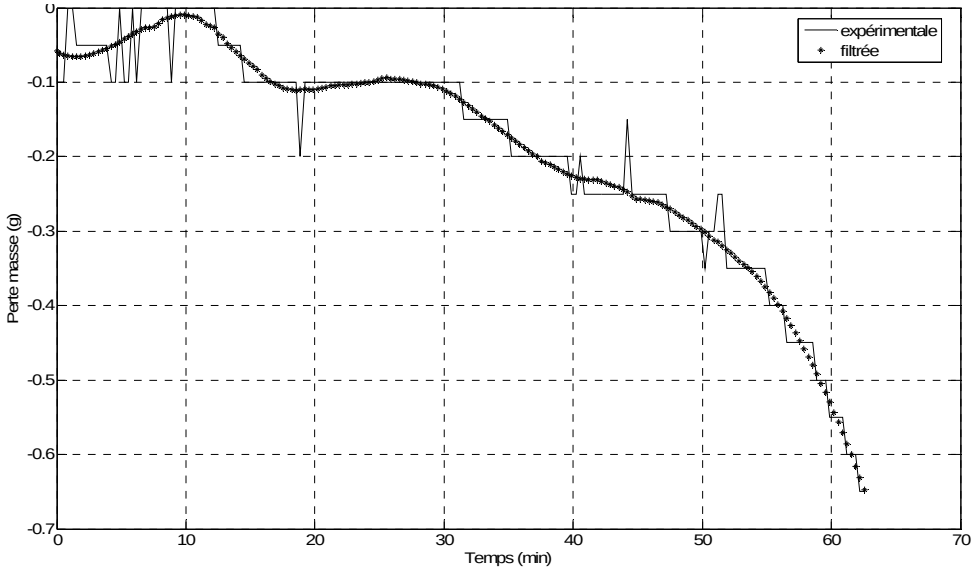


Figure III.7. Filtration de la perte de masse pour l'étape A (polychloroprène, 10g, four Aubry, 5 K.min^{-1})

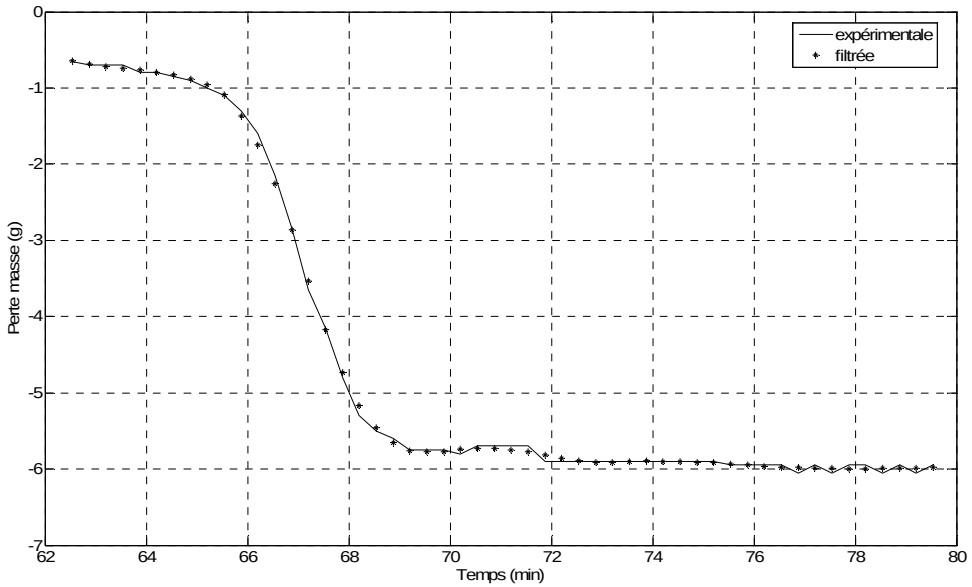


Figure III.8. Filtration de la perte de masse pour l'étape B (polychloroprène, 10g, four Aubry, 5 K.min^{-1})

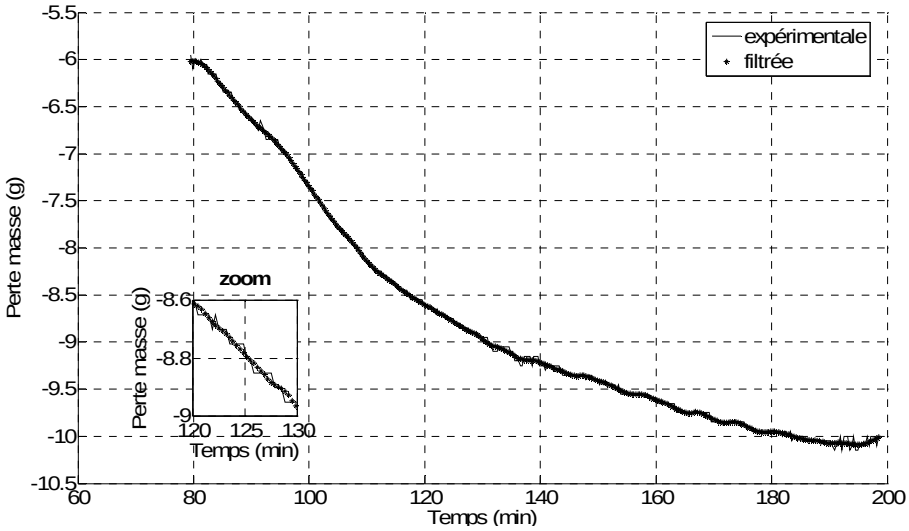


Figure III.9. Filtration de la perte de masse pour les étapes C et D (polychloroprène, 10g,, four Aubry, 5 K.min^{-1})

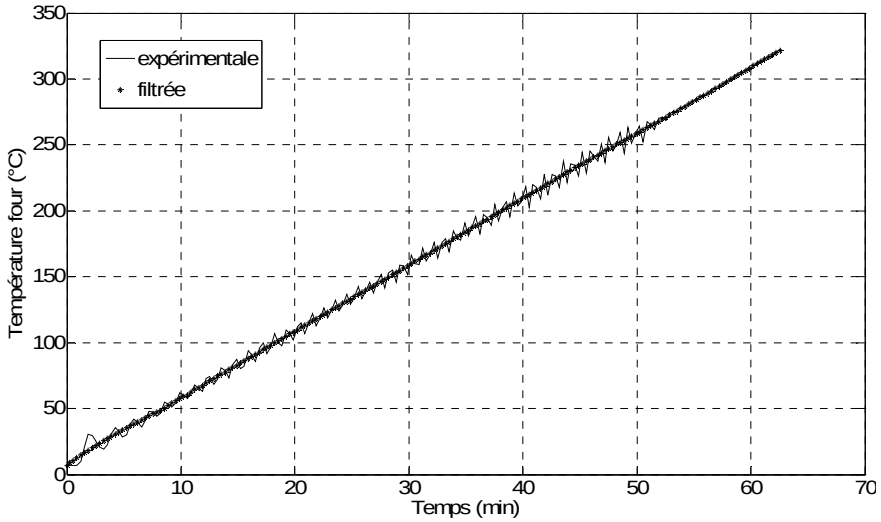


Figure III.10. Filtration de la température pour l'étape A (polychloroprène, 10g, four Aubry, 5 K.min^{-1})

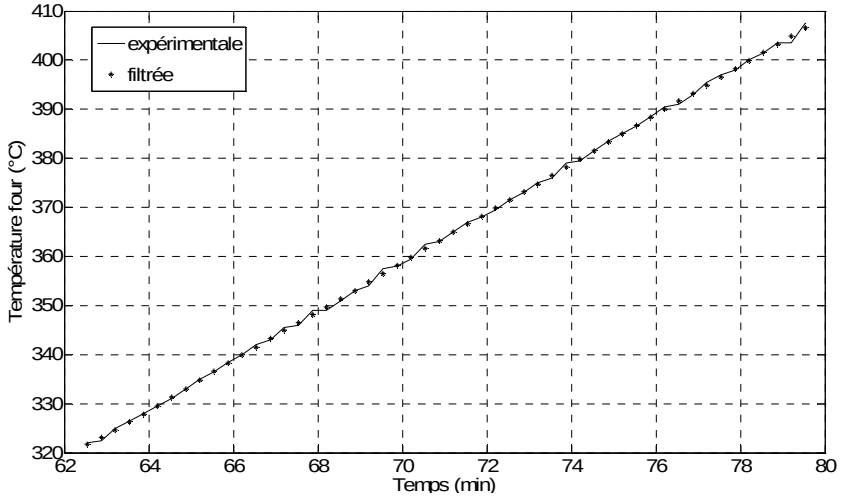


Figure III.11. Filtration de la température pour l'étape B (polychloroprène, 10g, four Aubry, 5 K.min^{-1})

Même si les valeurs obtenues en four Aubry pour la perte de masse et la température ne sont pas lisses, ces erreurs s'inscrivent dans une limite acceptable. Cette conclusion est tirée des lignes de base en Annexe no 9 et du fait que la masse d'échantillon à utiliser est grande (10 g pour les expériences de pyrolyse et 50 g pour ceux de gazéification) par rapport à la première perte de masse (~ 0,7 g pour 5 $K.min^{-1}$). Un filtrage des données expérimentales n'est pas très nécessaire pour les modèles cinétiques qui utilisent la totalité des données expérimentales obtenues dans cet appareil. Pour le cas des modèles en étapes ainsi que pour l'analyse des courbes expérimentales ce lissage sera toutefois nécessaire.

3.1.2.2. Interprétation des résultats

L'échantillon est le même que pour les expériences en TG-ATD. De nouveau nous constatons deux grandes pertes de masse lors de sa pyrolyse sous azote (Figure III.3) : une dans l'intervalle de température 300-400 °C (élimination du chlore, étape B) et une autre dans l'intervalle de température 400-650 °C (dépolymérisation et formation des gaz, des solides et d'une fraction liquide, étape C). La première perte de masse (étape A) est due aux composés inconnus présents dans l'échantillon initial (~3%, Tableau III.5). La dernière perte de masse (étape D) est très probablement due à une oxydation (gazéification) du résidu solide (« char ») formé lors de la pyrolyse.

La Figure III.12 ci-dessous donne le taux de conversion pour ce processus. À la fin de l'étape A est atteint un taux de conversion très faible, d'environ 5 %, à la fin de l'étape B environ 60 %, à la fin de l'étape C environ 85% et finalement après la dernière étape, celle d'oxydation est atteint un taux de 100 % pour toutes les vitesses de chauffage.

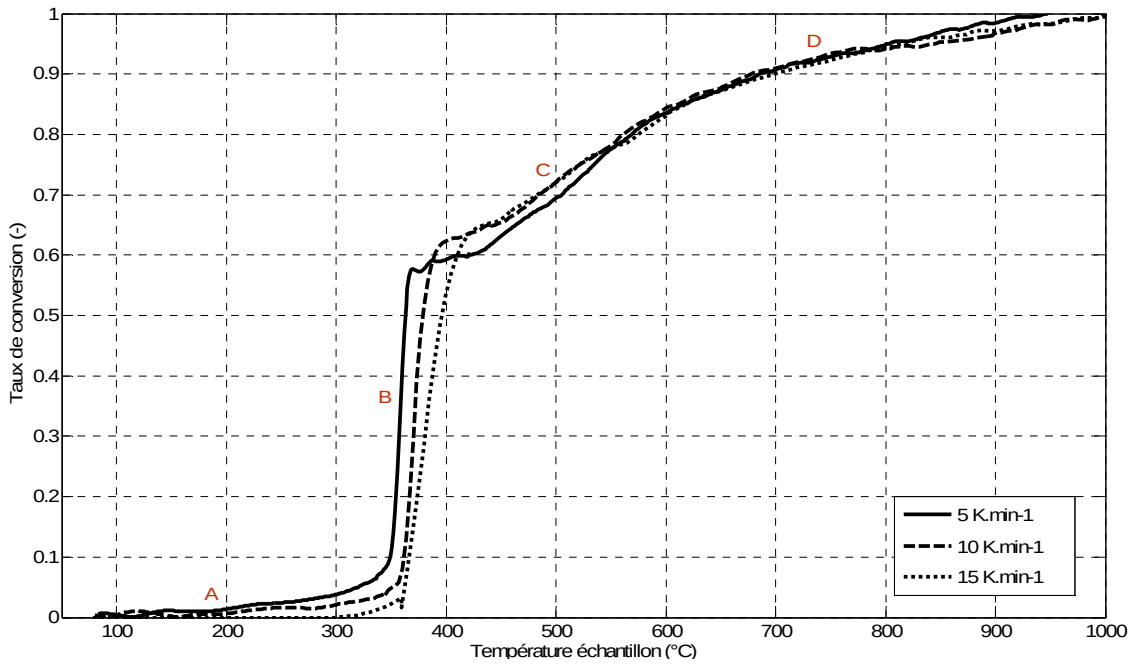


Figure III.12. Taux de conversions pour la pyrolyse du polychloroprène en four Aubry

Le Tableau III.6 ci-dessous donne l'ensemble des taux de conversions pour le processus de pyrolyse.

Tableau III.6. Températures et taux de conversions de la pyrolyse du polychloroprène en four Aubry

Vitesse de chauffage ($K.min^{-1}$)	Étape A		Étape B		Étape C	
	T_{fin}^{A} (°C)	α^{A} (-)	T_{fin}^{B} (°C)	α^{B} (-)	T_{fin}^{C} (°C)	α^{C} (-)
5	322	0,05	407	0,5	615	0,3
10	331	0,03	428	0,6	621	0,2
15	345	0,02	445	0,6	668	0,2

3.1.3. Comparaison des résultats expérimentaux sur les deux installations

Dans la Figure III.13 sont comparés les résultats obtenus pour les expériences de pyrolyse sous azote du polychloroprène dans les deux types d'installations.

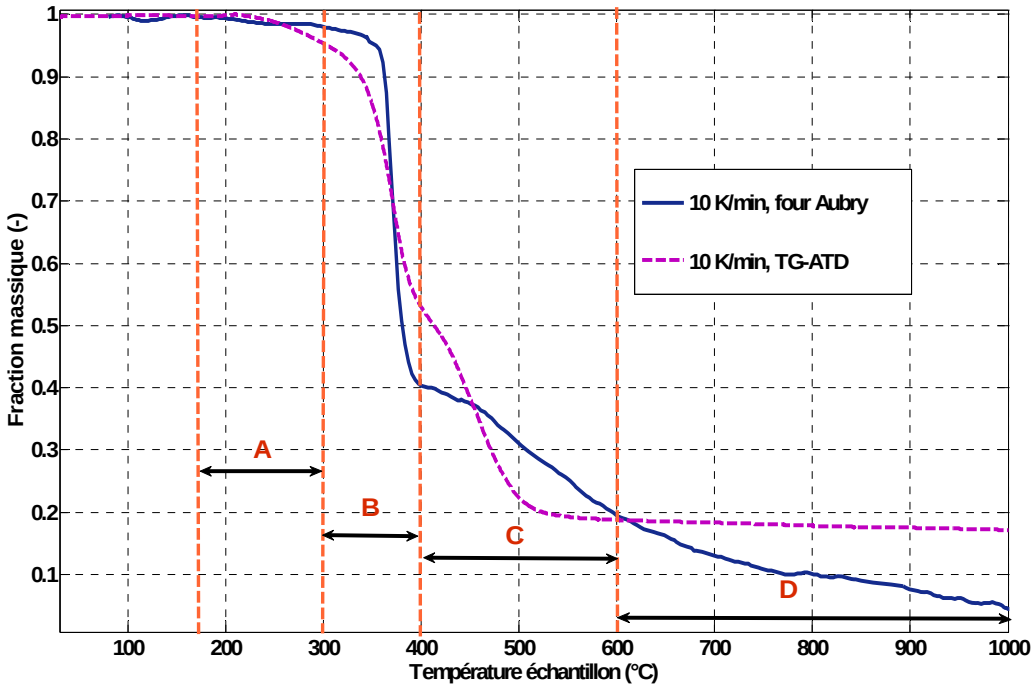


Figure III.13. Comparaison des courbes TG obtenues pour la pyrolyse à 10 $K.min^{-1}$ du polychloroprène effectuée à deux échelles différentes

Nous observons dans cette figure que :

- les premières deux étapes (A+B) se déroulent dans les mêmes intervalles de température 200-400 °C mais la différence est dans la valeur de la perte de masse qui est plus grande pour le four Aubry (~ 60% massique) que pour le TG-ATD (~ 45% massique),
- l'étape B de déhydrochloruration est plus rapide pour le four Aubry par rapport au TG-ATD
- l'étape de pyrolyse proprement dite (étape C) se déroule entre 400 et 600 °C pour le TG-ATD et 400 et 650 °C pour le four Aubry ; elle est beaucoup plus lente pour le four Aubry par rapport au TG-ATD
- Pour les expériences en four Aubry une étape de dégradation supplémentaire est présente entre 700 et 1000 °C, très probablement due à une gazéification à l'oxygène du résidu solide formé (« char »). Cette étape finale est plus lente peut-être à cause des phénomènes de diffusion des gaz dans l'échantillon, à travers sa porosité.

Les résultats des expériences de pyrolyse du polychloroprène présentent sur les deux installations trois pertes de masse : les deux premières se déroulent entre 200 et 400 °C, la troisième – celle de pyrolyse – entre 400 et 600 (650) °C. Pour le four Aubry une étape supplémentaire, d'oxydation, est présente entre 700 et 1000 °C. Pour ce même four, des filtrations des données expérimentales pour l'élimination d'un « bruit de fond » relativement important ont été réalisées afin d'obtenir des courbes plus lisses et ainsi mieux exploitables.

Hypothèse de mécanisme de déhydrochloruration

Dick {Dick, 2001} indique que l'étape de déhydrochloruration suit un mécanisme non radicalaire intramoléculaire et comprend trois sous étapes. Celles-ci sont dues aux différentes structures monomériques qui existent dans la chaîne polymérique. Lehrle {Lehrle, 2000} identifie les deux mécanismes possibles qui expliquent ce comportement : soit une réaction intramoléculaire avec réarrangements soit une réaction des zones actives du polymère. Pour le cas du Néoprène qui est un type de polychloroprène à structures 1-4 trans prédominantes, l'étape de déhydrochloruration est supposée être initiée par les défauts de la chaîne polymérique. Ces défauts sont en fait les unités 1-2 qui sont moins stables à cause de la présence du chlore en position la plus instable (lié à un carbone tertiaire) formé pendant l'addition d'un monomère pendant la polymérisation {Aracil, 2007}. Pour D. Jaroszynska {Jaroszynska, 1980}, le HCl émis durant cette étape de dégradation n'aurait pas de rôle catalytique.

L'équation stœchiométrique possible pour la première étape de dégradation par pyrolyse en atmosphère d'azote du polychloroprène est :

$$\left(C_4H_5Cl\right)_x \rightarrow 0.1\left(C_4H_4Cl\right)_x + 0.9xHCl + 0.9\left(C_4H_4\right)_x \qquad (31)$$

Cette équation indique que 90% des atomes de chlore présents dans l'échantillon initial sont libérés en tant que HCl pendant la première étape de dégradation {Maciejewski, 2000}, ce qui correspond à une fraction de perte de masse de 38% calculée avec la relation : $\Delta m(\%) = 100\frac{0,9M_{HCl}}{M_{monomere}}$. (32)

Ce résultat est vérifié par les études de Kameda {Kameda, 2008} qui obtient 35-37% pour l'étape de déhydrochloruration du polychloroprène. Pour une perte totale de HCl pendant cette étape la fraction de la perte de masse correspondante est de 41%.

Nos résultats expérimentaux sont supérieures à ces bilans massiques : a) ~44 % en TG-ATD (étape B, Figure III.1 et Tableau III.2), b) ~60 % en four Aubry (étape B, Figure III.3 et Tableau III.5). Les intervalles de température pour les pertes de masse par pyrolyse, spécifiés dans la littérature ({Maciejewski, 2000}, {Kameda, 2008}, {Caballero, 2005}, {Blazek, 2005}) sont les mêmes que ceux obtenus dans le cadre de cette thèse (Tableaux III.2 et III.5).

Confirmation de l'hypothèse de la déhydrochloruration : analyse des spectres IRTF

Comme déjà mentionné et pour rappel, la technique EGA (AGE) utilisée pour vérifier cette hypothèse fait appel à un analyseur IRTF de marque « Perkin Elmer » couplé avec l'analyseur TG-ATD. Afin d'obtenir des spectres satisfaisants avec ce couplage une vitesse de chauffage de 30 $K.min^{-1}$ est nécessaire pour les expériences de pyrolyse. Une expérience nouvelle a été réalisée (Figure III.15).

Les spectres infrarouges obtenus indiquent l'émission de HCl gazeux entre 306 °C et 505 °C (Figures III.14.a et III.14.b) avec un maximum d'absorbance à environ 440 °C (Figure III.14.c). L'absorbance de l'acide chlorhydrique gaz (HCl) est délimitée entre 2500 et 3100 cm^{-1} correspondant à deux massifs très caractéristiques de fréquence spécifiques (spectre de rotation) pour ce composé gazeux (Figure III.14.d) ({Wendlandt, 1986}, {Blazek, 2005}).

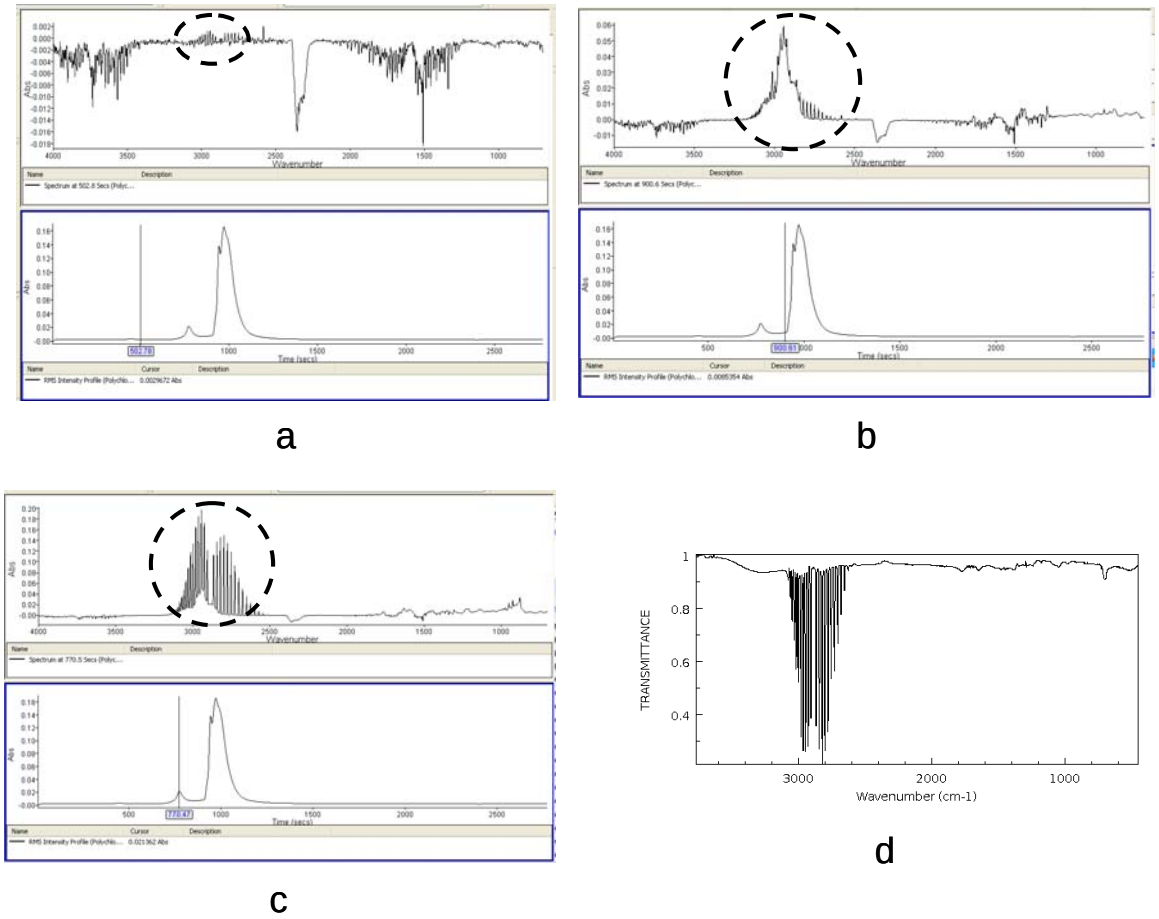


Figure III.14. Enregistrement en fonction du temps de l'absorbance du HCl :
a - début (306 ˚C, absorbance = 0,001), b - fin (505 ˚C, absorbance = 0,006), c – maximum (440 ˚C, absorbance = 0,2), d - spectre infrarouge d'émission du HCl en état gazeux

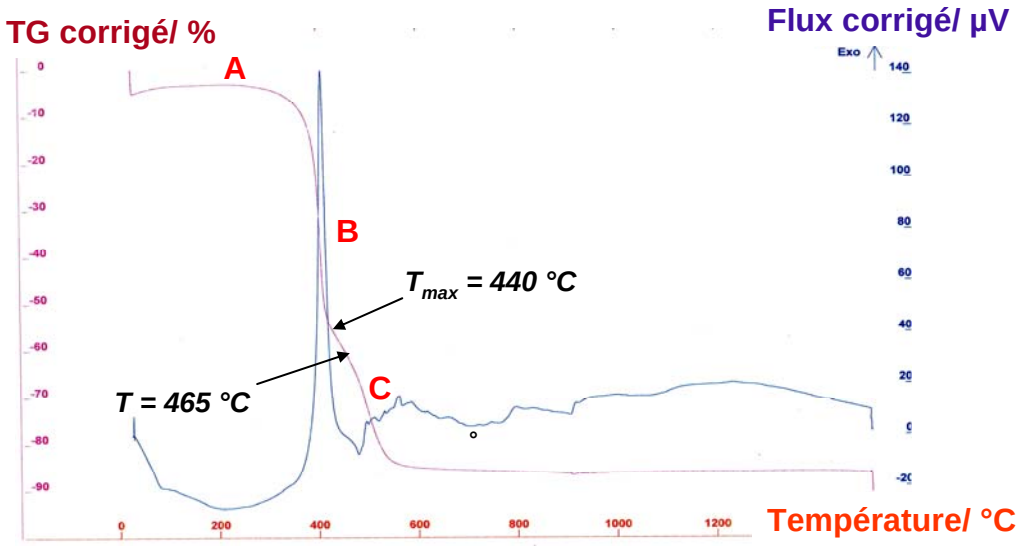
Les Figures III.14.a à III.14.c sont obtenus par enregistrement en continu de l'absorbance des gaz émis pendant le processus à l'aide du logiciel « Time Base » de l'analyseur IRTF. La figure du bas représente l'absorbance en fonction du temps, celle du haut, l'absorbance en fonction du nombre d'onde à un instant t (pour « a », t = 503 s ; pour « b », t = 901 s ; pour « c », t = 770 s). Elles présentent l'avantage de donner une preuve dynamique de la nature des gaz émis lors d'un processus étudié car l'apparition et la disparition de chaque gaz sont données en simultané avec la perte de masse correspondante vue sur les courbes TG et DTG. À une perte de masse sur le thermogramme correspond un pic d'absorption sur le « Time-Base ».

Les valeurs de ces températures correspondantes aux temps lus sur les Figures III.14.a et III.14.b sont calculées à partir de la vitesse de chauffage en considérant un temps de transfert entre le TG-ATD et l'analyseur IRTF pour les gaz émis. La relation de calcul est la suivante :

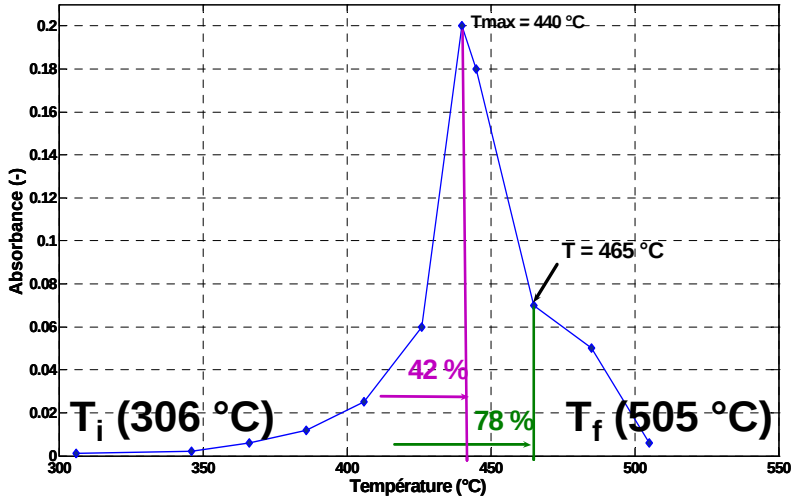
$$T = \frac{t_{tr} + t}{60}\beta \qquad (33)$$

Avec : t_{tr} = temps de transfert des gaz ATG-IRTF (s) = 110 s, t = temps lu sur les Figures III.14.a à III.14.c (s), β = vitesse de chauffage (K.min^{-1}).

La Figure III.15 donne la comparaison de l'évolution de l'absorbance enregistrée du HCl avec la température (Figure III.15.b) pendant la pyrolyse du polychloroprène en TG-ATD à 30 K.min^{-1} (Figure III.15.a). Nous remarquons qu'après 440 °C commence l'étape suivante de dégradation pendant laquelle le dégagement du HCl continue mais s'enchaîne avec d'autre gaz (III.14.b).



a



b

Figure III.15. a – courbe TG pour la pyrolyse lente sous azote du polychloroprène à 30 K.min^{-1}, b – variation du maximum d'absorbance du HCl en fonction de la température

Sur ces deux figures sont mises en évidence deux températures importantes pour le calcul du degré de déhydrochloruration : la température maximale du dégagement du HCl (T_{max}) et la température du fin de dégagement. L'aire jusqu'à la fin le l'élimination du chlore observé à 465 °C est de 78 % de l'aire totale sous la courbe. Pour rappel, la vitesse de montée en température utilisée dans le cas des mesures en EGA est de 30 K.min^{-1}. Aussi, on constate sur la Figure

III.15.b que la fin de la courbe présente une irrégularité très probablement due à une supperposition liée à l'évolution de la seconde étape du mécanisme de dégradation. On peut estimer la fin de l'élimination de HCl aux alentours de la température de 465 °C. En effet à cette vitesse de chauffage, les étapes de dégradation se chevauchent et la fin de l'étape de déhydrochloruration n'est pas encore finie pour 100% de polymère, que déjà se décompose l'intermédiaire polyène obtenu dans la première étape (Cf. Figure III.15.a). Le reste donc des atomes de chlore, jusqu'à 100% sont perdus pendant l'étape C, probablement pour la formation des composes chlores en phase liquide et une partie dans le char, comme pour le cas du PVC ({Laurent, 2000},{Fontana, 2001}).

En conclusion, les spectres infrarouges obtenus indiquent l'émission de HCl gazeux entre 306 °C et 505 °C pour la pyrolyse lente sous azote du polychloroprène en TG-ATD à 30 K.min^{-1}. Le maximum d'absorbance est observé à environ 440 °C. L'aire sous la courbe de la variation de l'absorbance avec la température jusqu'à la température finale de dégagement du HCl est de 78% de celle totale. Sur la courbe expérimentale, après 440 °C commence l'étape suivante de dégradation pendant laquelle le dégagement du HCl continue mais s'enchaîne avec d'autre gaz. En effet à cette vitesse de chauffage, les étapes de dégradation se chevauchent et la fin de l'étape de déhydrochloruration n'est pas encore finie pour 100% de polymère, que déjà se décompose l'intermédiaire polyène obtenu dans la première étape. En d'autres termes, ces résultats confirment bien l'hypothèse d'un mécanisme ou la déhydrochloruration intervient dans la première étape mais il se continue aussi pendant l'étape suivante de la dégradation thermique.

3.2. Modélisation

Nous partirons de deux hypothèses présentées dans la littérature sur la décomposition thermique du polychloroprène pour réaliser un modèle mathématique de cette réaction. Ces modèles étaient basés sur la résolution des équations différentielles pour la perte de masse du polychloroprène.

Les deux modèles choisis de la littérature pour la pyrolyse lente sous azote du polychloroprène sont :

- Modèle de Font, qui considère un schéma cinétique simplifié du processus,
- Modèle de Faravelli, qui prend en compte toutes les réactions élémentaires possibles du processus.

Au final, une comparaison des deux est réalisée pour chacun des cas étudiés et des conclusions sont tirées afin de déterminer quel est le plus adapté à la dégradation étudiée.

Nous signalons que l'ensemble de nos tentatives pour l'établissement d'un modèle permettant de simuler les résultats expérimentaux obtenus en pyrolyse du polychloroprène à partir du four Aubry n'a pas abouti. Seul, un modèle qui permet de prendre en compte les phénomènes de diffusion et transfert thermique peut être réellement appliqué dans ce cas pour une meilleure représentation.

3.2.1. Modèle cinétique empirique

3.2.1.1. Formulation mathématique du modèle de Font

Un schéma simplifié pour le processus de pyrolyse a été proposé par Font et al. {Font, 2005} en considérant trois fractions organiques dans la structure du matériau, avec différentes particularités cinétiques, ainsi qu'une fraction inerte (I). Chaque fraction organique (F) se

décompose en produits volatils (G) comme vu dans le Schéma de la Figure III.16 sur la page suivante.

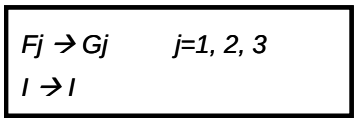


Figure III.16. Schéma cinétique de Font (d'après {Font, 2005})

Dans une expérience thermogravimétrique il est impossible de distinguer la fraction initiale non décomposée du solide, du résidu carboné (« char ») formé par la dégradation thermique de celui-ci. Une telle expérience donne des informations uniquement sur la perte de masse globale. Aussi une hypothèse importante du modèle de Font est de considérer que la fraction inerte « I » inclue en même temps la fraction inorganique du polymère initial et le résidu solide. Les deux premières pertes de masse sont très probablement dues à la déhydrochloruration.

Le modèle représente la dépendance avec le temps de la perte de masse à l'aide des expressions mathématiques de type loi des puissances :

$$\frac{dF_j}{dt} = -k_j \cdot F_j^{\,n_j} \qquad j = 1,2,3 \tag{34}$$

$$t=0, \quad F_j=w_{j0} \tag{35}$$

$$w_{10} + w_{20} + w_{30} + I = 1 \tag{36}$$

La dépendance avec la température pour les constantes de vitesse, k_j, est considérée être de type Arrhenius. Les paramètres cinétiques estimés pour chaque fraction ont été : le facteur pré exponentiel (A_j), l'énergie d'activation (E_j) et l'ordre de réaction (n_j). Les Figures III.17 à III.19 présentent les organigrammes de programmation pour ce modèle cinétique.

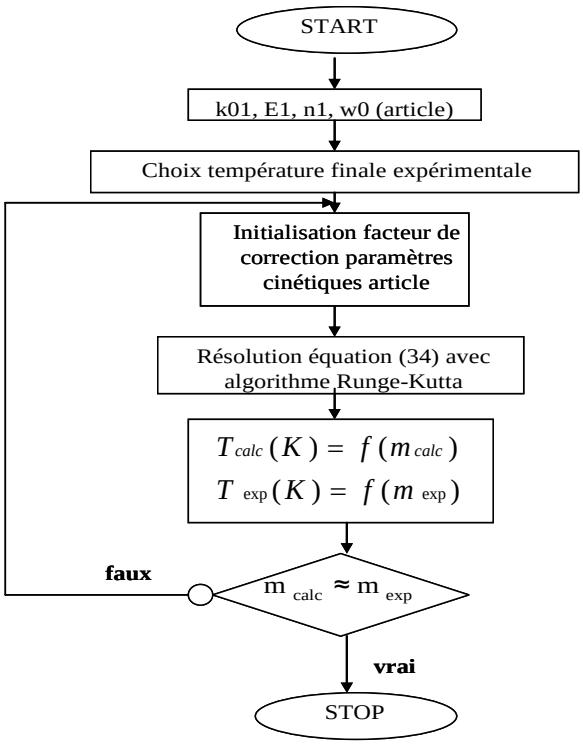


Figure III.17. Organigramme de programmation pour le modèle empirique de Font à 3 paramètres

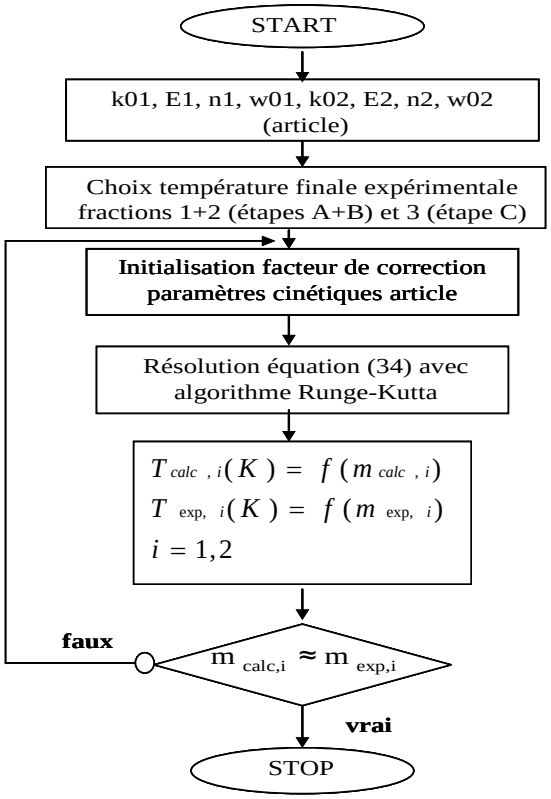


Figure III.18. Organigramme de programmation pour le modèle empirique de Font à 6 paramètres

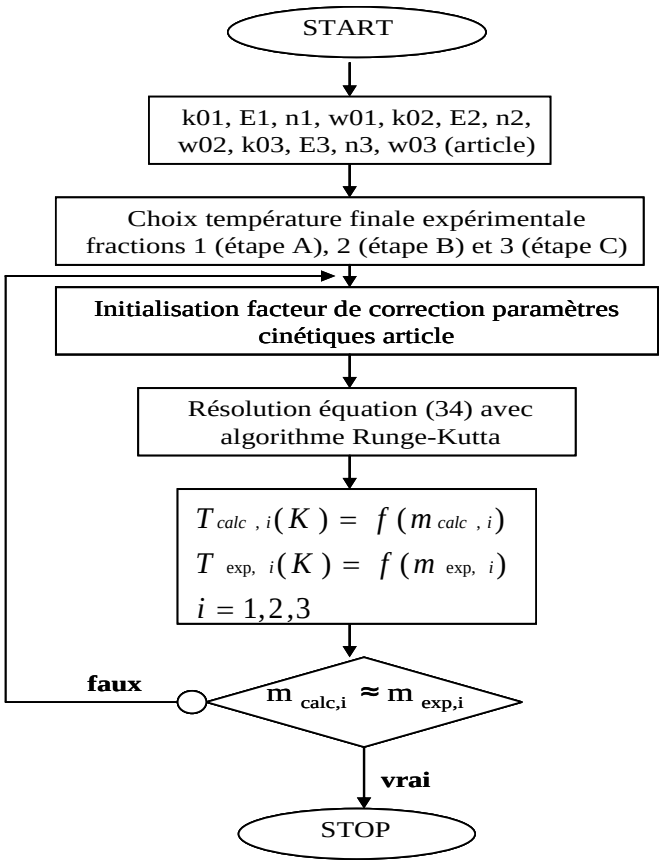


Figure III.19. Organigramme de programmation pour le modèle empirique de Font à 9 paramètres

3.2.1.2. Résultats du modèle empirique pour le TG-ATD

La résolution du modèle cinétique se fait par fittage des paramètres cinétiques de Font à nos données expérimentales. Cela implique la résolution par estimation des paramètres d'un système d'équations différentielles puis la recherche des valeurs en concordance avec nos données expérimentales par l'algorithme des moindres carrés.

Pour chaque fraction de solide (j) il y a trois paramètres cinétiques à identifier : le facteur pré exponentiel, l'énergie d'activation et l'ordre de réaction ; au total il y en a 9. Nous testerons aussi des versions simplifiées du modèle, c'est-à-dire à un nombre plus faible des fractions solides, soit à un nombre moindre de paramètres.

Les résultats obtenus sont donnés dans les Figures III.20 à III.28. Comme nous pouvons parfaitement l'observer dans ces figures, le modèle à neuf paramètres cinétiques, c'est-à-dire à trois fractions se décomposant simultanément, est en très bonne concordance avec nos données expérimentales, tandis que ceux à 3 et 6 paramètres le sont moins, ce qui, à priori, peut paraître normal et attendu.

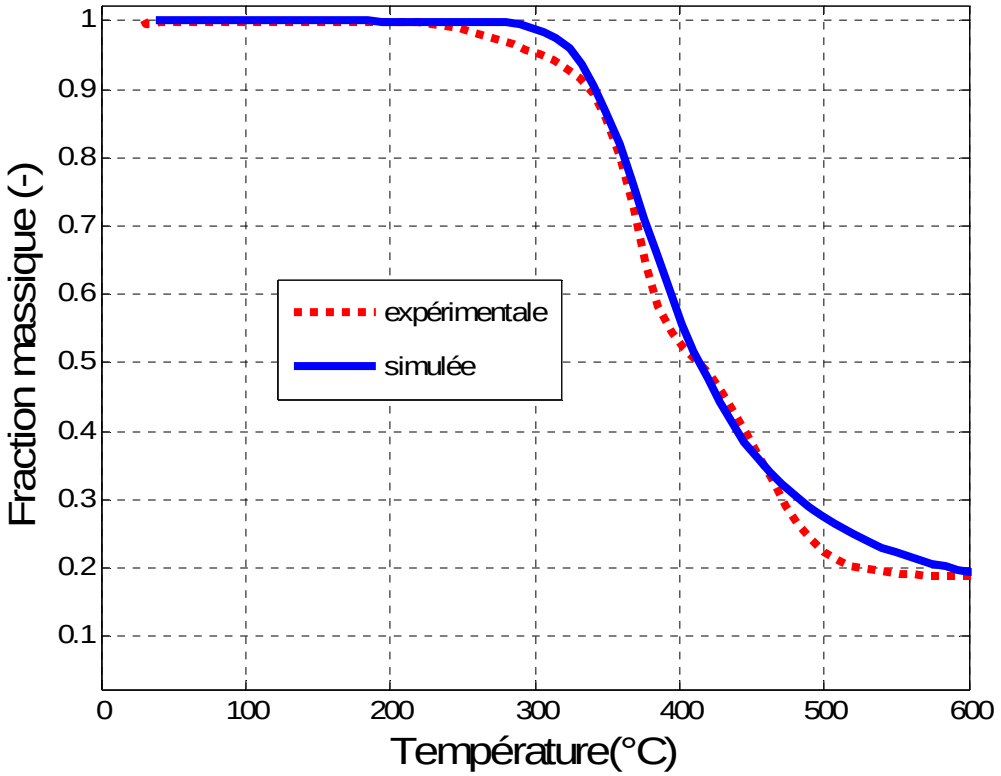


Figure III.20. Modèle à 3 paramètres cinétiques (polychloroprène, TG-ATD, 10 K.min^{-1})

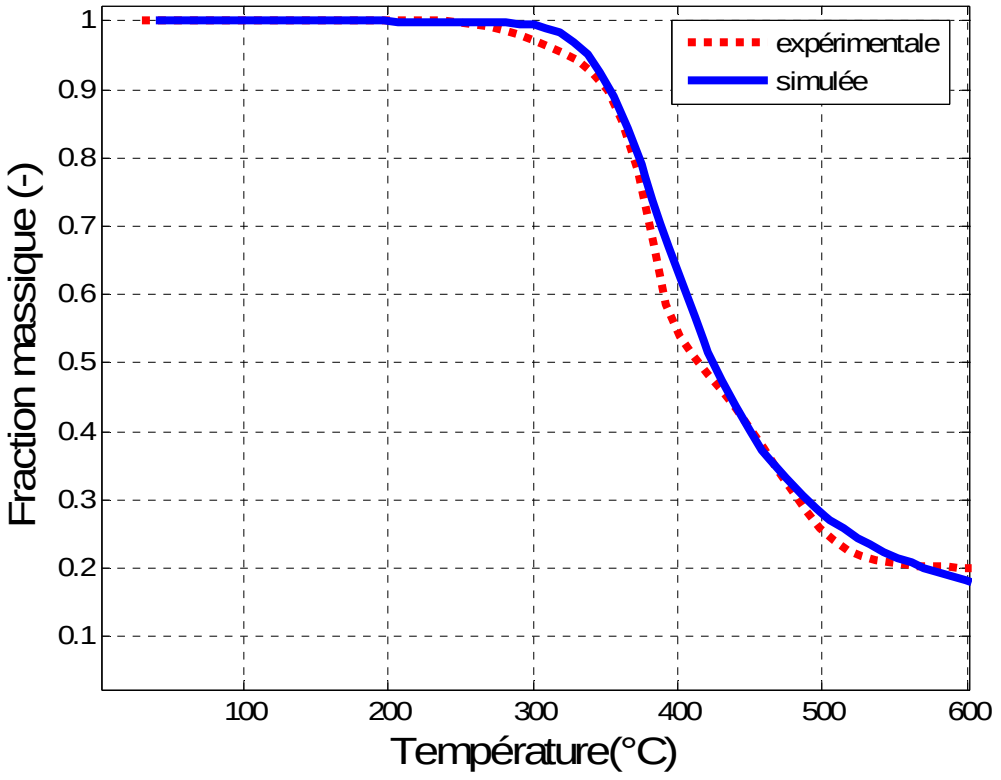


Figure III.21. Modèle à 3 paramètres cinétiques (polychloroprène, TG-ATD, 20 K.min^{-1})

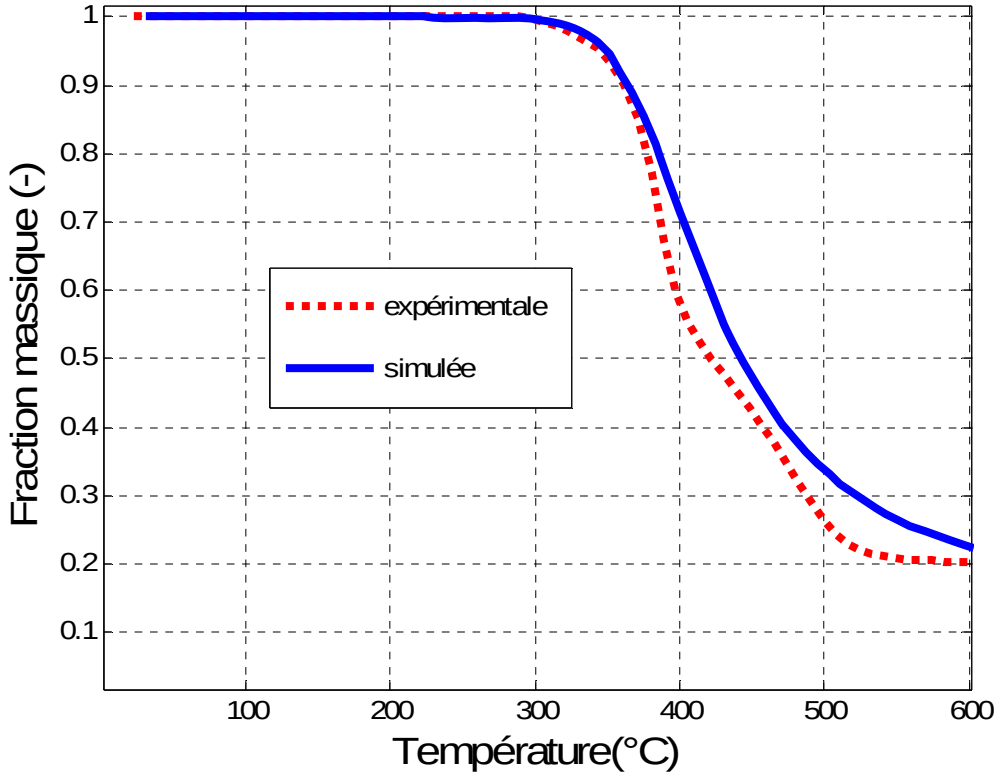


Figure III.22. Modèle à 3 paramètres cinétiques (polychloroprène, TG-ATD, 30 K.min^{-1})

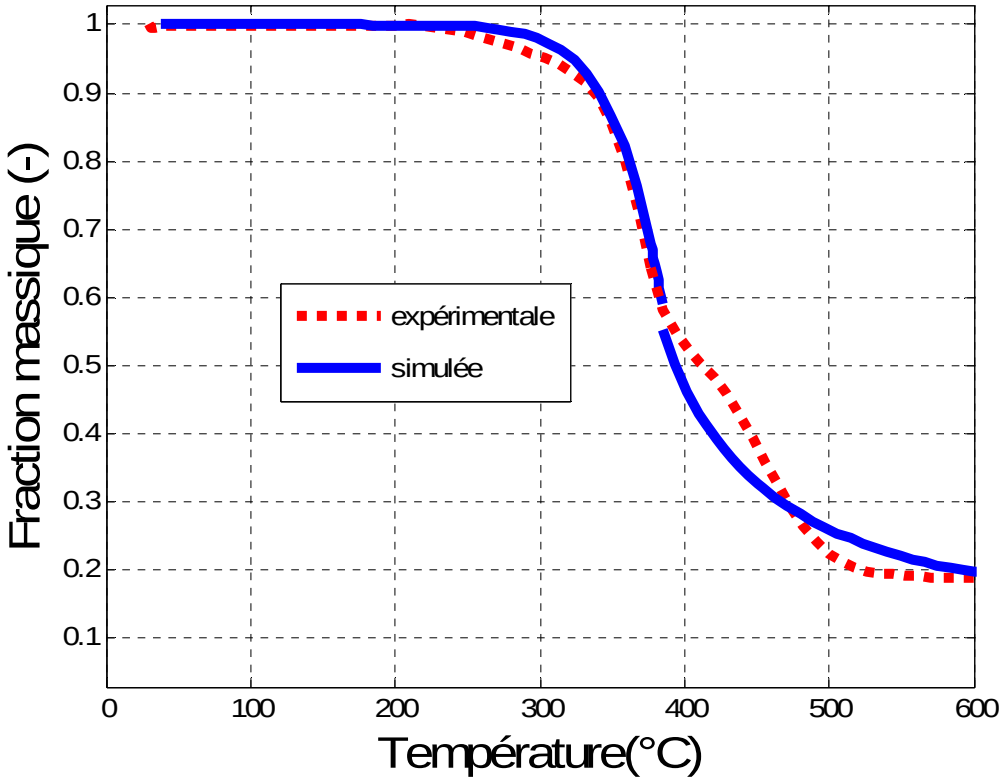


Figure III.23. Modèle à 6 paramètres cinétiques (polychloroprène, TG-ATD, 10 K.min^{-1})

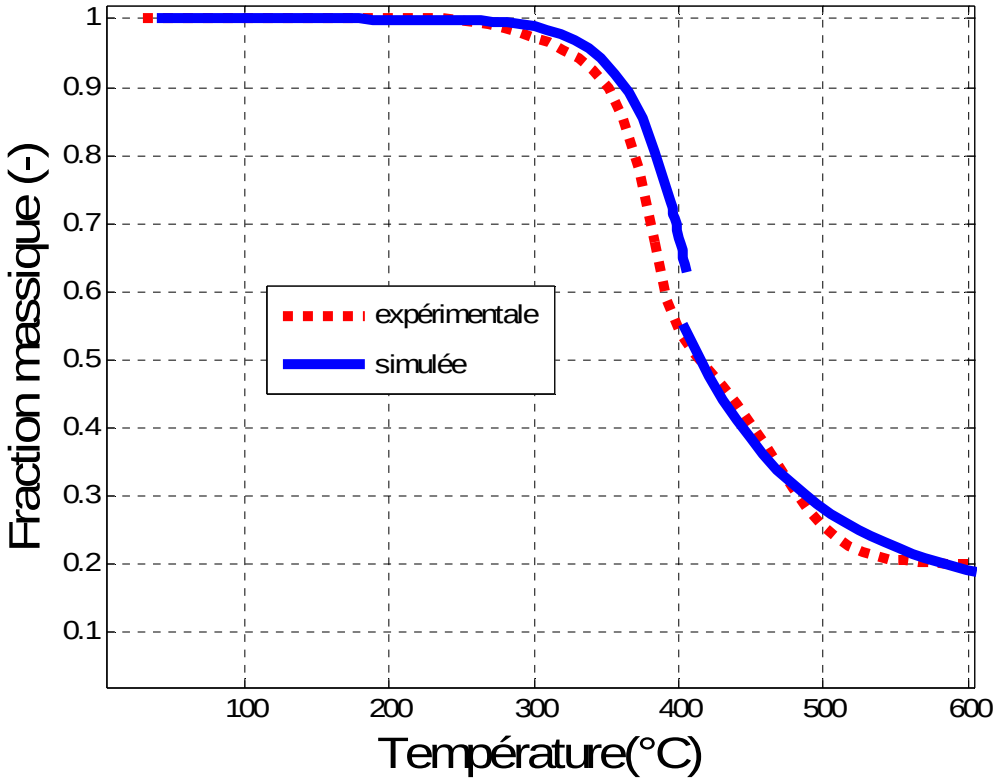


Figure III.24. Modèle à 6 paramètres cinétiques (polychloroprène, TG-ATD, 20 K.min^{-1})

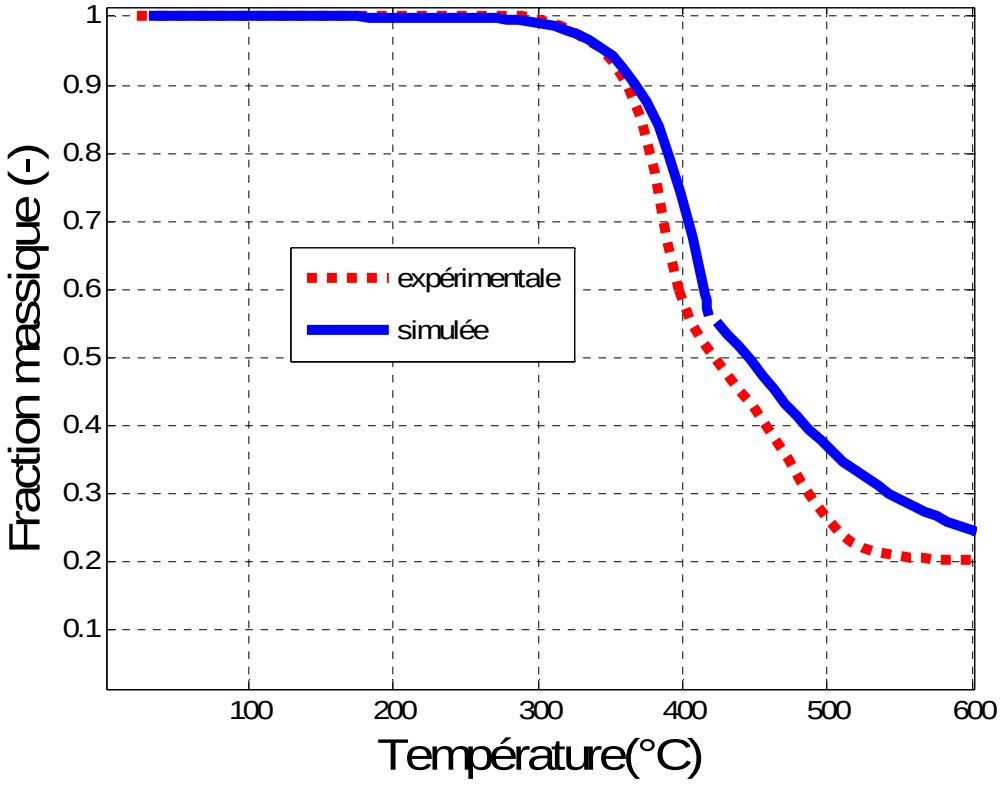


Figure III.25. Modèle à 6 paramètres cinétiques (polychloroprène, TG-ATD, 30 K.min^{-1})

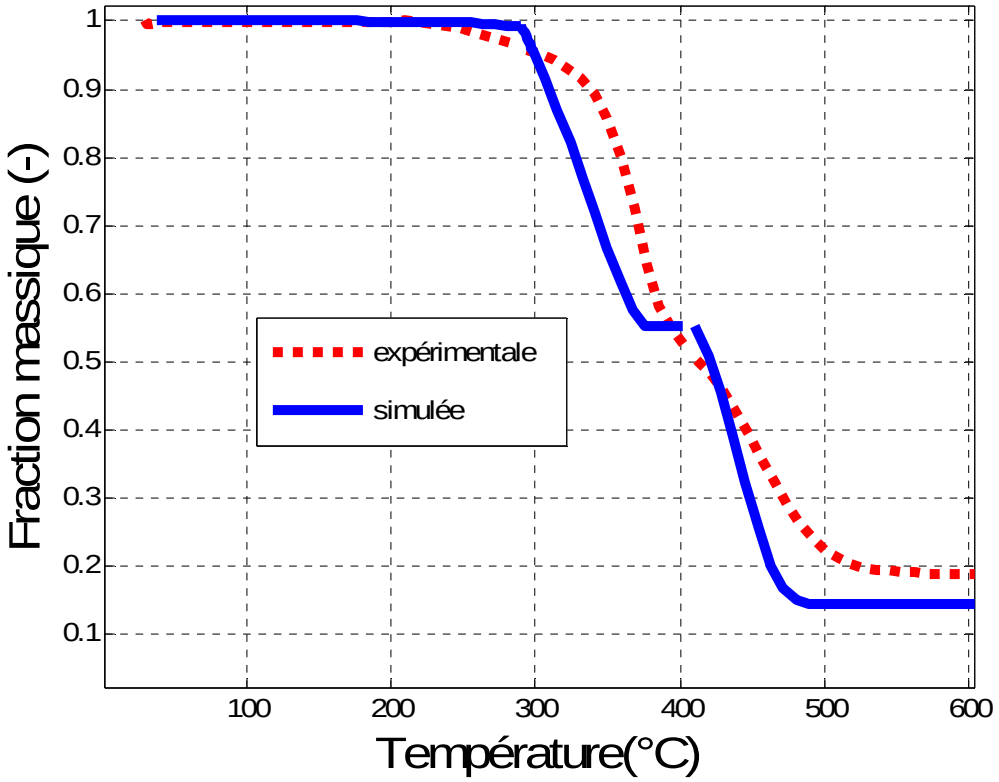


Figure III.26. Modèle à 9 paramètres cinétiques (polychloroprène, TG-ATD, 10 K.min^{-1})

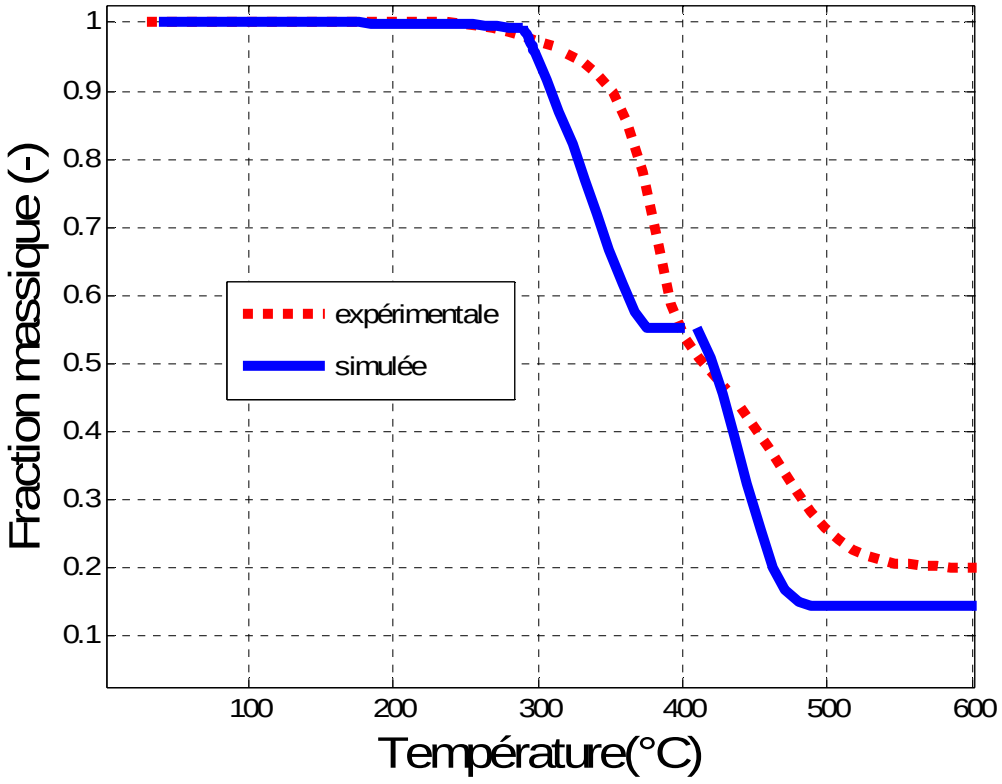


Figure III.27. Modèle à 9 paramètres cinétiques (polychloroprène, TG-ATD, 20 K.min^{-1})

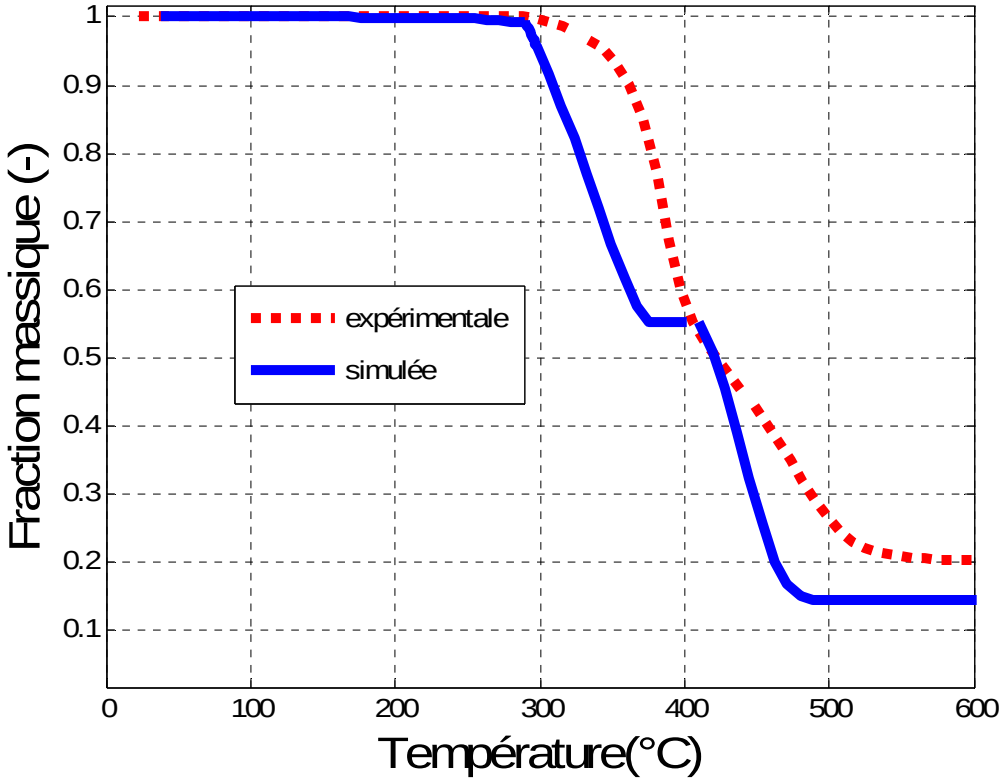


Figure III.28. Modèle à 9 paramètres cinétiques (polychloroprène, TG-ATD, 30 K.min^{-1})

De même, les valeurs des paramètres cinétiques obtenus (Tableau III.8) montrent que le modèle à 9 paramètres cinétiques est le meilleur. Ainsi pour les modèles à 3 et 6 paramètres cinétiques à 10 K.min^{-1} sont obtenues des valeurs trop éloignées de celles expérimentales pour ces paramètres (Tableau III.7 et III.8).

En conclusion, le modèle cinétique « global » (Font) assure une bonne représentation de nos résultats expérimentaux, notamment celui à partir de 9 paramètres. Néanmoins, les valeurs des paramètres cinétiques obtenues dans les conditions de notre étude sont différentes de celles trouvées dans la littérature {Font, 2005} (Tableau III.8). Parmi les vitesses de chauffages que nous avons utilisées, celle de 10 K.min^{-1} a donné les résultats les plus proches de la littérature (Tableau III.8). Nous pouvons raisonnablement penser que ceci est dû aux conditions expérimentales et aux propriétés de l'échantillon initial qui sont différentes de celles de Font et ses collaborateurs.

Tableau III.7.Valeurs optimisées pour les paramètres cinétiques du modèle empirique de Font (polychloroprène, TG-ATD)

No fractions	Paramètre cinétique									F.O.
	A_1 (min^{-1})	E_1 ($kJ.mol^{-1}$)	n_1	A_2 (min^{-1})	E_2 ($kJ.mol^{-1}$)	n_2	A_3 (min^{-1})	E_3 ($kJ.mol^{-1}$)	n_3	
1	$2,4 \times 10^{13}$	160,0	4,3	-	-	-	-	-	-	0,309
2	$1,7 \times 10^{7}$	97,2	$1,6\times 10^{-14}$	$3,9 \times 10^{12}$	152,4	4,8	-	-	-	$3,315 \times 10^{-2}$ 0,286
3	$3,4 \times 10^{20}$	99,1	3,8	$3,2 \times 10^{7}$	37,0	0,3	$2,7 \times 10^{10}$	153,3	0,9	$3,52 \times 10^{-3}$ 0,309 0,792

Tableau III.8.Comparaison des paramètres cinétiques pour le modèle empirique dans notre travail (TG-ATD) et dans la littérature {R. FONT, 2005}

Source	A_1 (min^{-1})	E_1 ($kJ.mol^{-1}$)	n_1	A_2 (min^{-1})	E_2 ($kJ.mol^{-1}$)	n_2	A_3 (min^{-1})	E_3 ($kJ.mol^{-1}$)	n_3
Littérature	$\mathbf{10^{18,65}}$	**166,8**	**2,1**	$\mathbf{10^{6,62}}$	**100,0**	**0,7**	$\mathbf{10^{11,39}}$	**148,6**	**0,45**
Estimation 3 fractions	$3,4 \times 10^{20}$	99,1	3,8	$3,2 \times 10^{7}$	37,0	0,3	$2,7 \times 10^{10}$	153,3	0,9

3.2.2. Modèle cinétique radicalaire

3.2.2.1. Formulation mathématique du modèle cinétique de Faravelli

Le mécanisme réel du processus de pyrolyse comporte la formation et la consommation d'espèces radicalaires organiques. Ainsi, un modèle plus réaliste du processus doit expliquer la transformation de la structure initiale polymérique dans les produits finaux, à l'aide de réactions radicalaires.

Un modèle de ce type a été déjà proposé dans la communauté scientifique par Faravelli et al. {Faravelli, 2004}. Pour la décomposition thermique du polychloroprène il a proposé un déroulement en 191 réactions élémentaires qui impliquent 38 espèces (molécules et radicaux). Cet article comporte deux annexes (A et B) qui sont reprises et données en Annexe 2 de cette thèse. L'annexe A présente les structures chimiques de ces 38 espèces impliquées à un stade ou à un autre du processus de dégradation du polychloroprène. Et l'annexe B décrit les 191 réactions élémentaires susceptibles de se produire lors de ces décompositions thermiques.

Les espèces chimiques sont des segments de polymère, notées entre parenthèses, mais aussi des produits de réaction à structure chimique bien définie. L'auteur utilise la notation « P » lorsqu'il veut parler d'une espèce liquide. Son absence indique une phase gazeuse. Comme le précise l'auteur, ce reste « P » n'a pas de signification pour le bilan atomique. Il a uniquement le rôle d'indication de phase. L'espèce initiale est le monomère formé au cours de la première réaction (R1), le radical $(\dot{C}C = CClC) - P$.

Les autres hypothèses pour ce modèle sont : la masse de liquide baisse en mode continu tandis que les gaz se forment, le résidu solide (« char ») et les fractions inertes restent dans le mélange de réaction, les réactions sont supposées être élémentaires (les ordres de réactions égales aux molécularités des réactions) et les vitesses de réaction sont écrites par des expressions de type produits de puissances.

Les dépendances avec le temps des concentrations (fractions massiques) dans le mélange liquide sont données par les équations du bilan massique :

$$\frac{dw_j}{dt} = \frac{M_j}{\rho_{mel}} R_j, \quad \left(s^{-1}\right) \qquad j=1\ldots38 \tag{37}$$

Avec :

1. $w_j = \frac{m_j(t)}{m_{j0}}$ = fraction massique ($g_j .g_{melange}^{-1}$) ; m_j (t) = masse de l'espèce j au moment t (g) et m_{j0} = masse initiale de l'espèce j (g) ;
2. M_j = masse moléculaire de l'espèce j ($g.mol^{-1}$) ;
3. ρ_{mel} = densité du polychloroprène liquide = 1340 $g.mL^{-1}$,
4. $v_j = \sum_{i=1}^{191}\left(\upsilon_{ij} k_i\right)$ = vitesse volumique de réaction ($mol .L^{-1} .s^{-1}$) de chaque espèce j = 1…38 du système à i =1…191 réactions ; υ_{ij}= matrice stœchiométrique du système de réaction

5. $k_i = A_i T^{b_i} e^{-\frac{E_i}{R_g T}} w_j^{n_i}$ = constante de vitesse de réaction i, (mol .L^{-1} .s^{-1}) ; A_i = facteur pré exponentiel (s^{-1}), E_i = énergie d'activation de la réaction i (J.mol^{-1}) ; n_i = ordre de la réaction i ; b_i= coefficient de température
6. $T = T_0 + \beta t$ = température (^oC) ; β = vitesse de chauffage (K.min^{-1}), t = temps (min).

Les valeurs du facteur pré exponentiel A_i, de l'énergie d'activation E_i et du coefficient b_i sont ceux données dans l'article de Faravelli {Faravelli, 2004}

Toutefois le modèle cinétique de Faravelli a été modifié. Les coefficients des 191 réactions du modèle proposé ont été recalculés afin d'obtenir des bilans atomiques cohérents pour chaque réaction. Ainsi nous avons identifié une espèce introuvable dans les équations de l'Annexe B que nous avons remplacé par une autre présente dans ces équations, mais absente dans la liste de l'Annexe A. C'est le cas de l'espèce $P-(\dot{C}_{10}H_8Cl)-P$ de l'Annexe A qui a été remplacée par l'espèce $P-(\dot{C}_8H_8Cl)-P$ trouvé dans l'Annexe B.

3.2.2.2. Résultats du modèle radicalaire pour le TG-ATD

L'organigramme du modèle est donné en Figure III.29. Les résultats des expériences réalisés dans le TG-ATD sont présentés dans les Figures III.30 à III.32. Nous observons dans ces figures que :

- Le modèle a ses limites : il ne prends pas en compte la première perte de masse expérimentale,
- Le modèle suit bien les masses expérimentales initiale et finale
- La vitesse de dégradation est presque identique à celle expérimentale pour la première étape du modèle et plus grande pour la deuxième

L'ensemble des résultats obtenus est regroupé dans le Tableau III.9 ci-dessous.

Tableau III.9. Résultats du modèle Faravelli pour la pyrolyse du polychloroprène en TG-ATD

Vitesse de chauffage (K.min^{-1})	Masse finale expérimentale (mg)	Masse finale simulée (mg)	Coefficient de correction du facteur pré exponentiel (modèle Faravelli)
10	1,92	1,92	0,2
20	1,74	2,13	0,23
30	1,17	2,02	0,2

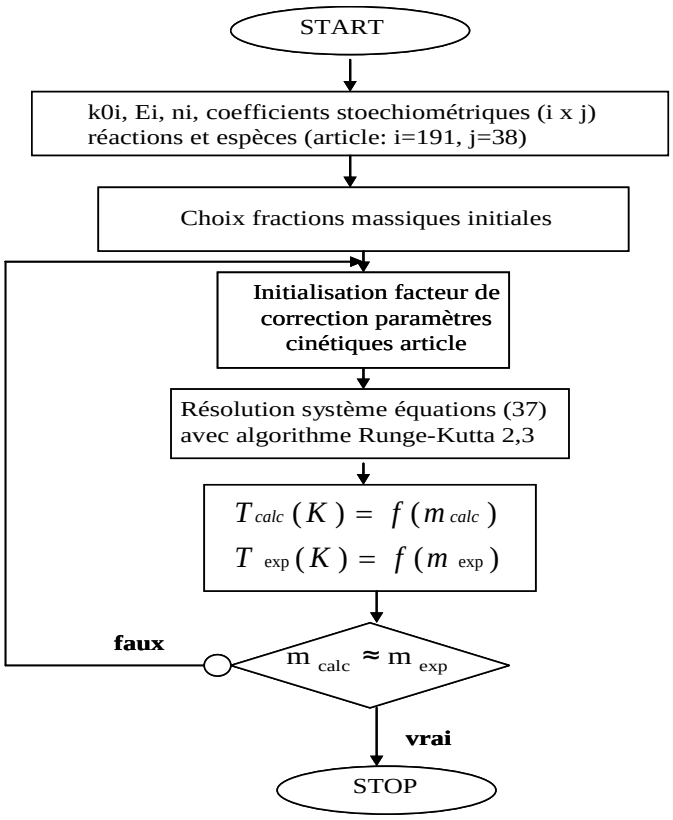


Figure III.29. Organigramme de programmation pour le modèle Faravelli

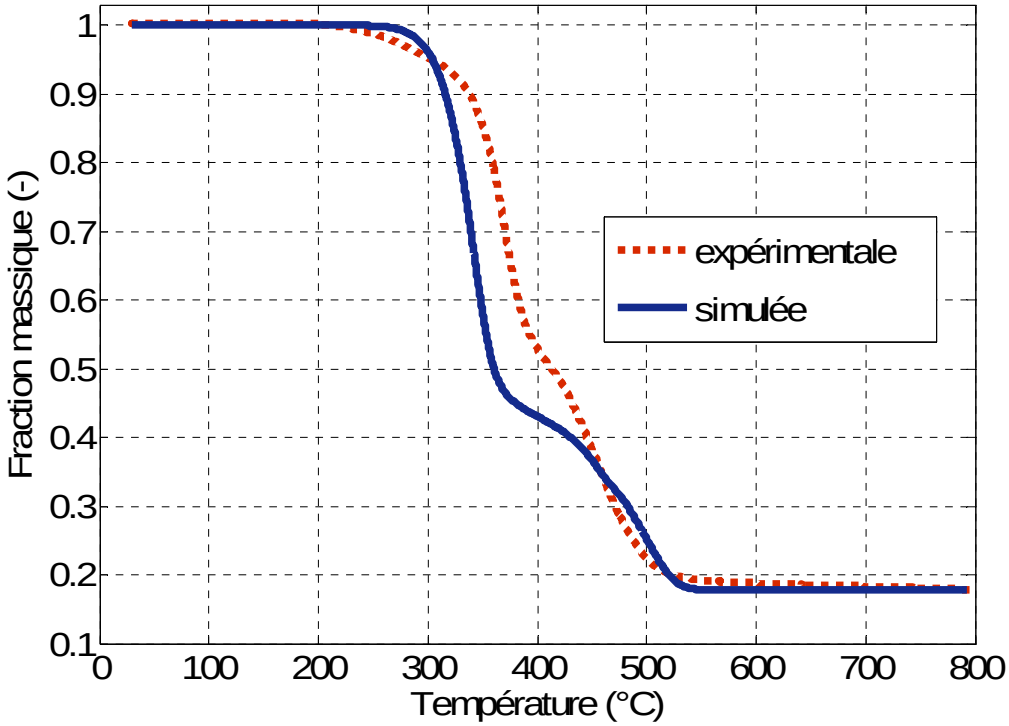


Figure III.30. Courbes simulées vs courbes expérimentales pour le modèle radicalaire (polychloroprène, TG-ATD, 10 K.min^{-1})

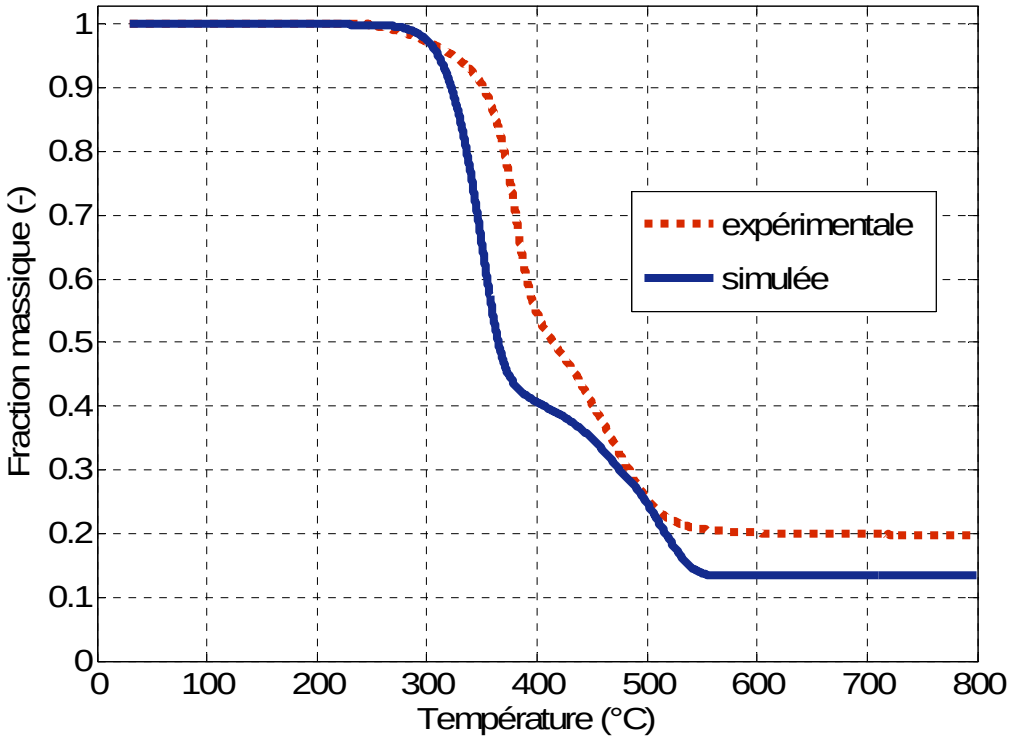


Figure III.31. Courbes simulées vs courbes expérimentales pour le modèle radicalaire (polychloroprène, TG-ATD, 20 K.min^{-1})

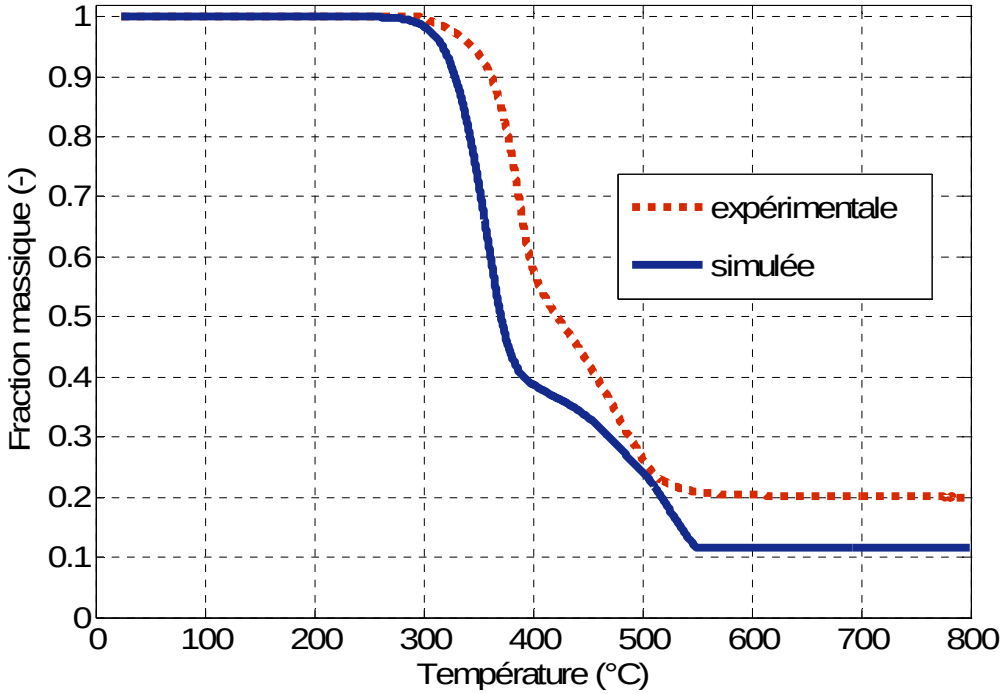


Figure III.32. Courbes simulées vs courbes expérimentales pour le modèle radicalaire (polychloroprène, TG-ATD, 30 K.min^{-1})

Ces figures montrent que la courbe expérimentale est doublée en température par rapport à la courbe simulée principalement pour la perte de masse B (la déhydrochloruration).

En comparaison des Figures II.20 à II.28 obtenues dans le cas du modèle de Font, nous devrons dire que ce modèle de Faravelli offre une moins bonne corrélation avec nos données expérimentales. Il est plus détaillé et plus précis en termes d'étapes élémentaires. Une explication possible est que le modèle ne prend pas en compte la dégradation des 5% inconnus de notre échantillon et par conséquent le « début » de la perte de masse est d'autant avancé en température. En effet, on peut contrôler sur les Figures III.30 à III.32 que les écarts entre la courbe expérimentale et la courbe simulée sont très faibles. Aussi comme pour le modèle à trois fractions, la vitesse de chauffage de 10 K.min^{-1} offre le meilleur résultat de corrélation entre les valeurs expérimentales et simulées. De plus, nos résultats sont obtenus après une modification du facteur pré exponentiel d'un facteur de correction de 0,2 par rapport au modèle original de Faravelli pour toutes les vitesses de chauffage. Nous pouvons raisonnablement penser que ceci est dû, comme pour le modèle empirique, aux conditions expérimentales et aux propriétés de l'échantillon initial qui sont différentes dans notre cas.

3.2.3. Comparaison entre les deux modèles cinétiques considérées

Le modèle à trois fractions (empirique) est un modèle très approprié pour la pyrolyse du polychloroprène car il reproduit bien les expériences réalisées à différentes vitesses de chauffage. Il offre une bonne représentation de la perte de masse et utilise des paramètres cinétiques qui sont indépendants de la vitesse de chauffage.

Le modèle radicalaire est aussi un bon modèle, lui aussi bien approprié, pour la formation du « char » et des gaz pendant le processus de pyrolyse du polychloroprène. Il donne une description plus détaillée de celui-ci et offre une meilleure explication sur les mécanismes élémentaires de la pyrolyse. En revanche, il ne tient pas compte, comme dans notre cas des 5% « inconnus », et de ce fait se trouve décalé en température pour l'étape de déhydrochloruration. Par contre, la vitesse de dégradation est bien conservée. En effet, les pertes durant cette étape (B) sont très similaires, voire identiques, elles se superposent bien.

Le premier modèle cinétique a l'avantage de la simplicité mais le désavantage de la trop grande généralité. Le deuxième offre des résultats qualitatifs meilleurs mais son désavantage majeur est sa grande complexité.

Un modèle cinétique optimal sera une combinaison de ces deux. Il reste à être établi car il n'a pas fait l'objet de notre étude.

Pour le cas des expériences à échelle pilote (four Aubry) un modèle approprié devra tenir compte des transferts thermique et massique dans l'échantillon du fait de la taille bien plus grande de ceux-ci. Pour les expériences en TG-ATD ces phénomènes peuvent être négligés vu les dimensions très petites des échantillons.

En conclusion, le modèle à trois fractions (empirique) ainsi que le modèle radicalaire, sont des modèles cinétiques appropriés pour la pyrolyse lente sous azote du polychloroprène à échelle laboratoire. Toutefois chacun d'entre-eux présente des désavantages. Ainsi le désavantage majeur pour le premier est sa trop grande généralité tandis que pour le deuxième sa grande complexité. Pour ces raisons, un modèle cinétique optimal pourrait être une « combinaison » de ces deux.

3.2.4. Cinétique model-free (approximation de Coats et Redfern)

Nous avons aussi souhaité traiter le cas de la cinétique model-free dans le cadre de ce travail de thèse. Aussi avons-nous décidé de confronter nos résultats expérimentaux à une étude cinétique approchée par la méthode dite « isoconversionnelle ». Notre choix se portera plus particulièrement sur celle connue sur le nom « d'approximation de Coats et Redfern ».

À partir des courbes de variation du taux de conversion avec la température sur les deux types d'appareils (Figure III.2 et III.12) seront déterminées pour la méthode isoconversionnelle tout d'abord les températures correspondantes à différentes conversions. Ensuite seront réalisées les représentations graphiques à partir desquelles il nous sera possible de calculer l'énergie d'activation à différents taux de conversions (équation 20) et finalement une loi de variation de celle-ci avec la température, le cas échéant, sera donnée.

3.2.4.1. Cinétique model-free pour expériences en TG-ATD

Le Tableau III.10 donne les valeurs lues sur la Figure III.2 des températures à différents taux de conversions et vitesses de chauffage utilisées.

Tableau III.10. Températures à différents taux de conversions de la pyrolyse du polychloroprène en TG-ATD

T_α (°C) / β (K.min^{-1})	$T_{0,1}$	$T_{0,2}$	$T_{0,3}$	$T_{0,4}$	$T_{0,5}$	$T_{0,6}$	$T_{0,7}$	$T_{0,8}$	$T_{0,9}$
10	331	354	365	374	385	412	440	462	486
20	344	365	375	383	391	408	439	465	491
30	357	373	382	389	397	415	445	471	495

La représentation graphique de l'équation suivante (Chapitre 1.2.4) :

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_{\alpha,\beta}^2}\right) = const - \frac{E_\alpha}{RT_{\alpha,\beta}} \qquad (38)$$

donne la valeur de l'énergie d'activation qui est la pente de ces courbes obtenues à différents taux de conversions α pour trois vitesses de chauffage (10, 20 et 30 K.min^{-1}) (Figure III.33 et Tableau III.11).

Tableau III.11. Énergies d'activation à différents taux de conversions de la pyrolyse du polychloroprène en TG-ATD

α (-)	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
E (kJ.mol^{-1})	123,7	185,2	214,9	251,0	324,9	163,9	483,8	508,4	582,5

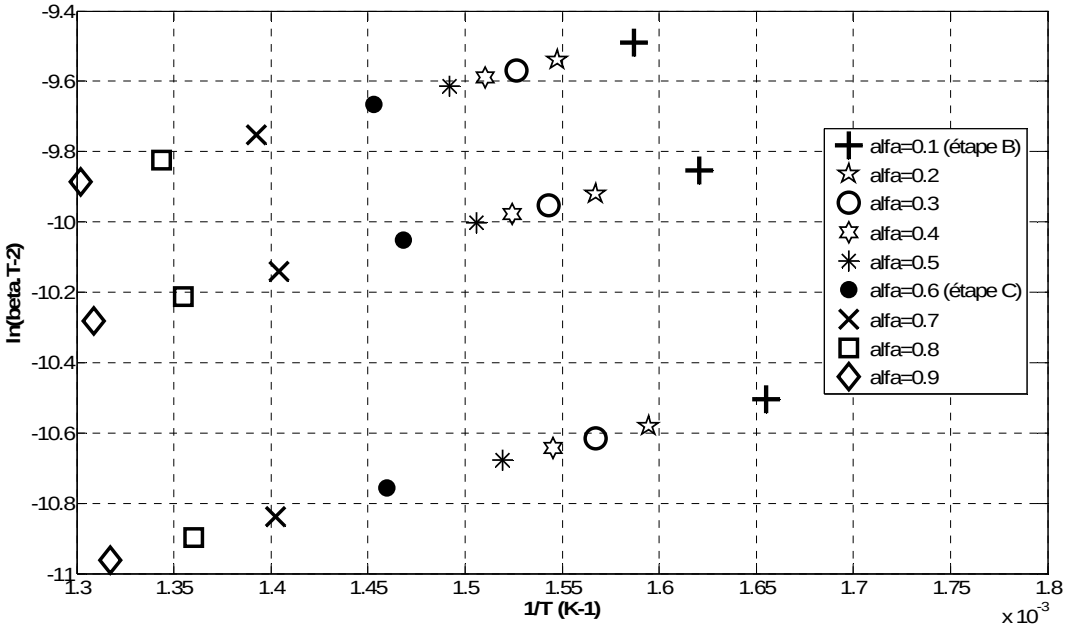


Figure III.33. Méthode isoconversionnelle pour la pyrolyse du polychloroprène en TG-ATD

La représentation graphique des valeurs du Tableau III.11 nous a permis la détermination des lois de variation linéaires de l'énergie d'activation avec le taux de conversion pour les intervalles des taux de conversions de 0,1 à 0,5 et de 0,7 à 0,9 (Figure III.34) :

$$E(\alpha) = 470\alpha + 79, \quad \alpha = 0{,}1...0{,}5 \tag{39}$$

$$E(\alpha) = 490\alpha + 130, \quad \alpha = 0{,}7...0{,}9 \tag{40}$$

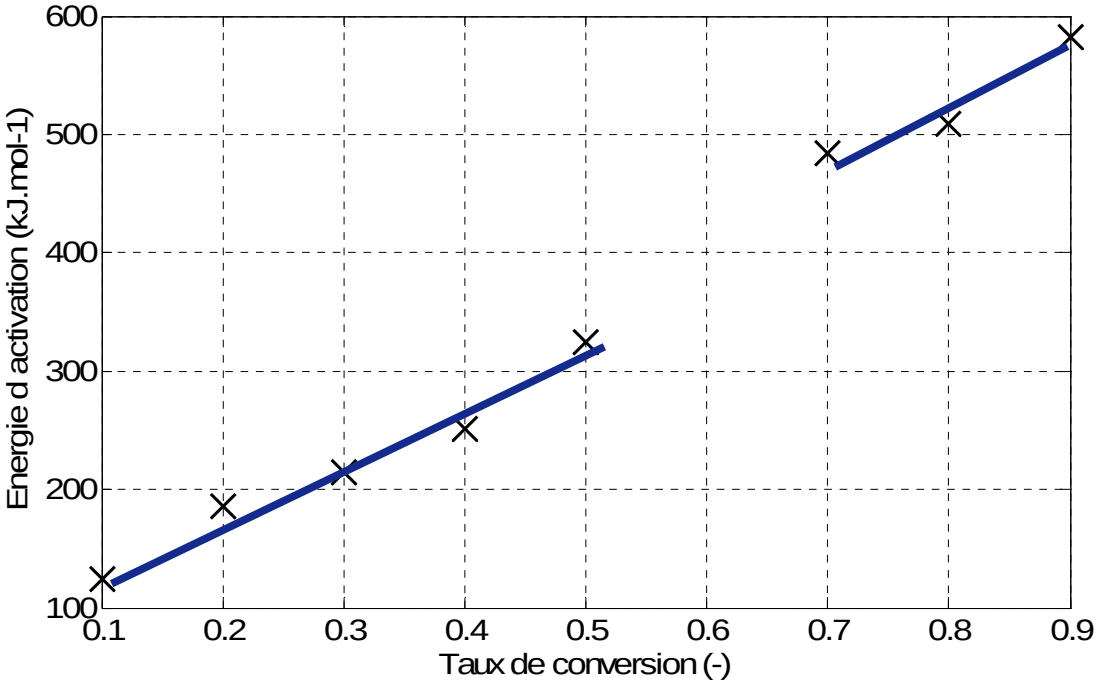


Figure III.34. Variation de l'énergie d'activation avec le taux de conversion (pyrolyse polychloroprène, TG-ATD, approximation de Coats et Redfern)

Dans la Figure III.34 et le Tableau III.11 on peut voir que cette dépendance linéaire est légerement différente pour les taux de conversions de 0,1 à 0,5 et de 0,7 à 0,9 donc différenciée suivant les étapes B et C de a dégradation thermique du composé. Nous pouvons penser que le mécansime réactionnel change très peu entre ces deux étapes. Cela paraîtra justifié car l'étape B est la déhydrochloruration et l'étape C est la pyrolyse, les deux se passant par des ruptures des chaînes polymériques.

3.2.4.2. Cinétique model-free pour expériences en four Aubry

Le Tableau III.12 donne les valeurs lues sur la Figure III.12 des températures à différents taux de conversions et vitesses de chauffage utilisées.

Tableau III.12. Températures à différents taux de conversions de la pyrolyse du polychloroprène en four Aubry

T_α (°C) / β (K.min^{-1})	$T_{0,1}$	$T_{0,2}$	$T_{0,3}$	$T_{0,4}$	$T_{0,5}$	$T_{0,6}$	$T_{0,7}$	$T_{0,8}$	$T_{0,9}$
5	350	354	357	360	363	428	506	568	686
10	360	367	373	383	380	390	486	562	679
15	364	375	380	388	394	409	486	574	699

La représentation graphique de la même équation (20) donne la valeur de l'énergie d'activation qui est la pente de ces courbes obtenues à différents taux de conversions α pour trois vitesses de chauffage (10, 20 et 30 K.min^{-1}) (Figure III.35 et Tableau III.13).

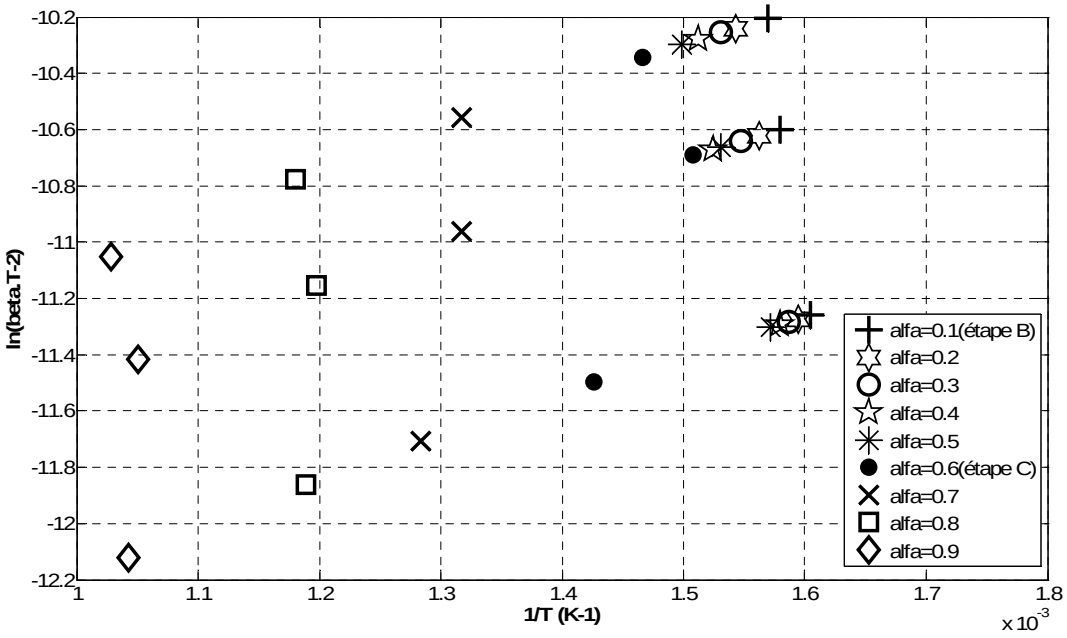


Figure III.35. Méthode isoconversionnelle pour la pyrolyse du polychloroprène en four Aubry

Tableau III.13. Énergies d'activation à différents taux de conversions de la pyrolyse du polychloroprène en four Aubry

α (-)	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
E (kJ.mol^{-1})	242,3	166,3	149,8	115,5	114,9	-80,4	-233,0	182,7	200,7

La représentation graphique des valeurs du Tableau III.13 nous a permis la détermination des lois de variation linéaires de l'énergie d'activation avec le taux de conversion pour les intervalles des taux de conversions 0,1 à 0,5 (Figure III.36) :

$$E(\alpha) = -310\alpha + 250, \quad \alpha = 0{,}1...0{,}5 \tag{41}$$

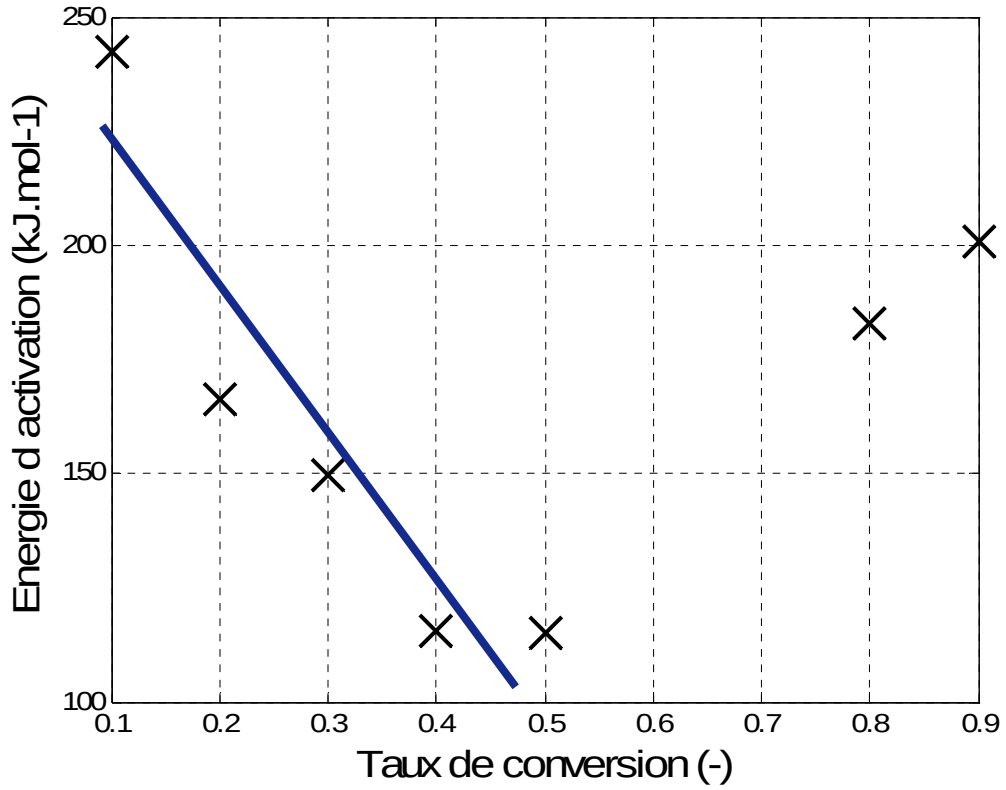


Figure III.36. Variation de l'énergie d'activation avec le taux de conversion (pyrolyse polychloroprène, four Aubry)

Dans la Figure III.36 et le Tableau III.13 on peut voir qu'après le taux de conversion de 0,6 le mécanisme réactionnel change brusquement jusqu'au final. La valeur de 0,6 du taux de conversion où se passe la rupture de pente correspond au début de la dernière étape (étape C), de pyrolyse du polychloroprène. Pour ce cas des expériences en four Aubry le changement du mécanisme est plus visible.

En conclusion, la méthode model-free de Coats et Redfern est une méthode relativement simple qui offre une indication de manière aisée sur le changement du mécanisme réactionnel au cours du processus de pyrolyse. Ce changement s'observe par une rupture de pente relative en fonction du taux de conversion. Dans notre cas cette rupture se constate pour un taux égal ou supérieur à 0,6 sur les résultats obtenus dans les deux installations.

3.3. Conclusions

Les principaux objectifs de cette partie sont :

1. l'étude expérimentale de la pyrolyse lente sous azote du polychloroprène dans les deux installations mentionnées auparavant

2. l'identification de l'étape de déhydrochloruration par la méthode EGA pour le TG-ATD

3. la simulation du processus par le fittage de deux modèles cinétiques pris de littérature et différenciés par leur degré de complexité

4. l'application d'une méthode isoconversionnelle pour l'identification d'un changement de mécanisme pendant le processus.

Les résultats obtenus sont :

1. Les courbes pour la pyrolyse lente du polychloroprène ont des allures qui sont en bonne concordance avec la littérature. La quantité du « char » obtenue correspond aussi à celle mentionnée dans la littérature, respectivement de 20% de la masse initiale. Les différences de comportement observées entre le four Aubry et le TG-ATD peuvent être expliquées par : le changement de l'échelle de travail, la mauvaise étanchéité du four Aubry. En effet l'échantillon est sous forme de poudre pour le TG-ATD, et sous forme de morceaux de « chips » (forme initiale de la matière première) pour le four Aubry. Enfin, les quantités ont été dans un rapport de 1 : 1000 entre le TG-ATD et le four Aubry. Ces explications restent vraies pour toutes les expériences realisées en parallèle en TG-ATD et en four Aubry.
2. Nous avons fait deux hypothèses pour l'étape de de déhydrochloruration. La première a suivi la littérature et a considérée que 90% des atomes de chlore sont perdus, ce qui correspond à une fraction de perte de masse de 38%. La deuxième a été que tous les atomes de chlore sont perdus, correspondant à une fraction de perte de masse de 41%. Nos résultats expérimentaux ont montrés des pertes supérieures à ces deux hypothèses. Les résultats des spectres infrarouges enregistrés ont montré une perte de 30% jusqu'à la température maximale de dégagement du HCl qui a été de 440 °C. Celle-ci correspondait en TG-ATD au début d'une étape suivante à celle de déhydrochloruration sur les courbes TG. L'aire sous la courbe de la variation de l'absorbance avec la température jusqu'à la température finale de dégagement du HCl est de 98% de celle totale. En effet à cette vitesse de chauffage, les étapes de dégradation se chevauchent et la fin de l'étape de déhydrochloruration n'est pas encore finie pour 100% de polymère, que déjà se décompose l'intermédiaire polyène obtenu dans la première étape. En d'autres termes, ces résultats confirment bien l'hypothèse d'un mécanisme ou la déhydrochloruration intervient dans la première étape.
3. Le premier modèle cinétique testé (modèle de Font) a pris en compte trois fractions organiques se décomposant simultanément et une fraction inerte. En parallèle, nous avons aussi voulu vérifier ce qu'il en devenait dans les cas où soit une, soit deux fractions étaient envisagées. Pour chaque fraction, trois paramètres cinétiques sont calculés : le facterur pré exponentiel, l'énergie d'activation et l'ordre de réaction. Les résultats obtenus

pour le modèle à neuf paramètres cinétiques, c'est-à-dire à trois fractions se décomposant simultanément, est en très bonne concordance avec nos données expérimentales, tandis que ceux à 3 et 6 paramètres le sont moins, ce qui, à fortiori, peut paraître normal et attendu. Le deuxième modèle, plus détaillé, considère que la décomposition thermique du polychloroprène se déroule en 191 réactions élémentaires qui impliquent 38 espèces (molécules et radicaux). Ce modèle de Faravelli offre une moins bonne corrélation avec nos données expérimentales même s'il est plus détaillé et plus précis en termes d'étapes élémentaires. Une explication possible est que le modèle ne prend pas en compte la dégradation des 5% inconnus de notre échantillon et par conséquent le « début » de la perte de masse est d'autant avancé en température. De même que pour le modèle à trois fractions, la vitesse de chauffage de 10 $K.min^{-1}$ offre le meilleur résultat de corrélation entre les valeurs expérimentales et simulées. Toutefois chacun de ces modèles présente des désavantages. Ainsi pour le premier son désavantage majeur est sa trop grande généralité, pour le deuxième sa grande complexité. Pour ces raisons, un modèle cinétique optimal pourrait être une « combinaison » de ces deux.

4. Comme méthode isoconversionnelle, a été utilisée l'appoximation de Coats et Redfern qui est une méthode graphique pour le calcul de la variation de l'énergie d'activation (E) avec le taux de conversion (α). À partir des résultats expérimentaux obtenus dans les deux installations, nous avons observé un mécanisme presque unitaire pendant les étapes de déhydrochloruration et pyrolyse proprement-dite du polychloroprène dans le TG-ATD. Le taux de conversion de 0,5 indique la fin de la première étape et le passage vers la deuxième. Pour le cas du four Aubry nous avons observé un changement plus important de mécanisme toujours à partir d'un taux de conversion de 0,5. Celui-ci correspond aussi au début de l'étape C de la dégradation thermique.

Par la suite de cette étude, nous présenterons dans le chapitre suivant le cas de la pyrolyse lente sous azote et de la gazéification à la vapeur d'eau de la cellulose. Un choix de protocole de gazéification sera fait. Pour la pyrolyse un modèle cinétique de littérature sera fitté à nos données expérmentales. Là aussi, une analyse isoconversionnelle sera faite pour les expériences en four Aubry. Pour la gazéification, un modèle mathématique, fondé lui aussi sur un exemple de la littérature, sera proposé et adapté pour réjoindre au mieux à la réalisation de nos conditions expérimentales.

IV. Étude et modélisation de la décomposition thermique de la cellulose :

- *pyrolyse lente sous azote (TG-ATD et four Aubry)*

- *gazéification à la vapeur d'eau (four Aubry modifié)*

Préambule

Le composé le plus étudié en tant que principal constituant de la biomasse est la cellulose, présente jusqu'à 75% {Podisca, 2009} dans celle-ci. Elle représente jusqu'à environ 60% massique de la composition d'un bois {Trouy-Triboulot}. Ainsi toute étude cinétique sur le bois se ramène souvent sur la cellulose pure (Chapitre 2.2). Nous utiliserons, dans le cadre de notre étude, de la cellulose microcristalline (20 µm) de marque « Aldrich ».

La cellulose est souvent utilisée comme modèle que ce soit dans les études de la cinétique de la pyrolyse et de la gazéification du bois, de la biomasse ou d'un combustible solide en général. Pour cette raison il existe de très nombreuses données dans la littérature sur les résultats possibles lors d'une analyse thermique non isotherme {Green, 1997} de celle-ci. Il est ainsi bien connu que la dégradation thermique de la cellulose se déroule par une seule perte de masse importante avec obtention à la fin d'un résidu carboné (charbon de bois, « char »).

La pyrolyse lente est réalisée sous azote avec un mode de chauffage dynamique à plusieures vitesses de chauffage (5,10 et 15 $K.min^{-1}$ en four Aubry et 10 $K.min^{-1}$ en TG-ATD) et 1000 °C température finale. Les différents paramètres qui influencent sur le processus sont : la forme de l'échantillon (poudre, pastille ou morceau de pastille), sa masse (30 mg ou 10 g) et la température finale de la pyrolyse (400, 600, 800 ou 1000 °C). Les valeurs expérimentales obtenues ont servies de donnés d'entrées pour la simulation d'un modèle cinétique.

Les expériences de gazéification à la vapeur d'eau ont été réalisées dans le TG-ATD modifié (avec un appareil générateur des vapeurs d'eau en complément) et aussi dans le four Aubry modifié (cloche en alumine + coffrage métallique + générateur des vapeurs d'eau). Avant toute chose, nous avons vérifié et mesuré le défaut d'oxygène dans notre installation, l'oxygène étant indésirable pour ce processus.

Pour la modélisation des schémas cinétiques de dégradation de la cellulose, comme déjà fait pour le cas du polychloroprène, nous avons procédé suivant les grandes principes de la cinétique en phase solide et cinétique model-free présentés dans les Chapitres 1.2.1 et 1.2.3.

Notre objectif principal pour la gazéification à la vapeur d'eau est l'obtention d'un gaz de synthèse utilisable dans le procédé Fischer-Tropsch (obtention des biocarburants à partir d'un gaz ayant le rapport H_2 : CO [molaire] compris entre 1,6-2,3 : 1) :

$$xCO + 2xH_2 \xleftarrow{catalyseur:Fe,Co,Ru} -(CH_2)_x- + xH_2O \qquad (R)$$

Pour cela, nous chercherons à :

- déterminer la composition chimique du syngaz obtenu,
- étudier l'influence du pourcentage de la pression partielle de la vapeur d'eau (humidité relative de l'agent réactif, soit le mélange vapeurs azote) sur les taux des principaux gaz permanents émis (H_2, CO, CO_2, CH_4).

4.1. Résultats expérimentaux pour la pyrolyse lente sous azote

Les expériences de dégradation thermique de la cellulose ont suivi les conditions présentées dans le Tableau IV.1 pour la pyrolyse lente sous azote.

Tableau IV.1.Conditions expérimentales pour la pyrolyse de la cellulose

Paramètre expérimental	TG-ATD	Four Aubry
Masse initiale d'échantillon	~30 (mg) ~300 (mg, TG seule)	10 (g)
Forme de l'échantillon	pa, mpa	p
Intervalle de température (^{o}C)	25-1000	25-1000
Débit d'azote	50 (mL.min^{-1})	10 (L.min^{-1})
Vitesse de chauffage (K.min^{-1})	10	5, 10, 15
Autres températures finales (°C)	600, 800, 1000, 1200	-
Masses initiales TG seule (mg) Essai 1 Essai 2 Essai 3	 300 235 280	-

Les courbes ont été enregistrées dans le four Aubry avec des vitesses de chauffage de 5, 10 et 15 K.min^{-1} de l'ambiante à 1000 °C. Pour le TG-ATD une seule vitesse de chauffage a été utilisée (10 K.min^{-1}) de l'ambiante à 600, 800, 1000 et 1200 °C.

Les courbes d'analyse thermique obtenues pour la pyrolyse de la cellulose en atmosphère d'azote dans le TG-ATD ne permettent de mettre en évidence qu'une seule étape de dégradation se présentant par une seule perte de masse en fonction du temps. Cette réaction de pyrolyse se déroule entre 200 ˚C et 550 ˚C. Néanmoins, puisque la cellulose est très hygroscopique, lorsqu'elle n'est pas totalement anhydre, elle présente ainsi une perte d'eau vers 60 ˚C.

4.1.1. Résultats expérimentaux en TG-ATD

4.1.1.1. Analyse des courbes

On rappelle que les résultats en TG-ATD ou TG seule sont obtenus avec les paramètres expérimentaux suivants : échantillon sous forme de morceau de pastilles (forme irrégulière) et pastille (Ø x H = 13 x 2 mm), débit des gaz de 50 mL.min^{-1}, une vitesse de chauffage de 10 K.min^{-1}, technique EGA avec couplage IRTF pour des expériences à 30 K.min^{-1}, palier d'une heure à la température maximale (1400 ˚C en mode TG-ATD et 600, 800, 1000, 1200 ˚C en mode TG seule), creusets en Platine de capacités de 0,1 mL (mode TG-ATD) et 1,5 mL (mode TG seule), température mesurée tout près de l'échantillon pour le mode TG-ATD (en dessous du creuset à échantillon) et en bas du four pour le mode TG seule.

Nous rappelons que la température mesurée est identifiable à celle de l'échantillon, comme montré au Chapitre 2.3.1.

La Figure IV.1 donne les courbes TG et DTG pour le cas des échantillons sous forme de pastille (mode TG seule), nos essais étant réalisés jusqu'à une température maximale de 1400 °C. Les informations lues sur ces courbes sont regroupées dans les Tableaux IV.2 et IV.3 ci-dessous. La Figure IV.2 donne les courbes TG, DTG et DTA pour le cas des échantillons sous forme de morceaux de pastille et pour plusieurs températures finales (600, 800, 1000 et 1200 °C). Pour des raisons d'échelles, et de lisibilité des figures, nous ne représentons ici que les allures des courbes

jusqu'à 800 et respectivement 600°C. L'allure même des courbes nous autorise cela, la perte de masse étant particulièrement négligeable à partir de ces températures. Les informations lues sur ces courbes sont regroupées dans les Tableaux IV.4 et IV.5 ci-dessous. À l'échelle laboratoire (TG-ATD) la fraction de la perte de masse pendant la pyrolyse est d'environ 75-80 %. La stabilisation des courbes est lente et se produit vers 600 °C.

Tableau IV.2. Températures et fractions de pertes de masse de la pyrolyse de la cellulose en TG-ATD (mode TG seule, pa) à 10 K.min^{-1}

Numéro expérience et masse (mg)	w_t A+B (-)	Étape A				Étape B			
		T_{in}^A (°C)	T_{max}^A (°C)	T_{fin}^A (°C)	w^A (-)	T_{in}^B (°C)	T_{max}^B (°C)	T_{fin}^B (°C)	w^B (-)
1 (300)	0,75	80	**172**	244	0,04	288	**394**	620	0,71
2 (235)	0,77	80	**142**	206	0,02	218	**346**	620	0,75
3 (280)	0,75	-	-	-	-	230	**342**	620	0,75

Tableau IV.3 Températures, valeurs de la DTG et DTA au maximum des pics de la pyrolyse de la cellulose en TG-ATD (mode TG seule, pa) à 10 K.min^{-1}

Numéro expérience et masse (mg)	Étape A			Étape B		
	T_{max}^A (°C)	DTG^A (mg.min^{-1})	DTA^A (µV)	T_{max}^B (°C)	DTG^B (mg.min^{-1})	DTA^B (µV)
1 (300)	**172**	-1,3	-	**394**	-54,2	-
2 (235)	**142**	-0,2	-	**346**	-49,8	-
3 (280)	-	-	-	**342**	-64,2	-

Tableau IV.4. Températures et fractions de pertes de masse de la pyrolyse de la cellulose en TG-ATD (mpa)

Température finale expérience (°C)	w_t A+B (-)	Étape A				Étape B			
		T_{in}^A (°C)	T_{max}^A (°C)	T_{fin}^A (°C)	w^A (-)	T_{in}^B (°C)	T_{max}^B (°C)	T_{fin}^B (°C)	w^B (-)
600	0,81	64	**132**	193	0,03	256	**353**	548	0,78
800	0,80	64	**134**	193	0,04	256	**356**	587	0,76
1000	0,80	64	**142**	209	0,04	260	**352**	602	0,76
1200	0,79	64	**137**	193	0,03	256	**352**	587	0,76

Tableau IV.5.Températures, valeurs de la DTG et DTA au maximum des pics de la pyrolyse de la cellulose en TG-ATD (mpa)

Température finale expérience (°C)	Étape A			Étape B		
	T_{max}^A (°C)	DTG^A (mg.min^{-1})	DTA^A (µV)	T_{max}^B (°C)	DTG^B (mg.min^{-1})	DTA^B (µV)
600	**132**	-0,1	-12,2	**353**	-6,7	-343,1
800	**134**	-0,1	-15,2	**356**	-6,6	-342,7
1000	**142**	-0,2	-10,5	**352**	-8,6	-342,6
1200	**137**	-0,1	-8,1	**352**	-4,8	-345,6

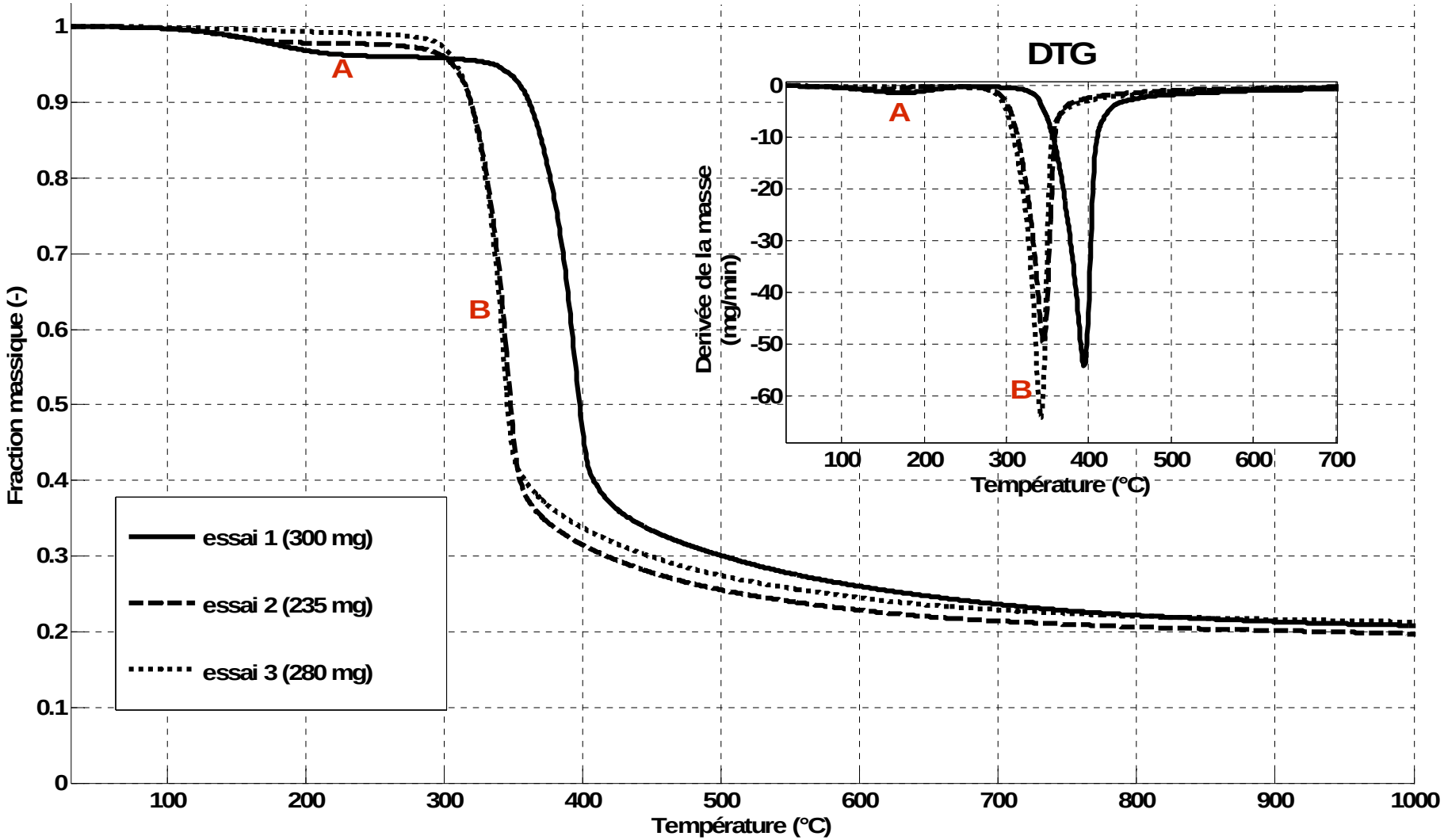


Figure IV.1. Courbes TG et DTG pour la pyrolyse de la cellulose à 10 K.min^{-1} en TG-ATD (mode TG seule, pa)

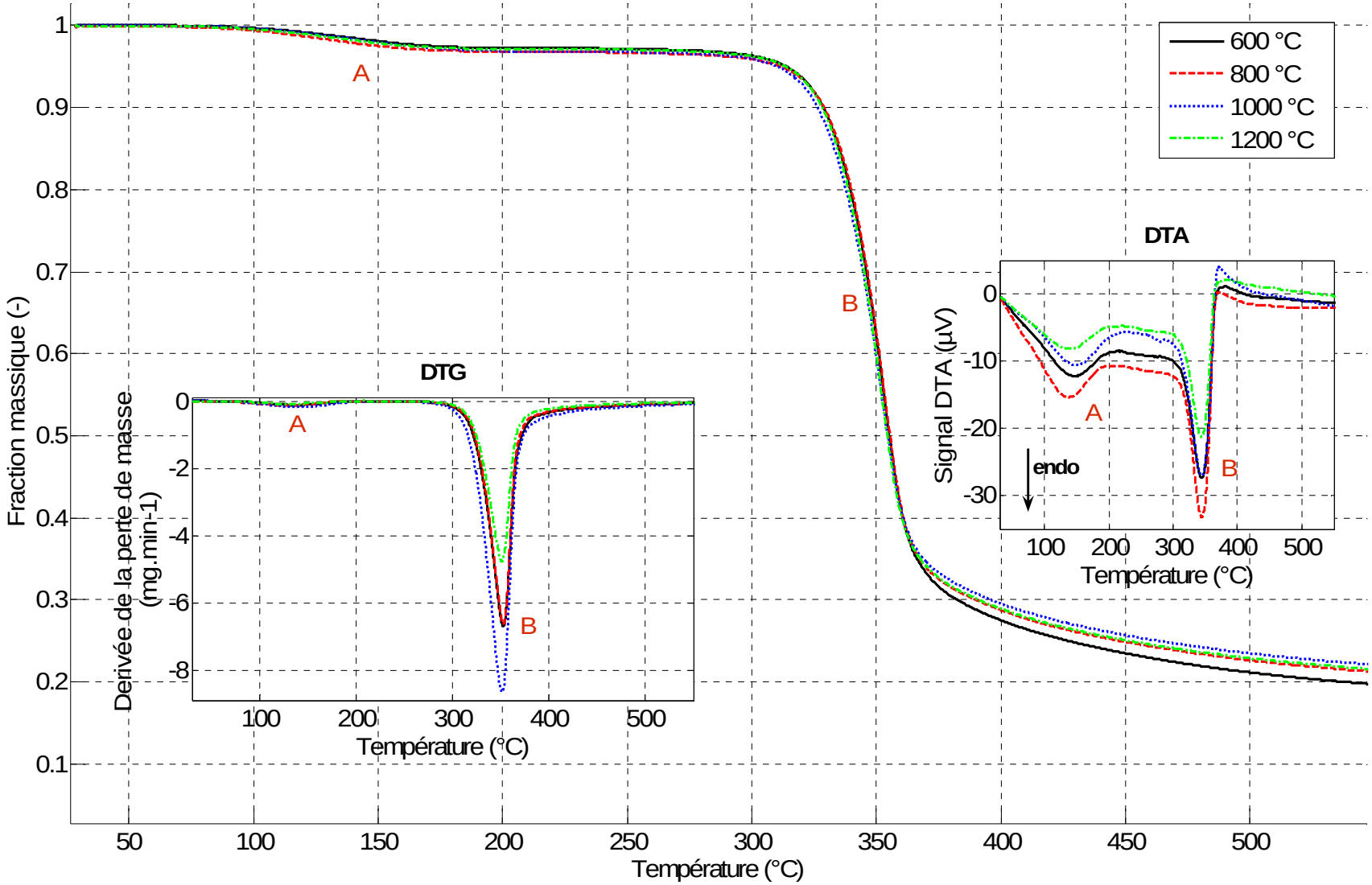


Figure IV.2. Courbes TG, DTG et ATD pour la pyrolyse de la cellulose à différentes températures finales et 10 K.min^{-1} en TG-ATD (mpa)

Nous observons que :

- L'augmentation de la masse de l'échantillon se traduit bien par l'augmentation des températures procédurales de début/fin de dégradation ainsi que de celles qui correspondent à la vitesse maximale de dégradation ; même effet pour le changement de la forme d'échantillon induisant une variation de la conductivité thermique de ce dernier,
- l'étape de déshydratation est inexistante pour l'échantillon préalablement séché (essai 3)
- pour les essais 1, 2 et 3 la perte de masse du plus grand échantillon est la moindre parmi toutes les pertes de masse de ces échantillons
- les expériences à différentes températures finales de pyrolyse donnent une insignifiante variation de la température de perte de masse maximale
- le processus endothermique (étape B, Figure IV.2) de pyrolyse est dû à la contraction des pastilles à cause des dépolymérisations et volatilisations des produits ; nous pouvons mentionner que Kifani-Sahban {Kifani-Sahban, 1997} constate une étape complémentaire exothermique qu'il explique par des ruptures et recombinaisons de structure interne conformément aux concepts de la mécanique de la rupture ; cette étape ne semble pas se manifester dans notre cas
- les températures finales de chaque étape sont légèrement augmentées dans la configuration TG seule (Tableaux IV.2 et IV.3). Une explication raisonnable pour ce comportement est la quantité et la forme différente de l'échantillon {Wendlandt, 1986} qui détermine un effet de transfert massique.

4.1.1.2. Interprétation des résultats

D'après Shafizadeh {Shafizadeh, 1982} la pyrolyse de la cellulose à basses températures (< 300 °C) implique la réduction de la masse moléculaire, la formation de l'eau, du CO_2 et du CO ainsi que la formation du charbon de bois. Par chauffage à des températures plus élevées (300-500°C) la molécule est dépolymérisée rapidement et produit des unités d'anhydroglucose qui réagissent ensuite avec formation des goudrons. À des températures encore plus élevées se produisent des réactions de fission, de déshydratation, de dismutation et de décarboxylation qui produisent un mélange de produits à faible masse moléculaire et des composés volatils.

Les Figures IV.3 et IV.4 ci-dessous donnent les taux de conversions pour les expériences de pyrolyse de la cellulose en TG-ATD. On voit bien qu'à la fin de l'étape A est atteint un taux de conversion très faible, d'environ 5 %, à la fin de l'étape B environ 95 % de conversion et au final un taux de 100 % pour toutes les vitesses de chauffage. Le Tableau IV.6 regroupe tous ces taux de conversions.

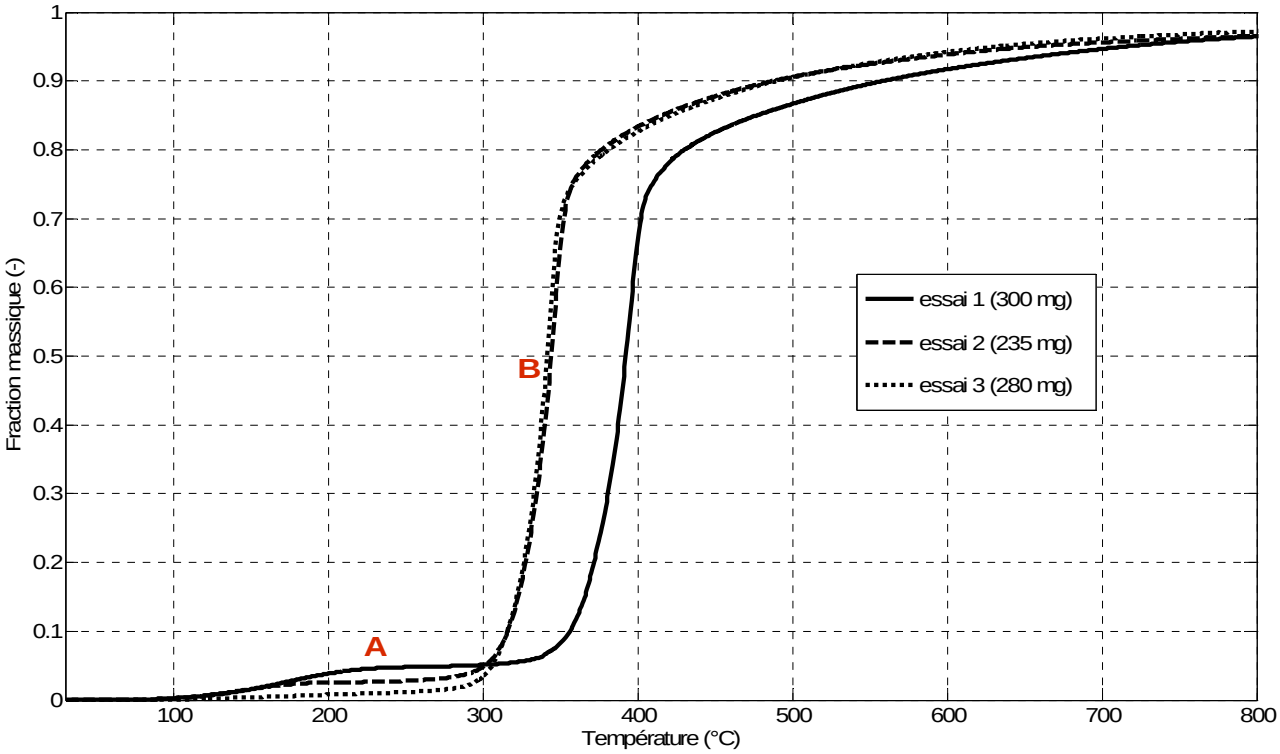


Figure IV.3. Taux de conversions pour la pyrolyse de la cellulose à 10 K.min^{-1} en TG-ATD *(mode TG seul, pa)*

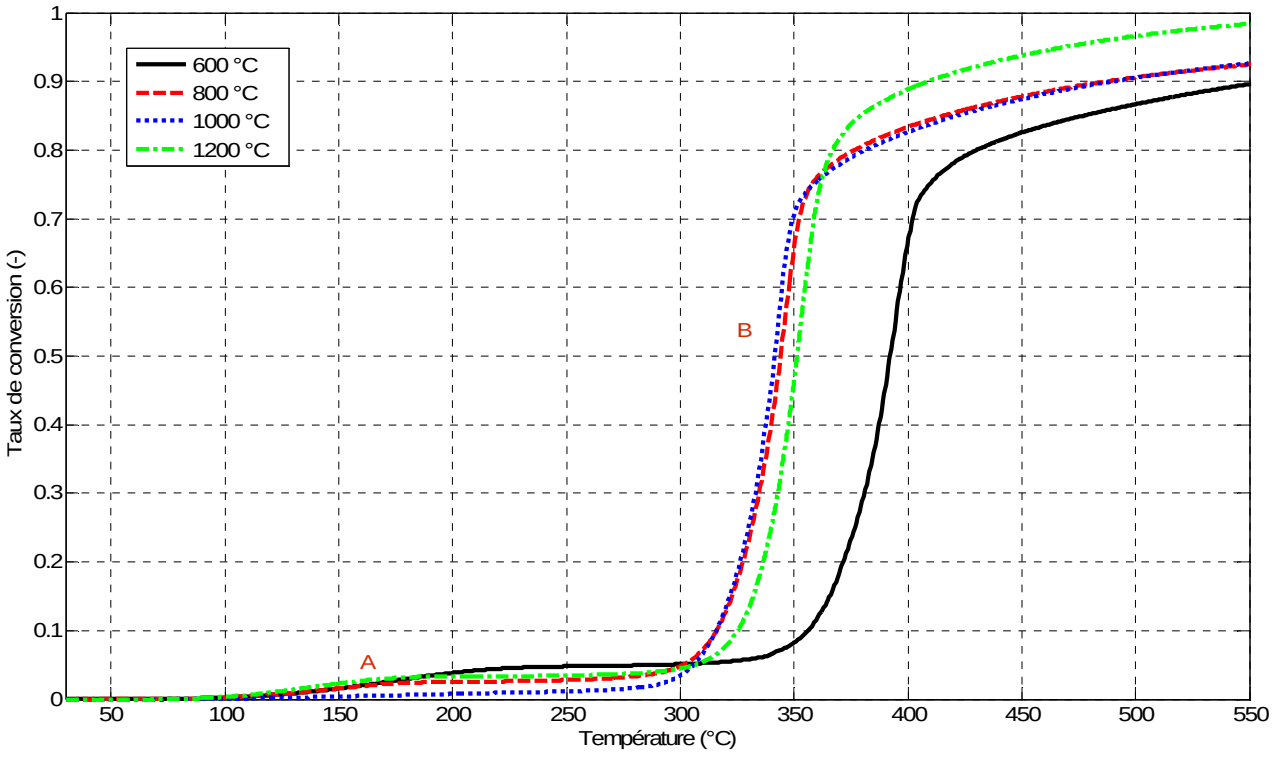


Figure IV.4. Taux de conversions pour la pyrolyse de la cellulose à différentes températures finales et 10 K.min^{-1} en TG-ATD (mpa)

Tableau IV.6. Températures et taux de conversions de la pyrolyse de la cellulose en TG-ATD

Expérience	Étape A		Étape B		T_{fin} (°C)	α^t (-)
	T_{fin}^A (°C)	α^A (-)	T_{fin}^B (°C)	α^B (-)		
TG seule (pa) 10 K.min^{-1}						
Essai 1 (300 mg)	244	0,05	620	0,92	1400	**1,0**
Essai 2 (235 mg)	206	0,03	620	0,94		
Essai 3 (280 mg)	-	-	620	0,95		
TG-ATD (mpa) 10 K.min^{-1} (T_{fin} °C)						
600	193	0,04	548	0,90	1400	**1,0**
800	193	0,03	587	0,94		
1000	209	0,007	602	0,94		
1200	193	0,03	587	0,99		

À partir des résultats de nos expériences, une vérification de la dégradation (Tableaux IV.7 et IV.8) par comparaison avec les taux d'humidité, de cendres et de matières volatiles du composé initial (Tableau II.2) a été possible.

Tableau IV.7. Comparaison pertes de masse vs analyse immédiate pour la pyrolyse de la cellulose pure en TG-ATD (mode TG seule, pa) à 10 K.min^{-1}

	Numéro expérience et masse (mg)		
	1 (300)	2 (235)	3 (280)
w^A (% massique base humide)	4,0	2,0	-
Humidité cellulose (% massique base humide)	4,3		
Écart type (%)	*6,9*	*53,4*	-
w^B (% massique base sèche)	71,0	75,0	
Matières volatiles cellulose (% massique base sèche décendrée)	96,7		
Écart type (%)	*26,6*	*22,4*	
Résidu (« char ») (% massique base sèche)	***26,0***	***23,0***	***26,0***
Taux cendres cellulose (% massique base sèche)	0,0		
Écart type (%)	*26,0*	*23,0*	*26,0*

Nous observons dans le Tableau IV.7 que :

- Une baisse de la masse d'échantillon produit une légère baisse de la perte de masse pendant l'étape A et une légère augmentation de la perte de masse pendant l'étape B,
- Pendant l'étape B (pyrolyse) l'échantillon ne perd pas la totalité des matières volatiles ce qui signifie que la pyrolyse n'a pas été totale
- Le résidu obtenu représente presque un tiers des gaz formés en masse.

Tableau IV.8. Comparaison pertes de masse vs analyse immédiate pour la pyrolyse de la cellulose pure en TG-ATD (mpa) à différentes températures finales et 10 K.min^{-1}

	Température finale expérience (°C)			
	600	**800**	**1000**	**1200**
w^A (% massique base humide)	3,0	4,0	4,0	3,0
Humidité cellulose (% mass base humide)	4,3			
Écart type (%)	*34,8*	*13,0*	*13,0*	*34,8*
w^B (% massique base sèche)	78,0	76,0	76,0	76,0
Matières volatiles cellulose (% massique base sèche décendrée)	96,7			
Écart type (%)	*19,3*	*21,4*	*21,4*	*21,4*
Résidu (« char ») (% massique base sèche)	***20,0***	***22,0***	***23,0***	***22,0***
Taux cendres cellulose (% massique base sèche)	0,0			
Écart type (%)	*20,0*	*22,0*	*23,0*	*22,0*
Littérature (« char ») {Blazek, 2005} (p) (% massique base sèche)	***17,0***			

Nous observons dans le Tableau IV.8 que :

- L'échantillon ne perd pas toute l'eau pendant l'étape A, ni toutes les matières volatiles pendant l'étape B,
- Les pertes sont légèrement plus grandes que dans le cas des expériences effectuées en mode TG seule
- Le résidu obtenu dans nos expériences est très rapproché à la littérature.

En conclusion, lors de la pyrolyse lente sous azote de la cellulose dans le TG-ATD nous avons observé deux pertes de masse, la première due à la déshydratation et la deuxième due à la pyrolyse proprement dite Pendant la première étape la cellulose perd presque toute l'eau contenue en tant qu'humidité. La pyrolyse n'est pas complète avec un écart type d'environ 21,4 % et respectivement 26,6 % pour le mode TG seule par rapport au taux des matières volatiles. À la fin de l'étape A est atteint un taux de conversion très faible, d'environ 5 %, à la fin de l'étape B environ 95 % de conversion et au final un taux de 100 % pour toutes les vitesses de chauffage.

4.1.2. Résultats expérimentaux en four Aubry

4.1.2.1. Analyse des courbes

Pour la pyrolyse lente sous azote de la cellulose en four Aubry l'allure est similaire à celle constatée en TG-ATD (Figure IV.5). Pour le cas de la pyrolyse en four Aubry il y a toujours une perte de masse totale due à une oxydation du résidu carboné causée par l'étanchéité imparfaite de notre installation. Les informations lues sur ces courbes sont regroupées dans le Tableau IV.9 ci-dessous.

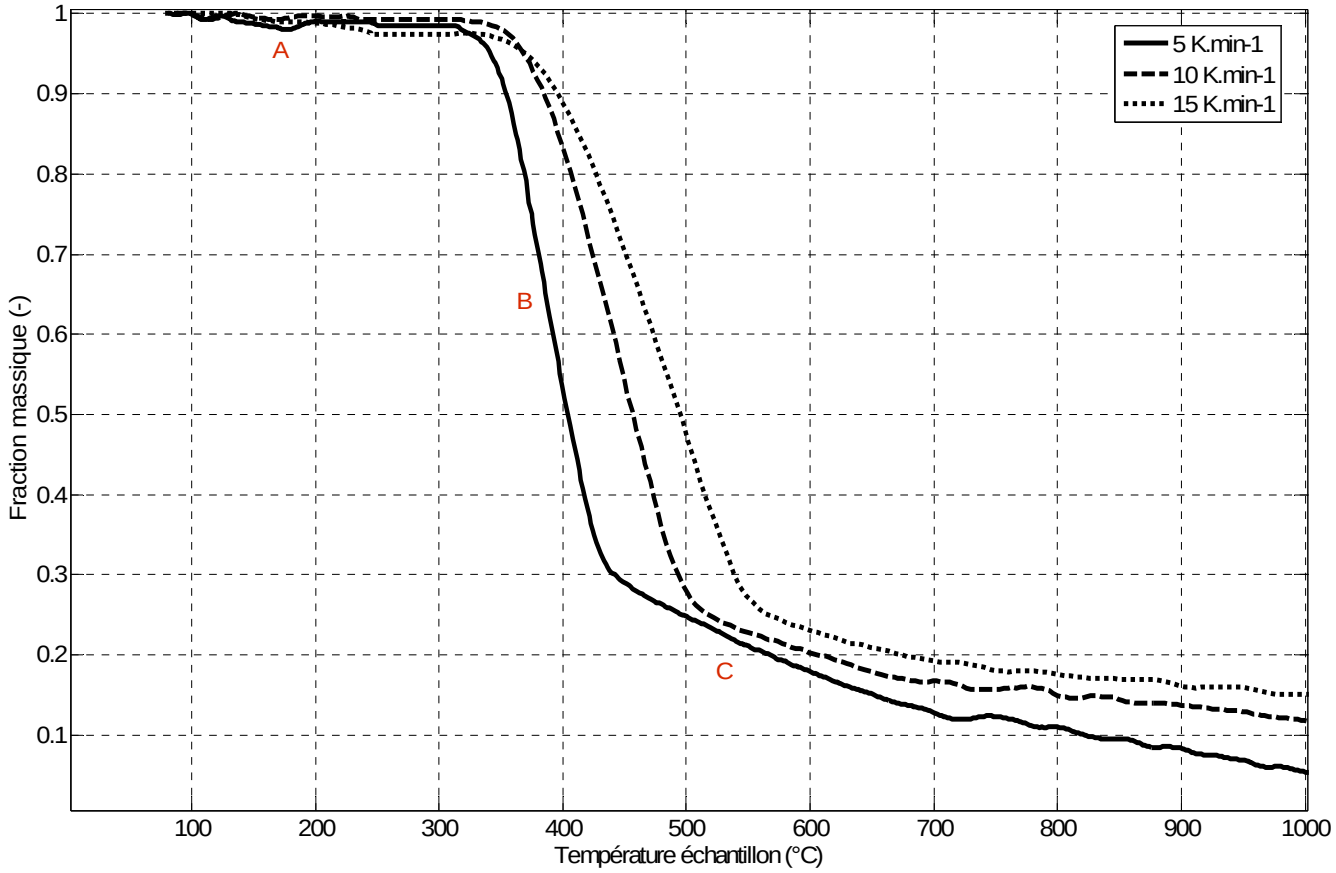


Figure IV.5. Courbes TG pour la pyrolyse de la cellulose dans le four Aubry (p)

Tableau IV.9.Températures et fractions des pertes de masse de la pyrolyse de la cellulose en four Aubry* (p)

Vitesse de chauffage ($K.min^{-1}$)	w_t A+B (-)	Étape A			Étape B		
		T_{in}^A (°C)	T_{fin}^A (°C)	w^A (-)	T_{in}^B (°C)	T_{fin}^B (°C)	w^B (-)
5	0,8	120	339	0,04	311	445	0,7
10	0,8	131	370	0,05	314	511	0,7
15	0,8	134	285	0,08	326	559	0,7

* une troisième perte de masse existe jusqu'à 85-100%

Nous observons dans cette figure que :

- La température du commencement de la pyrolyse de la cellulose Aldrich est déplacée vers des valeurs plus hautes pour des vitesses de chauffage plus élevées,

- La quantité du résidu formée augmente avec la vitesse de chauffage : elle est presque inexistante pour la vitesse de 5 K.min^{-1} et déjà presque de 2 g pour la vitesse de chauffage de 15 K.min^{-1} ; mais la quantité mesurée après le refroidissement du four a été toujours d'environ 0,1 g pour les trois vitesses de chauffage.

De même que pour le cas du polychloroprène, la répétitivité a été testée pour cet appareil et pour ce protocole. Celle-ci s'avère très satisfaisante à 10 et 15 K.min^{-1}, voire excellente à 5 K.min^{-1} (Figures de IV.6 à IV.8).

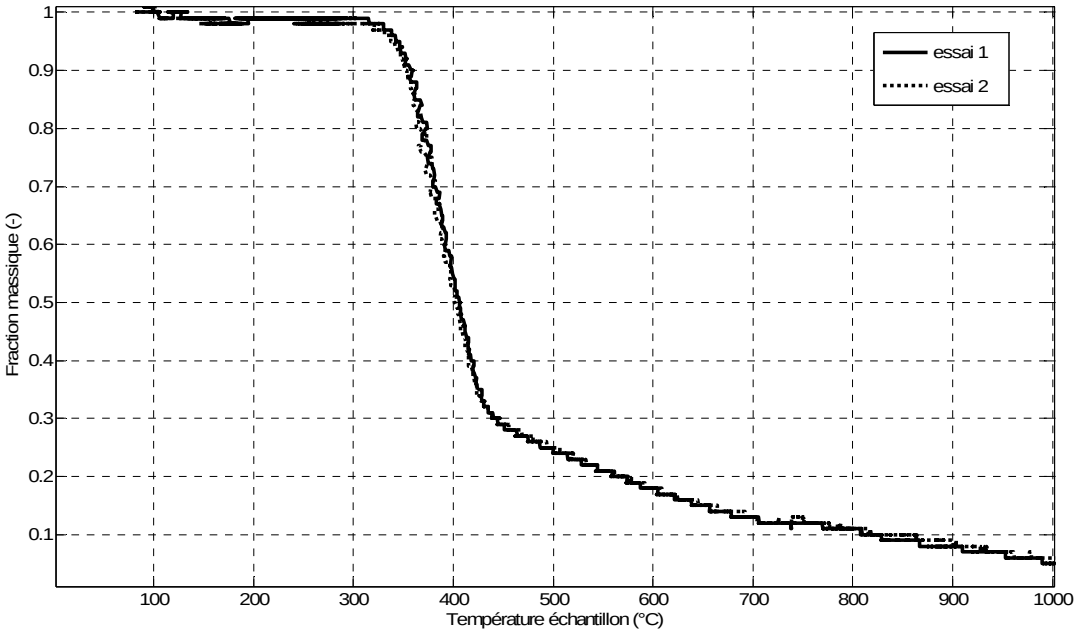


Figure IV.6. Pyrolyse de la cellulose dans le four Aubry à 5 K.min^{-1} (courbe TG, m=f(T))

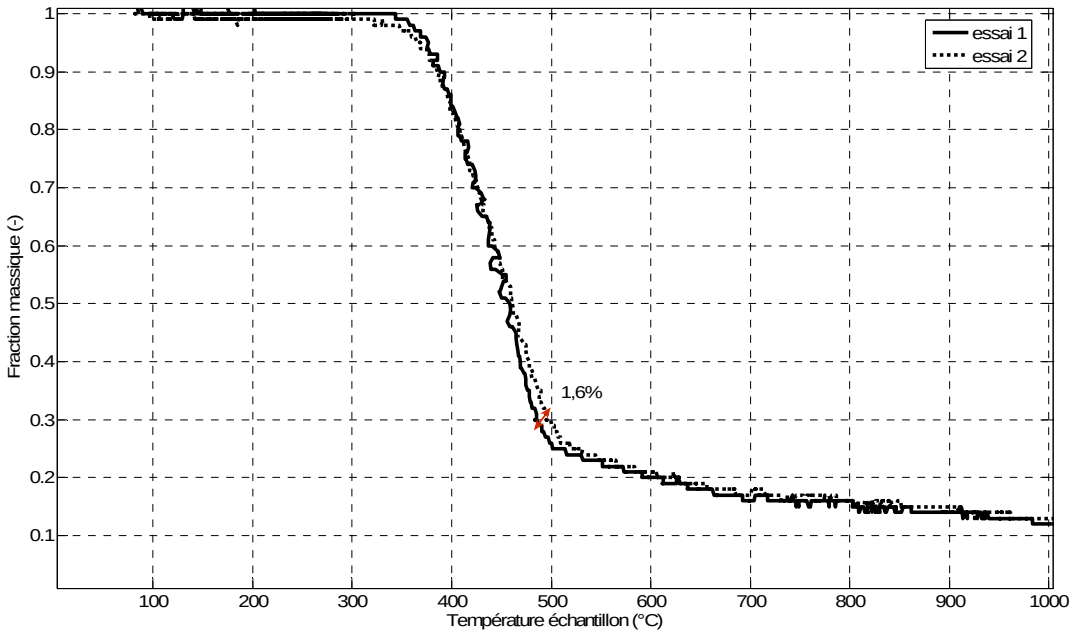


Figure IV.7. Pyrolyse de la cellulose dans le four Aubry à 10 K.min^{-1} (courbe TG, m=f(T))

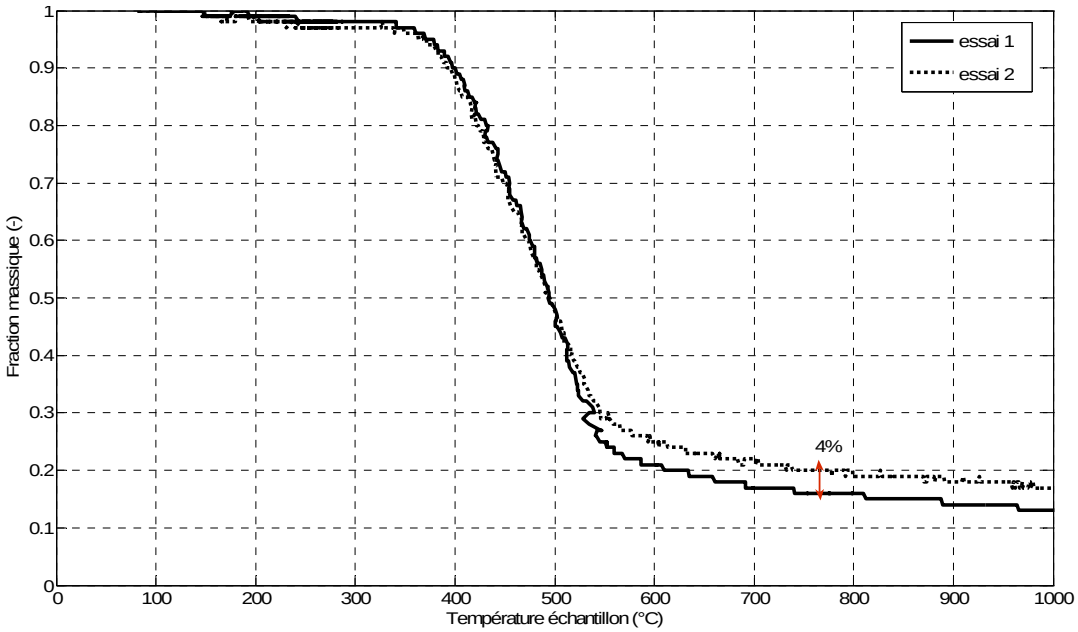


Figure IV.8. Pyrolyse de la cellulose dans le four Aubry à 15 K.min^{-1} (courbe TG, m=f(T))

Pour rappel, les résultats sont obtenus avec les paramètres expérimentaux suivants : échantillon sous forme de poudre (P), débit des gaz de 10 L.min^{-1}, plusieurs vitesses de chauffage (5, 10 et 15 K.min^{-1}), palier d'une heure à la température maximale (1000 ˚C), creusets en Alumine. Le thermocouple du four est à une distance de 8,5 cm au-dessus de la partie haute des creusets. Une série d'expériences, dans des conditions discutées en chapitre 2.3.1.1, sera spécifiquement réalisée de manière à déterminer la température réelle de l'échantillon.

Nous utiliserons ainsi la relation mathématique, comme présentée en chapitre 2.3.1, décrivant la variation de la température au sein de l'échantillon en fonction de celle du thermocouple du four (Equation 29).

Nous observons que :

- L'augmentation de la vitesse de chauffage produit un déplacement des températures de début/fin de chaque étape vers des valeurs plus élevées ainsi qu'une superposition d'enregistrement des étapes de perte de masse des courbes,
- Il y a une seule perte de masse principale qui correspond à la pyrolyse du produit (étape B)
- La répétitivité est bonne pour le four Aubry, environ 4% différence (Figures IV.6 à IV.8) comme déjà confirmé pour le cas de la pyrolyse du polychloroprène.

Une filtration des données expérimentales de perte de masse et de température, bien que non réellement nécessaire, a été faite pour cet appareil comme dans le cas de la pyrolyse du polychloroprène. Les résultats sont donnés en Annexe no 7, Figures 0.23 à 0.34.

4.1.2.2. Interprétation des résultats

Le matériau étudié étant le même que pour les expériences en TG-ATD, c'est-à-dire la cellulose microcristalline, nous obtenons une seule perte de masse principale lors de sa pyrolyse en four Aubry. Toutefois, comme vu avant (Chapitre 2.1.2), le four Aubry présente une étanchéité imparfaite, malgré nos modifications, qui fait qu'il y a une perte de masse

supplémentaire par rapport aux expériences en TG-ATD. Cette perte de masse correspond à la dégradation oxydative du résidu solide formé.

Comme vu dans la Figure IV.9 la perte de masse globale pour une pyrolyse de cellulose en four Aubry est d'environ 65% – pour des vitesses de chauffage élevés (10, 15 $K.min^{-1}$) et de 70% pour des vitesses de chauffage basses (5 $K.min^{-1}$).

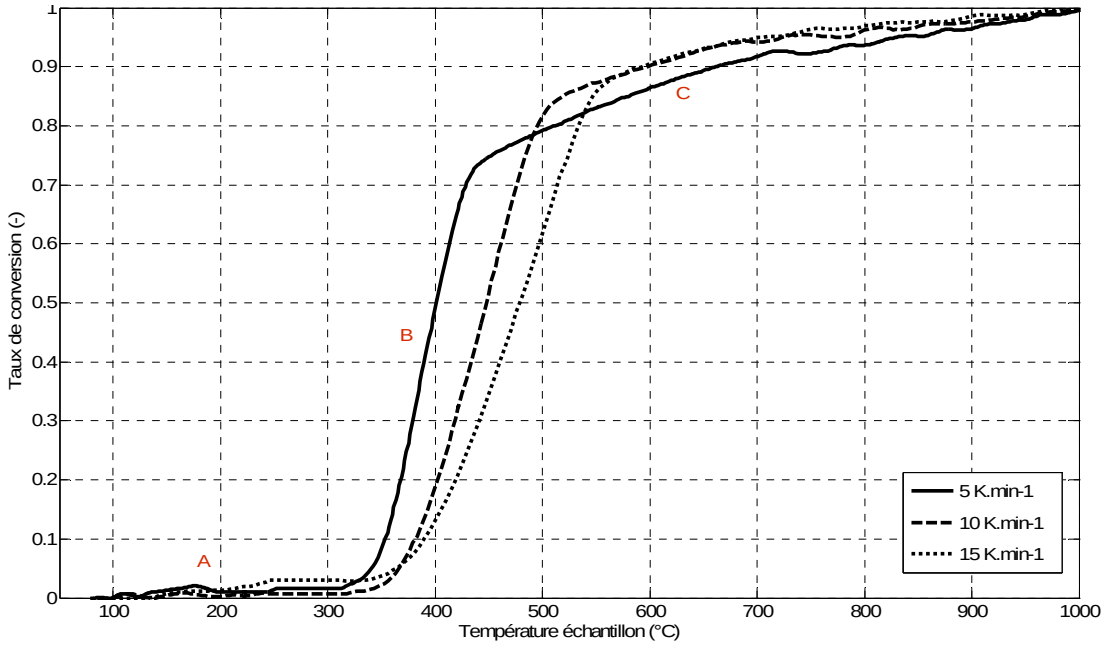


Figure IV.9. Taux de conversions pour la pyrolyse de la cellulose en four Aubry

La Figure IV.9 ci-dessus donne les taux de conversions pour les expériences de pyrolyse de la cellulose en four Aubry. On voit bien qu'à la fin de l'étape A est atteint un taux de conversion d'environ 6 %, à la fin de l'étape B un taux d'environ 72 % et après la dernière étape est atteint un taux de 100 % pour toutes les vitesses de chauffage. Le Tableau IV.10 ci-dessous résume l'ensemble des taux de conversions obtenues pour le processus de pyrolyse en four Aubry.

Tableau IV.10. Températures et taux de conversions de la pyrolyse de la cellulose en four Aubry

Vitesse de chauffage ($K.min^{-1}$)	Étape A		Étape B	
	T_{fin}^{A} (°C)	α^{A} (-)	T_{fin}^{B} (°C)	α^{B} (-)
5	258	0,04	444	0,7
10	261	0,05	511	0,7
15	262	0,08	554	0,7

À partir des résultats de pyrolyse une vérification de la dégradation (Tableau IV.11) par comparaison avec les taux d'humidité, de cendres et de matières volatiles du composé initial, (Tableau II.2) a été possible.

Tableau IV.11. Températures et taux de conversions de la pyrolyse de la cellulose en four Aubry

	Vitesse de chauffage (K.min^{-1})		
	5	**10**	**15**
w^A (% massique base humide)	4,0	5,0	8,0
Humidité cellulose (% mass base humide)	4,3		
Écart type (%)	*0,0*	*-23,3*	*-74,4*
w^B (% massique base sèche)	71,0	74,0	
Matières volatiles cellulose (% massique base sèche décendrée)	96,7		
Écart type (%)	*26,6*	*23,5*	
Résidu (« char ») (% massique base sèche)	***0,0***		
Taux cendres cellulose (% massique base sèche)	0,0		
Écart type (%)	*0*		

À partir des résultats présentés dans le Tableau IV.11 nous observons que :

- La première étape est celle de déshydratation, quand l'échantillon perd toute l'eau contenue,
- aux vitesses de chauffage plus élevées (10 et 15 K.min^{-1}) cette première étape comprend aussi le début de la dégradation thermique
- l'étape de pyrolyse (étape B) n'est pas totale car ils restent environ 24% des matières volatiles qui ne sont pas perdues
- dans le four Aubry le processus est complété par une oxydation totale (combustion) car il n'existe pas de résidu.

Le résidu de la pyrolyse de la cellulose est un résidu friable et poreux pour n'importe quel type d'installation utilisée. Cela est en concordance avec la littérature {Laurent, 2000}.

En conclusion, lors de la pyrolyse lente sous azote de la cellulose dans le four Aubry nous avons obtenu trois pertes de masse, la première due à la déshydratation, la deuxième due à la pyrolyse et la troisième très probablement due à une oxydation du résidu carboné formé. Pendant la première étape, la cellulose perd toute l'eau contenue en tant qu'humidité pour 5 K.min^{-1} et perd même plus pour des vitesses de 10 et 15 K.min^{-1}. La pyrolyse n'est pas complète avec un écart type d'environ 23,5% par rapport au taux des matières volatiles. Le résidu obtenu est inexistant en comparaison de la littérature qui donne une valeur de 8% massique pour celui-ci. À la fin de l'étape A est atteint un taux de conversion d'environ 6 %, à la fin de l'étape B un taux d'environ 72 % et après la dernière étape est atteint un taux de 100 % pour toutes les vitesses de chauffage.

4.2. Modélisation de la pyrolyse de la cellulose

La cellulose étant le principal constituant du bois et de la biomasse, sa dégradation thermique a fait l'objet de recherches intensives qui restent d'actualité dans le contexte d'une réduction de la production d'énergie à partir de sources fossiles, toujours synonymes de pollution.

On trouve dans la littérature des modèles qui différent les uns des autres par les schémas réactionnelles considérées. Les modèles les plus répandus de la littérature ont été comparés entre-eux par certains auteurs. La principale différence réside entre ceux qui prennent en compte la formation d'une cellulose activée et ceux qui considèrent la décomposition directe de la cellulose en « char », goudrons et gaz.

Conesa {Conesa, 1995} considère que la meilleure corrélation entre les données expérimentales et les valeurs calculées est obtenue avec des modèles qui considèrent la formation de l'anhydrocellulose (la cellulose activée) et qui envisagent un comportement différent à températures basses ou hautes. Dans ce sens viennent aussi les travaux de *Broido* et *Shafizadeh*. Khezami {Khezami, 2003} reprend leurs hypothèses que la cellulose est supposée se décomposer suivant deux réactions parallèles ou compétitives, conformément au schéma de la Figure IV.10 ci-dessous :

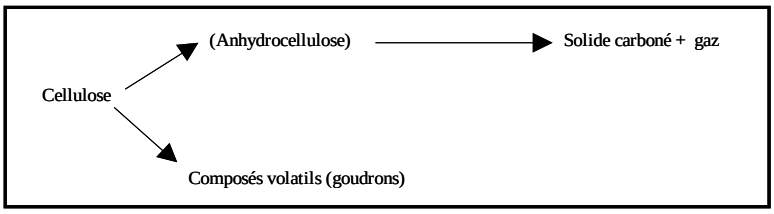


Figure IV.10. Schéma réactionnel de Shafizadeh pour la cinétique de la pyrolyse de la cellulose (d'après {Khezami, 2003})

La décomposition thermique de la cellulose en conditions dynamiques peut être décrite avec une précision acceptable par un modèle cinétique de premier ordre. Les déviations observées peuvent provenir du fait que la cellulose ne se décompose pas dans une seule étape de réaction. Pour des températures inférieures, Kilzer et Broido (1965) ont considéré que la décomposition de la cellulose impliquait au moins trois étapes différentes, chacune avec une ou plusieurs réactions. À environ 220 ^{o}C, la première, endothermique, est attribuée à une déshydratation intermoléculaire avec formation de l'« *anhydrocellulose* ». À environ 280 ^{o}C, au cours de la deuxième, plus endothermique que la première, se forme le levoglucosan qui est le composé prépondérant des goudrons. Le mécanisme de la formation du levoglucosan a été établi : un réarrangement de 1,4 anhydro-α-D-glucopyranose au cours d'une réaction de dépolymérisation. Finalement, la troisième étape est exothermique et consiste dans la décomposition de l' « anhydrocellulose » pour former des composés volatils gazeux et le « char » (c'est-à-dire le résidu carboné).

Ce modèle est *le modèle KBM* (Kilzer Broido modifié). Il a été modifié par *Agrawal* {Agrawal, 1988} qui considère que le modèle offre une bonne corrélation avec les données expérimentales.

Il est dérivé du modèle des mêmes auteurs, nommée d'après les initiales de leurs noms KB. Dans celui-ci sont faites les hypothèses suivantes : (a) la rupture des liaisons glucidiques 1,4 a lieu au cours de la dépolymérisation de la cellulose et est responsable de la formation des goudrons ; (b) la rupture des liaisons acétal 1,5 provoque la rupture du cycle et est responsable de la formation des gaz et charbons ; (c) les chemins de réaction pour la formation des chars et gaz ne sont pas

entièrement liés les uns aux autres. La dernière supposition est basée sur les expériences effectuées par Agrawal (1984) et Shafizadeh (1979) qui ont montré que le rapport massique gaz / charbon augmente de la valeur 1 pour une température inférieure à 300 ^{o}C jusqu'à 4 pour une température supérieure à 400 ^{o}C.

Conesa et ses collaborateurs {Conesa, 1995} concluent qu'il n'est pas nécessaire d'utiliser des schémas réactionnels plus compliqués que le modèle KBM afin d'étudier la cinétique de la décomposition thermique de la cellulose par analyse TG. La raison est que le nombre de paramètres augmente d'une manière considérable dans les schémas complexes sans apporter une amélioration significative de la corrélation. De plus, il indique pour ce modèle les avantages suivantes : (a) peut expliquer l'influence de la vitesse de chauffage, (b) il n'y a pas une dépendance entre la formation du gaz et du « char », (c) le modèle prend en compte la formation d'un intermédiaire active qui correspond à celui qui a été observé par voie expérimentale.

Même si le modèle KBM est un modèle très utilisé pour étudier la pyrolyse de la cellulose, il existe peu d'informations concernant la nature cinétique de ces réactions. Par *analyse dynamique* (à différentes vitesses de chauffage) on a pu déterminer les paramètres qui minimisent l'effet compensatoire apparent entre le facteur pré exponentiel et l'énergie d'activation.

4.2.1. Formulation mathématique du modèle Kilzer-Broido modifié (KBM)

Le modèle KBM est présenté dans la Figure IV.11 ci-dessous où C^{*} est le composé intermédiaire nommé « anhydrocellulose », k_1 est la constante de la réaction de dégradation de la cellulose en goudron (« tar »), k_2 est la constante de la réaction de formation de l'intermédiaire, l'anhydrocellulose, symbolisée par C^{*}, k_3 est la constante de la réaction de dégradation de l'anhydrocellulose en gaz et finalement k_4 est la constante de la réaction de dégradation de l'anhydrocellulose en charbon (« char »).

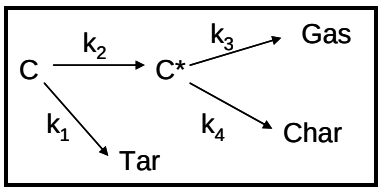


Figure IV.11. Schéma réactionnel du modèle cinétique Kilzer Broido modifié (KBM)

On peut obtenir le modèle KB original (non modifié) en remplaçant la réaction de la décomposition de l'anhydrocellulose dans le schéma de la IV.11 par la réaction suivante :

anhydrocellulose → « chars » + gaz

Le modèle considère une cinétique de premier ordre de type F1 pour f(α) (Tableau I.2) Ainsi l'expression mathématique de celui-ci est la suivante {Conesa, 1995} :

$$\frac{dw}{dt} = -k\left(w - w_{\infty}\right) \qquad (42)$$

Avec : w = la fraction de solides, c'est-à-dire du carbone non décomposé, de la cellulose activée (anhydrocellulose) et du « char » à un moment donné au cours du processus, w_{∞} = la fraction des solides au temps infini. La valeur de cette dernière sera choisie égale à la fraction massique au temps final de pyrolyse. Le modèle tient compte des équations pour la réduction de la corrélation entre les paramètres cinétiques (13).

Les équations cinétiques du modèle sont :

$$\frac{dw_C}{dt} = -(k_1 + k_2)(w_C - w_\infty)$$
$$\frac{dw_{C^*}}{dt} = k_2(w_C - w_\infty) - (k_3 + k_4)(w_{C^*} - w_\infty)$$
$$\frac{dw_{Gas}}{dt} = k_3(w_{C^*} - w_\infty) \quad (43)$$
$$\frac{dw_{Char}}{dt} = k_4(w_{C^*} - w_\infty)$$
$$\frac{dw_{Tar}}{dt} = k_1(w_C - w_\infty)$$

Il faut préciser que les constantes des réactions globales k_1 et k_2 seront identiques pour le modèle modifié ainsi que pour celui original. Des résultats de littérature {Agrawal, 1988} montrent que le procédé de déshydratation pour former l'anhydrocellulose est favorisé par des basses températures de dépolymérisation produisant les goudrons. Néanmoins, le manque de données expérimentales ne nous permet pas un examen plus critique de ces deux modèles.

Afin de réaliser un modèle mathématique de la réaction nous retiendrons l'hypothèse que la cellulose se décompose en deux réactions parallèles d'après le schéma modifié de Kilzer Boido présenté dans le schéma de la Figure IV.11. Nous utiliserons les données expérimentales obtenues lors des analyses thermo gravimétriques (TG) en mode dynamique. Nous sommes dans le cas d'une seule équation différentielle pour la perte de masse de la cellulose.

4.2.2. Résultats du modèle KBM pour le TG-ATD

Les résultats obtenus pour les données des expériences à échelle laboratoire sont représentés en Figure IV.12. Les valeurs des paramètres cinétiques sont données en Tableau IV.12. Pour ce type d'installation, le modèle ne réussit pas à simuler la première étape A, de déshydratation de la cellulose et est trop rapide sur la partie finale.

La simulation du modèle KBM, pour les expériences en TG-ATD à une température finale de 800 °C, conduit à la représentation (Figure IV.12) ci-dessous de l'évolution de chacune des espèces considérées dans le schéma de la Figure IV.11.

Tableau IV.12.Valeurs des paramètres cinétiques estimés du modèle KBM optimisé pour la pyrolyse de la cellulose en TG-ATD à 10 K.min^{-1}

k (min^{-1})	F.O.	Facteur pré exponentiel A (min^{-1})		Énergie d'activation E (kJ.mol^{-1})	
		Valeur littérature	Valeur estimée	Valeur littérature	Valeur estimée
k_1	157,5	**$2{,}5\times10^{8}$**	$2{,}5\times10^{8}$	**120,1**	12,2
k_2		**$1{,}6\times10^{24}$**	$1{,}6\times10^{24}$	**279,3**	558,3
k_3		**$5{,}4\times10^{16}$**	$5{,}4\times10^{14}$	**208,5**	417,0
k_4		**$3{,}8\times10^{15}$**	$6{,}9\times10^{12}$	**206,8**	413,7

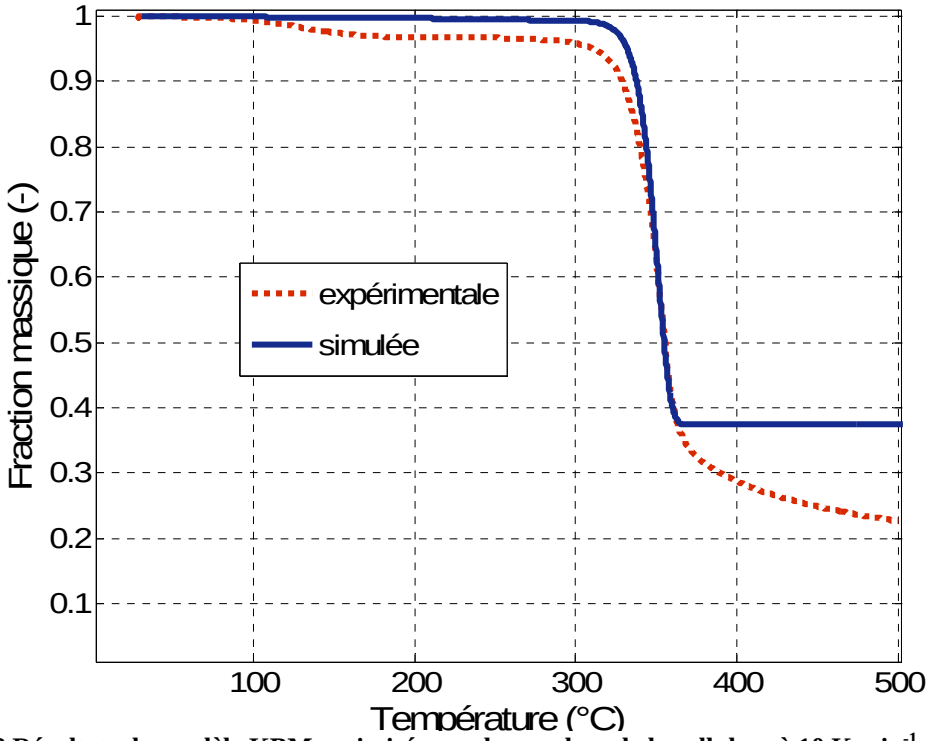


Figure IV.12.Résultats du modèle KBM optimisé pour la pyrolyse de la cellulose à 10 K.min^{-1} en TG-ATD

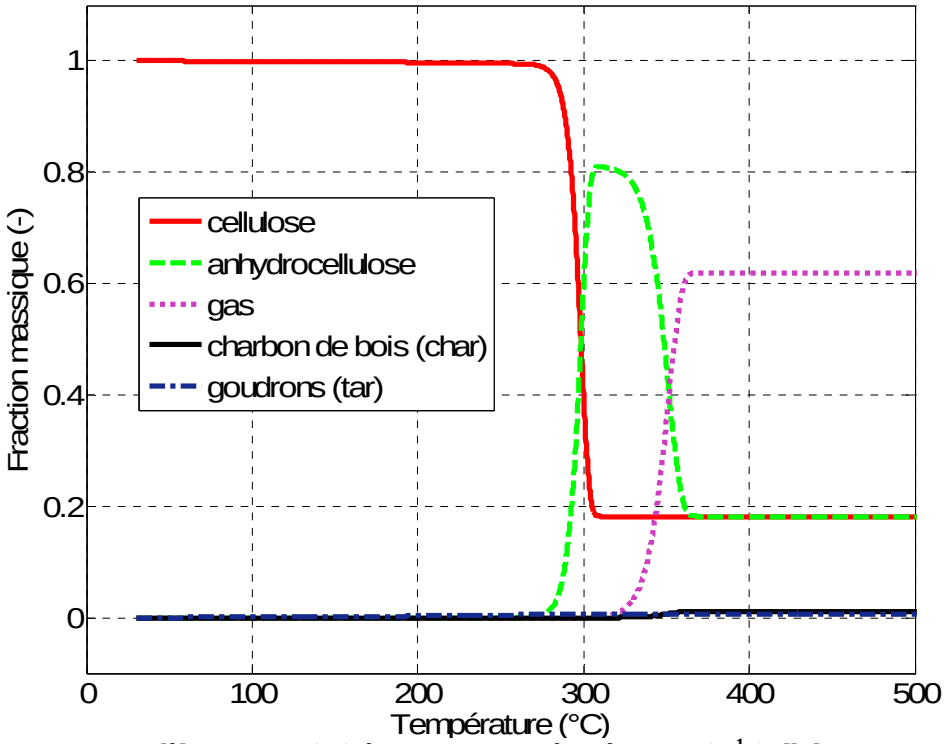


Figure IV.13. Modèle KBM optimisé pour toutes espèces à 10 K.min^{-1} (cellulose, TG-ATD)

En conclusion, pour cette échelle le modèle n'a pas réussi à prendre en compte l'étape de formation des goudrons qui a une énergie d'activation trop faible (12,233 kJ.mol^{-1}).

4.2.3. Résultats du modèle KBM pour le four Aubry

La variation de la perte de masse du solide avec la température pour les valeurs expérimentales et celle calculée par l'estimation des paramètres du modèle KBM sont presentées dans les Figures IV.14 à IV.16. Les valeurs des paramètres cinétiques obtenues sont données en Tableau IV.13.

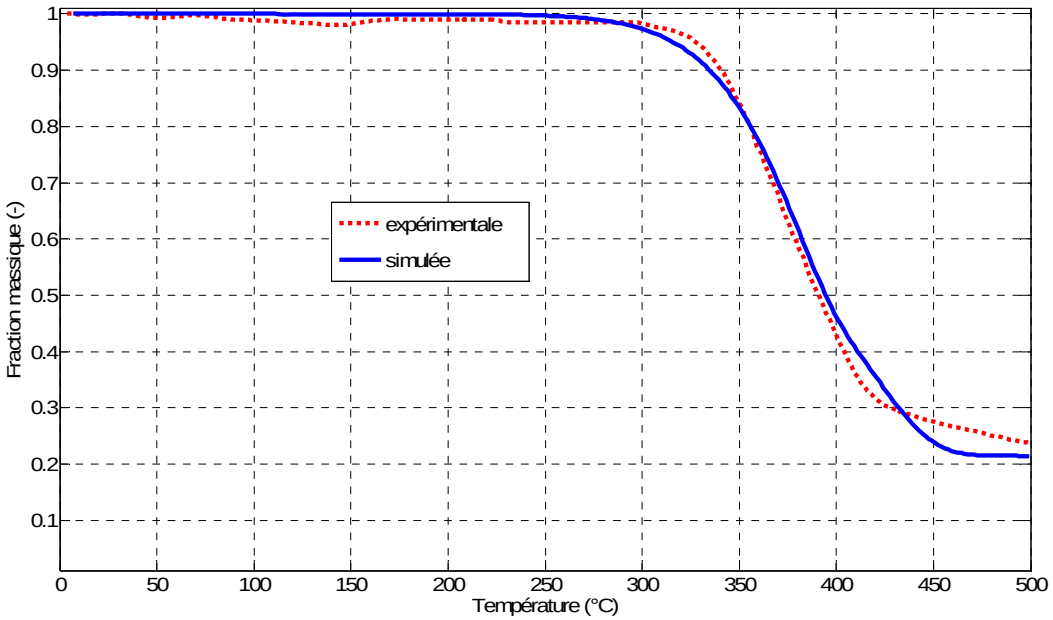


Figure IV.14. Modèle KBM optimisé pour 5 K.min^{-1} (cellulose, four Aubry)

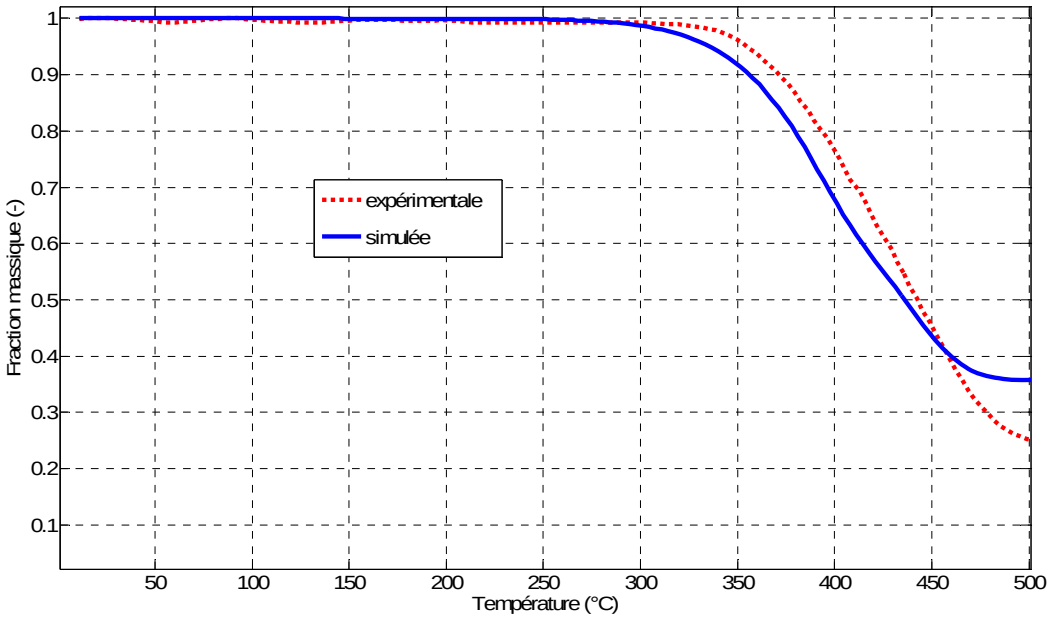


Figure IV.15. Modèle KBM optimisé pour 10 K.min^{-1} (cellulose, four Aubry)

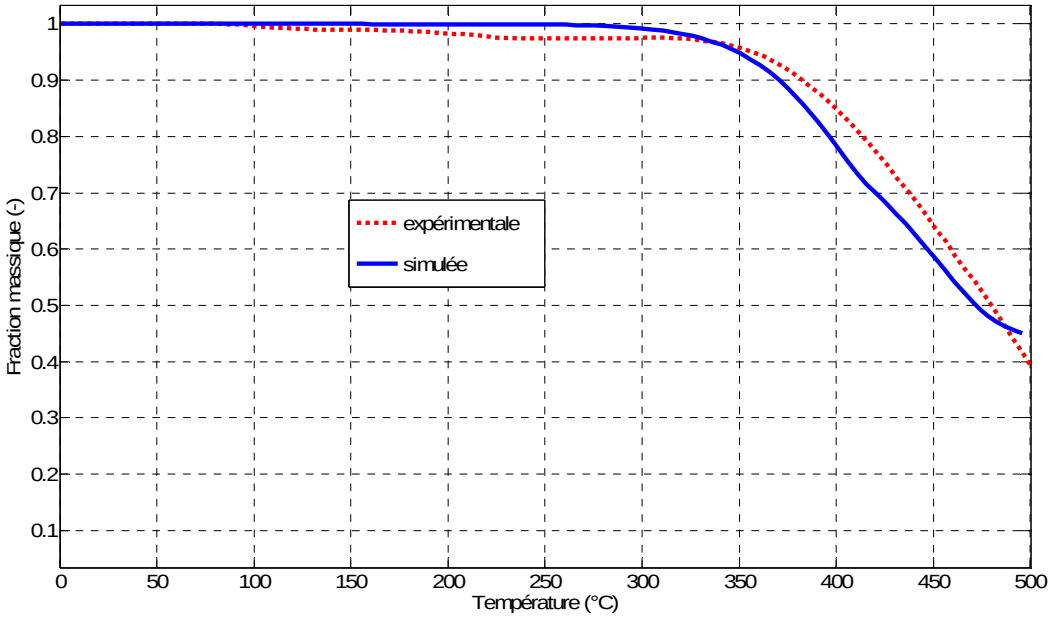


Figure IV.16. Modèle KBM optimisé pour 15 K.min^{-1} (cellulose, four Aubry)

La simulation du modèle KBM pour chaque espèce considérée dans la Figure IV.11 conduit aux représentations données en Figures IV.17 à IV.19.

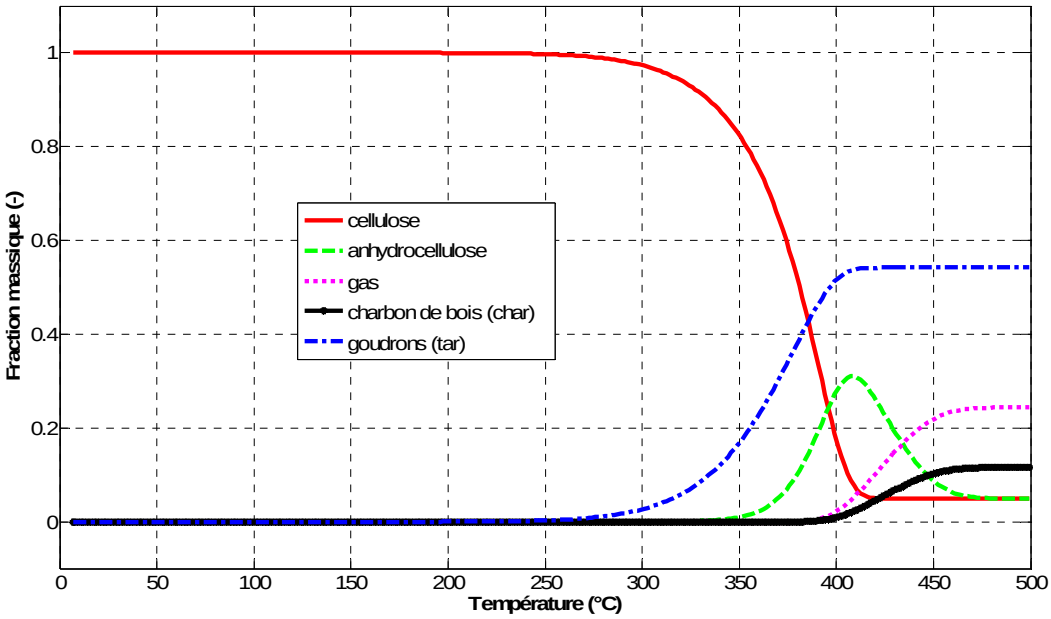


Figure IV.17. Modèle KBM optimisé pour toutes espèces à 5 K.min^{-1} (cellulose, four Aubry)

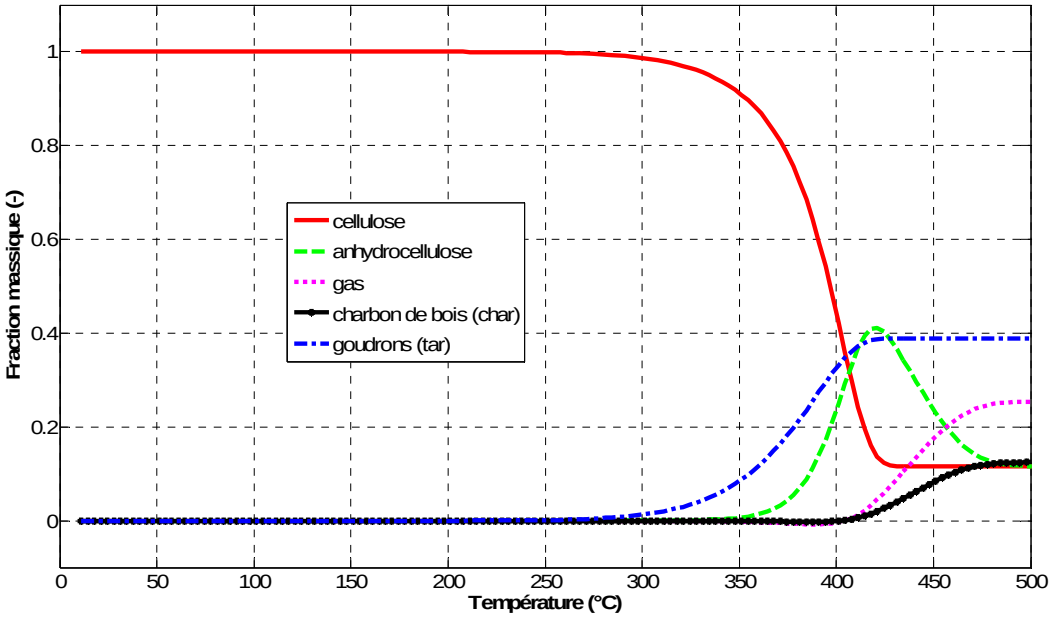


Figure IV.18.Modèle KBM optimisé pour toutes espèces à 10 K.min^{-1} (cellulose, four Aubry)

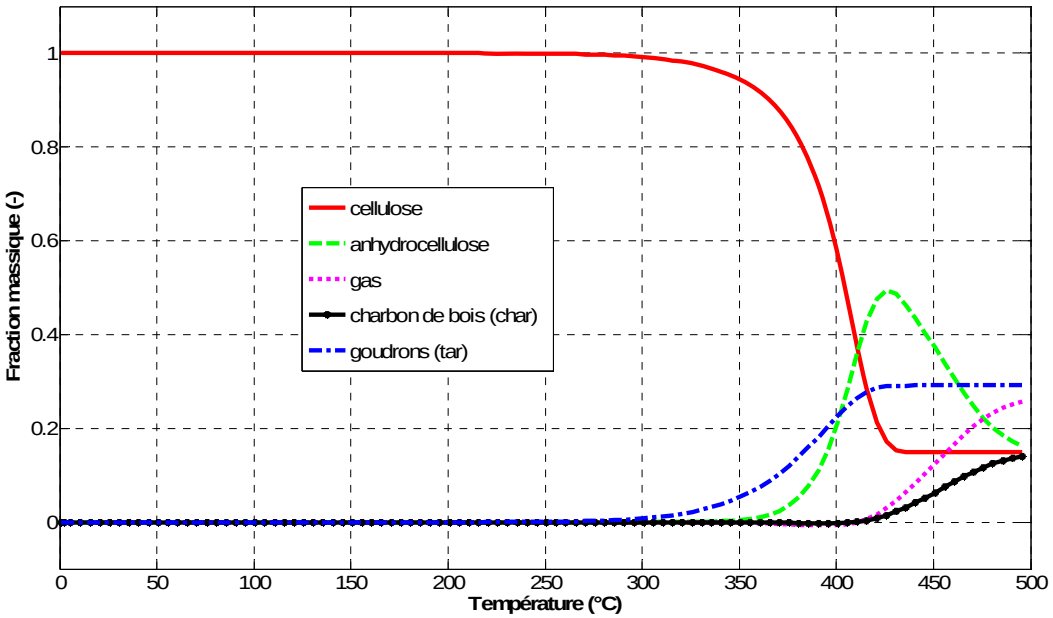


Figure IV.19. Modèle KBM optimisé pour toutes espèces à 15 K.min^{-1} (cellulose, four Aubry

Nous observons dans les Figures IV.14 à IV.19 que le modèle KBM modélise très bien la pyrolyse de la cellulose dans le four « Aubry ». Ainsi avec l'augmentation de la vitesse de chauffage le taux de « char » baisse de 0,12 à 5 K/min jusqu'à 0,14 a 15 K/min, le taux des goudrons baisse aussi de 0,54 a 5 K/min jusqu'à 0,29 a 15 K/min. Finalement le taux des gaz augmente de 0,24 à 5 K/min jusqu'à 0,26 à 15 K/min.

Il existe des différences par rapport à la littérature spéciallement dans les valeurs de l'énergie d'activation (Tabelau IV.33). Le modèle est plus approprié pour des vitesses lentes de chauffage que pour des vitesses grandes.

Tableau IV.13. Valeurs des paramètres cinétiques estimés du modèle KBM optimisé pour la pyrolyse de la cellulose en four Aubry

F.O.	k (min^{-1})	Facteur pré exponentiel A (min^{-1})		Énergie d'activation E ($kJ.mol^{-1}$)	
		Valeur littérature	Valeur estimée	Valeur littérature	Valeur estimée
0,393	k_1	**$2,5\times10^{8}$**	$7,0\times10^{8}$	**120,1**	104,8
	k_2	**$1,6\times10^{24}$**	$3,4\times10^{20}$	**279,3**	315,4
	k_3	**$5,4\times10^{16}$**	$3,3\times10^{16}$	**208,5**	135,3
	k_4	**$3,8\times10^{15}$**	$4,1\times10^{15}$	**206,8**	152,5

En conclusion, nous observons une bonne superposition des courbes simulées et expérimentales. Les courbes de simulation présentent un écart en début et fin de réaction pour 10 $K.min^{-1}$. Les valeurs obtenues pour les paramètres cinétiques (A, E) sont cohérents, bien que s'écartent des valeurs de la littérature. La quantité de char formé augmente avec l'augmentation des vitesses de chauffage, ce qui est néanmoins en concordance avec les résultats expérimentaux (conformément Figure IV.5) où nous pouvons constater le même comportement.

4.2.4. Cinétique model-free (approximation de Coats et Redfern)

Le Tableau IV.14 donne les valeurs lues sur la Figure IV.9 des températures à différents taux de conversions et vitesses de chauffage utilisées.

Tableau IV.14. Températures à différents taux de conversions de la pyrolyse de la cellulose en four Aubry

T_α (°C) / β ($K.min^{-1}$)	$T_{0,1}$	$T_{0,2}$	$T_{0,3}$	$T_{0,4}$	$T_{0,5}$	$T_{0,6}$	$T_{0,7}$	$T_{0,8}$	$T_{0,9}$
5	354	369	380	390	401	413	428	517	661
10	383	402	419	433	446	464	477	494	599
15	391	420	441	461	481	497	512	534	591

La représentation graphique à l'aide de l'équation du Chapitre 1.2.4 :

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_{\alpha,\beta}^2}\right) = const - \frac{E_\alpha}{RT_{\alpha,\beta}} \qquad (20)$$

donne la valeur de l'énergie d'activation qui est la pente de ces courbes obtenues à différents taux de conversions α pour trois vitesses de chauffage (5, 10 et 15 $K.min^{-1}$) (Figure IV.20 et Tableau IV.15).

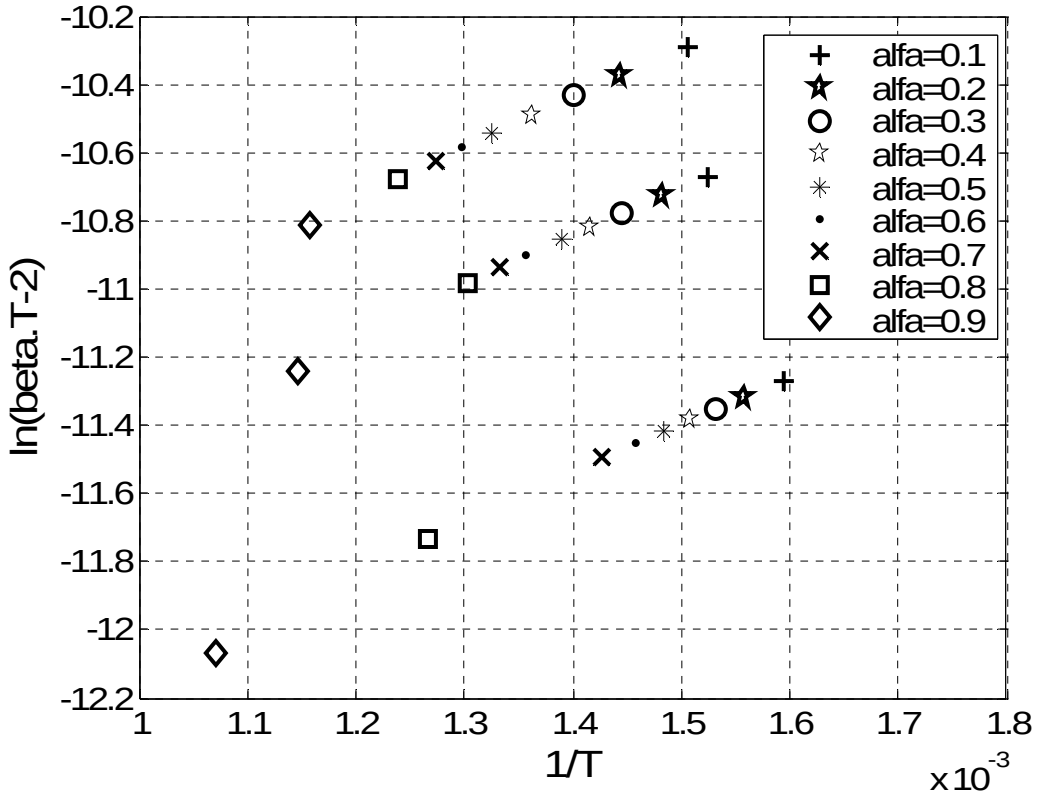


Figure IV.20. Méthode isoconversionnelle pour la pyrolyse de la cellulose en four Aubry

Tableau IV.15. Énergies d'activation à différents taux de conversions de la pyrolyse de la cellulose en four Aubry

α (-)	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
E (kJ.mol^{-1})	86,3	68,1	58,1	51,1	46,5	45,4	47,7	25,3	-109,3

La représentation graphique des valeurs du Tableau IV.15 nous a permis la détermination des lois de variation linéaires de l'énergie d'activation avec le taux de conversion pour les intervalles des taux de conversions de 0,1 à 0,4 et 0,5 à 0,8 (Figure IV.21) :

$$E(\alpha) = -120\alpha + 95, \quad \alpha = 0{,}1...0{,}4 \tag{44}$$

$$E(\alpha) = 6{,}2\alpha + 43, \quad \alpha = 0{,}5...0{,}7 \tag{45}$$

L'allure de la courbe indique un changement de mécanisme réactionnel au cours de la pyrolyse.

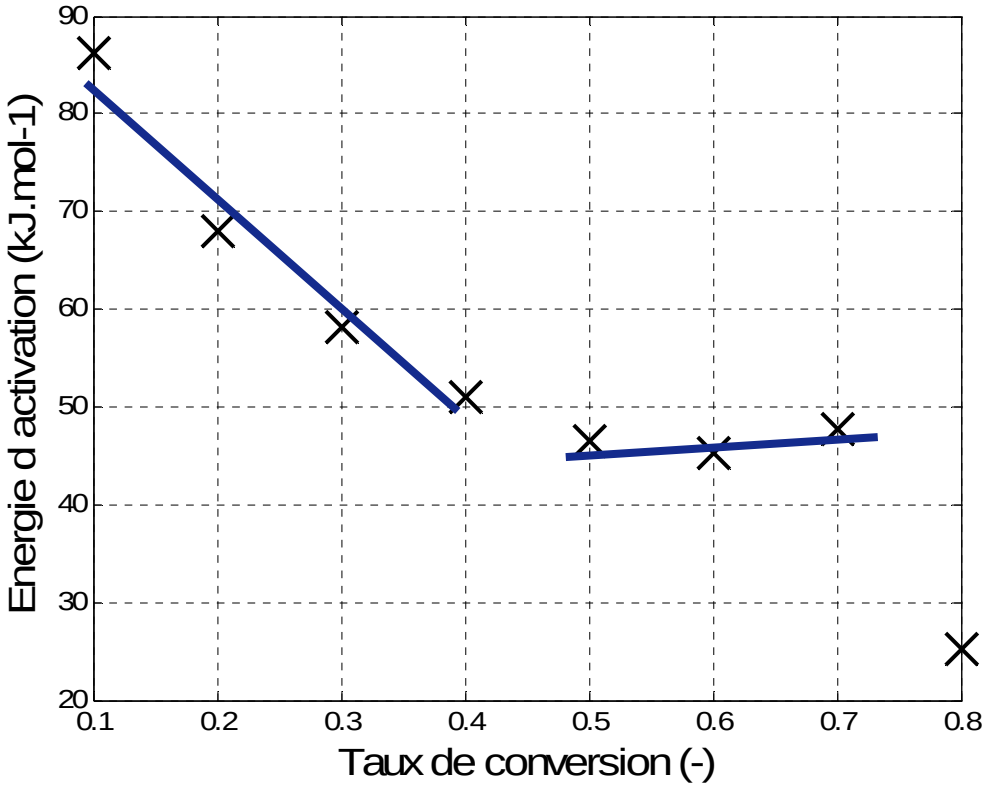


Figure IV.21. Variation de l'énergie d'activation avec le taux de conversion (pyrolyse cellulose, four Aubry)

Dans la Figure IV.21 et le Tableau IV.15 on peut voir que cette dépendance linéaire est différente pour les taux de conversions de 0,1 à 0,4 et de 0,5 à 0,7. Celle-ci se passe par un changement de pente. Il faut mentionner qu'entre les taux de conversions de 0,1 et 0,7 est située l'étape de pyrolyse de la cellulose, étape B (Figure IV.9).

En conclusion, la méthode model-free de Coats et Redfern offre une indication sur le changement du mécanisme réactionnel au cours du processus de pyrolyse. Ainsi nous avons observé un changement de celui-ci à partir d'un taux de conversion de 0,4 pour la pyrolyse lente sous azote de la cellulose pure en four Aubry.

4.3. Résultats expérimentaux pour la gazéification à la vapeur d'eau

Les expériences de dégradation thermique de la cellulose ont suivi les conditions présentées dans le Tableau IV.16 pour la gazéification à la vapeur d'eau.

Tableau IV.16.Conditions expérimentales pour la gazéification de la cellulose

Paramètre expérimental	TG-ATD modifié	Four Aubry modifié
Forme de l'échantillon	mpa	pa
Intervalle de température (^{o}C)	25-1400	25-1400
Débit d'azote	50 (mL.min^{-1})	4,5 (L.min^{-1})
Débit azote humide (mL.min^{-1})	33	33
Débit sorti du four (mL.min^{-1})	90	110
Vitesse de chauffage (K.min^{-1})	10	10
Humidités relatives à T °C (%)	80, 95 (75 °C)	10, 30, 50, 80 (60 °C)
Masse initiale d'échantillon	50 (mg)	50 (g)

Pour la dégradation en présence d'un agent oxydant ce sont les vapeurs d'eau qui ont été choisies afin d'humidifier l'azote. Les deux protocoles G1 et G2 et les variantes du dernier (chapitre 2.3.2 et Figures II.21) ont été utilisés à cet effet.

La Figure II.23 donne le protocole G2 de gazéification à la vapeur d'eau dans le four Aubry. Il faut mentionner que la notation des étapes est la suivante : l'étape I représente la pyrolyse lente sous azote à 10 K.min^{-1}, l'étape II représente le palier de 3 heures à 600 °C et l'étape III représente la gazéification à la vapeur d'eau à 10 K.min^{-1}.

Pour ce type de processus la dépendance avec le temps a été considérée plus judicieuse pour présenter les résultats expérimentaux des pertes de masse. Cela est dû au protocole G2, le plus couramment utilisé, qui utilise une isotherme à 600 °C.

4.3.1. Résultats expérimentaux en TG-ATD modifié

4.3.1.1. Analyse des courbes

Les courbes d'analyse thermique obtenues pour la gazéification à la vapeur d'eau dans le TG-ATD sont données dans les Figures IV.22 et IV.23. Les informations lues sur ces courbes sont regroupées dans les Tableaux IV.17 à IV.20.

Tableau IV.17. Températures et fractions de pertes de masse de la gazéification à la vapeur d'eau de la cellulose en TG-ATD modifié (protocole G1)

Humidité relative à 60 °C (%)	w_t A+B+C (-)	Étape A				Étape B (I)				Étape C (II+III)			
		T_{in}^{A} (°C)	T_{max}^{A} (°C)	T_{fin}^{A} (°C)	w^{A} (-)	T_{in}^{B} (°C)	T_{max}^{B} (°C)	T_{fin}^{B} (°C)	w^{B} (-)	T_{in}^{C} (°C)	T_{max}^{C} (°C)	T_{fin}^{C} (°C)	w^{C} (-)
80	0,99	-	**220**	230	0,04	230	**423**	750	0,77	750	**1220**	1300	0,18
95 (75°C)	0,98	-	**223**	230	0,03	230	**421**	750	0,77	750	**1220**	1300	0,18

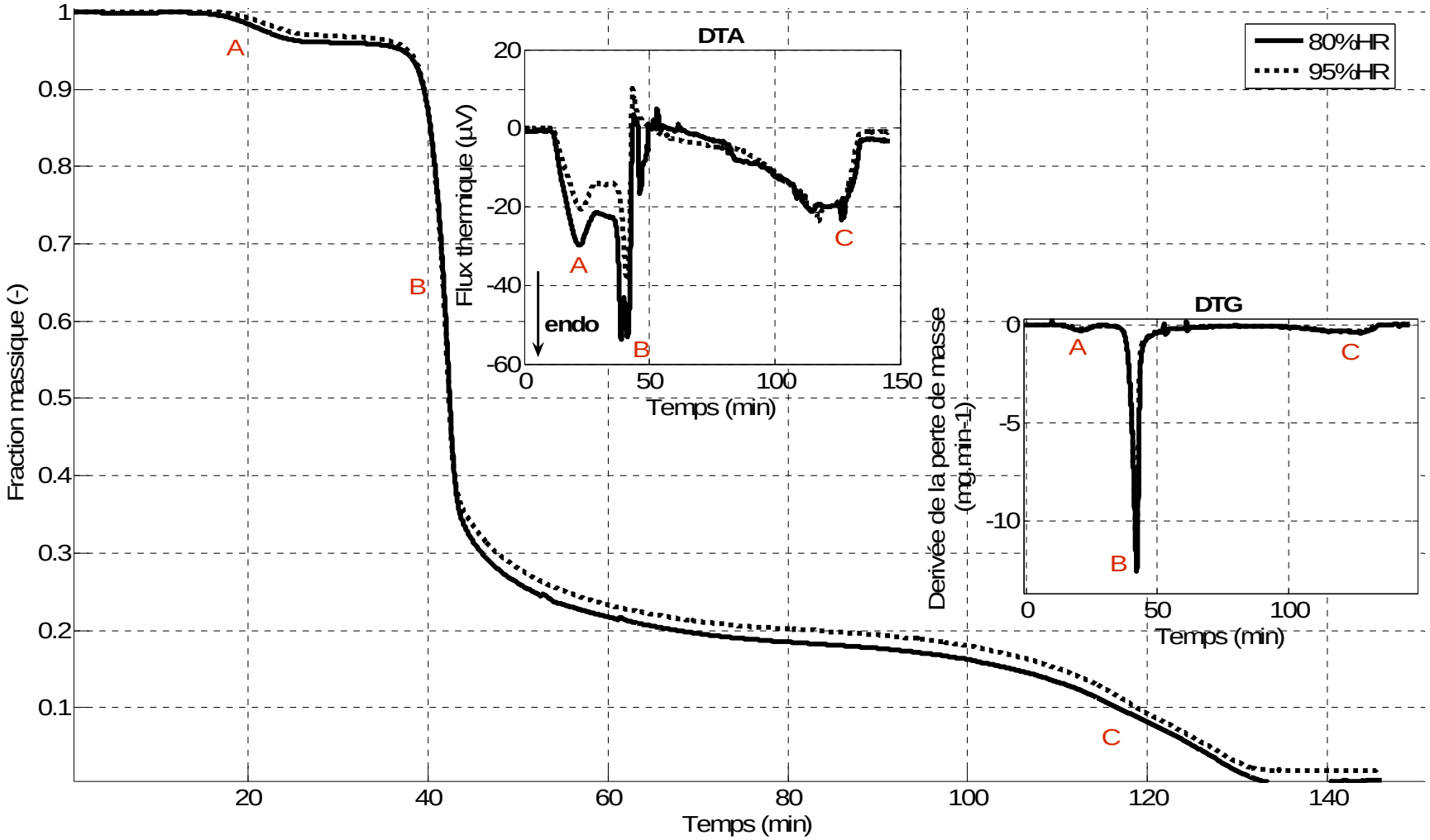


Figure IV.22.Courbes TG, DTG et DTA pour la gazéification à la vapeur d'eau de la cellulose en TG-ATD modifié (protocole G1)

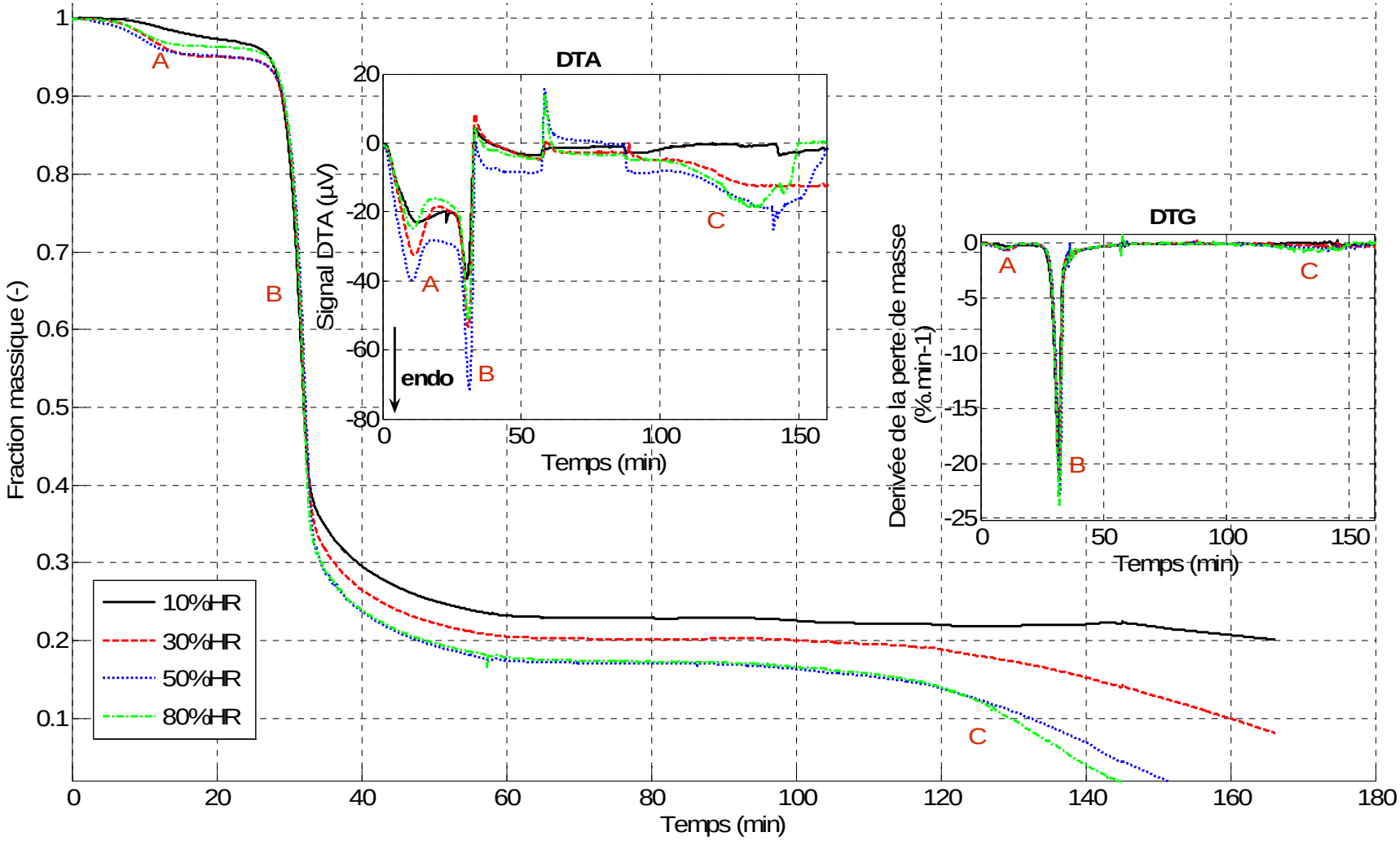


Figure IV.23. Courbes TG, DTG et DTA pour la gazéification à la vapeur d'eau de la cellulose en TG- ATD modifié (protocole G2)

Tableau IV.18. Températures, DTG et DTA des pics de la gazéification à la vapeur d'eau de la cellulose en TG-ATD modifié (protocole G1)

Vitesse de chauffage (K.min^{-1})	Étape A			Étape B (I)			Étape C (II+III)		
	T_{max}^{A} (°C)	DTG_{max}^{A} (%.min^{-1})	DTA_{max}^{A} (µV)	T_{max}^{B} (°C)	DTG_{max}^{B} (%.min^{-1})	DTA_{max}^{B} (µV)	T_{max}^{C} (°C)	DTG_{max}^{C} (%.min^{-1})	DTA_{max}^{C} (µV)
80	**220**	-0,3	-29,2	**423**	-12,5	-43,9	**1220**	-0,3	-19,9
95 (75°C)	**223**	-0,2	-20,5	**421**	-10,9	-38,6	**1220**	-0,3	-19,9

Tableau IV.19. Températures et fractions de pertes de masse de la gazéification à la vapeur d'eau de la cellulose en TG-ATD modifié (protocole G2)

Humidité relative à 60 °C (%)	w_t A+B+C (-)	Étape A				Étape B (I)				Étape C (II+III)			
		T_{in}^{A} (°C)	T_{max}^{A} (°C)	T_{fin}^{A} (°C)	w^{A} (-)	T_{in}^{B} (°C)	T_{max}^{B} (°C)	T_{fin}^{B} (°C)	w^{B} (-)	T_{in}^{C} (°C)	T_{max}^{C} (°C)	T_{fin}^{C} (°C)	w^{C} (-)
10	0,80	-	**120**	245	0,03	245	**323**	610	0,74	610	**1343**	1400	0,03
30	0,92	-	**110**	220	0,05	220	**320**	610	0,75	610	**1333**	1400	0,12
50	1,00	-	**94**	210	0,05	210	**313**	610	0,78	610	**1346**	1350	0,17
80	1,00	-	**100**	210	0,04	210	**313**	610	0,79	610	**1341**	1300	0,17

Tableau IV.20.Températures, DTG et DTA des pics de la gazéification à la vapeur d'eau de la cellulose en TG-ATD modifié (protocole G2)

Vitesse de chauffage (K.min^{-1})	Étape A			Étape B (I)			Étape C (II+III)		
	T_{max}^{A} (°C)	DTG_{max}^{A} (%.min^{-1})	DTA_{max}^{A} (µV)	T_{max}^{B} (°C)	DTG_{max}^{B} (%.min^{-1})	DTA_{max}^{B} (µV)	T_{max}^{C} (°C)	DTG_{max}^{C} (%.min^{-1})	DTA_{max}^{C} (µV)
10	**120**	-0,5	-23,0	**323**	-19,4	-38,9	**1343**	0,05	-0,8
30	**110**	-0,6	-22,4	**320**	-23,7	-53,3	**1333**	-0,2	-12,3
50	**94**	-0,6	-39,5	**313**	-22,7	-71,0	**1346**	-0,5	-18,3
80	**100**	-0,5	-23,9	**313**	-23,8	-50,6	**1341**	-0,6	-18,6

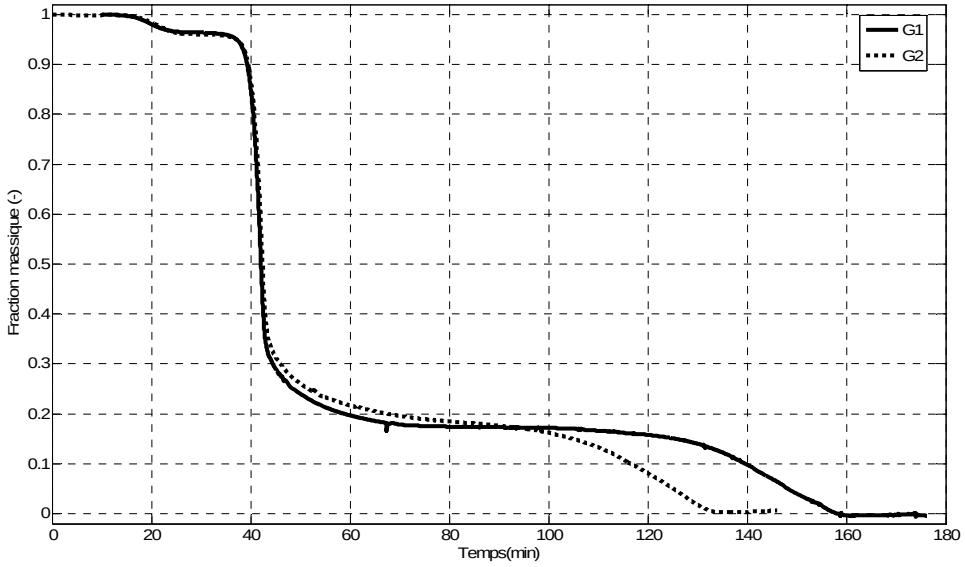


Figure IV.24. Comparaison des courbes obtenues pour la gazéification à la vapeur d'eau (80 %HR à 60 °C) de la cellulose à 10 K.min^{-1} en TG-ATD (protocoles G1 et G2)

4.3.1.2. Interprétation des résultats

Nous observons dans les Figures IV.22 et IV.23 et Tableaux IV.17 à IV.20 que :

- Pour le protocole de gazéification G1 (Figure IV.23) le temps du palier final a été insuffisant pour des humidités relatives basses (10, 30 et 50) puisque le résidu carboné obtenu après l'étape B, de pyrolyse, n'a pas réagi entièrement avec les vapeurs,
- L'augmentation de l'humidité relative de l'agent réactif pour des valeurs basses (10, 30 et 50%) augmente la quantité perdue pendant la pyrolyse et baisse le résidu final de gazéification pour le protocole G1
- Pour le protocole G2 l'étape de pyrolyse (étape B) est plus endotherme que pour le protocole G1 : -50,6 µV vs. -38,6 µV pour le signal en sortie du TG-ATD
- Pour le protocole G2 les vitesses de dégradation des étapes A et B (DTG) sont deux fois plus rapides que pour le premier (G1).

Nous pouvons observer dans la Figure de IV.24 et en Tableaux IV.17 et IV.19 que :

- Au moment de l'introduction des vapeurs d'eau (170 °C), environ 17 minutes après le début de l'expérience, les deux protocoles avaient enregistré seulement 0,5% de perte de masse par déshydratation ; cette quantité est plus petite que l'humidité de l'échantillon initial (~5% massique),
- Les allures des courbes sont identiques pour les deux protocoles mais la gazéification est plus lente dans le cas du protocole G2 (elle se passe à des températures plus grandes d'environ 100 degrés) par rapport au protocole G1
- L'introduction des vapeurs d'eau dès 170 °C ralentisse légèrement la pyrolyse et aussi le début de la gazéification par rapport au protocole G1.

L'explication la plus plausible pour ces différences entre les deux protocoles testés est que chaque protocole de gazéification amené à deux schémas réactionnels différents (Figure IV.25).

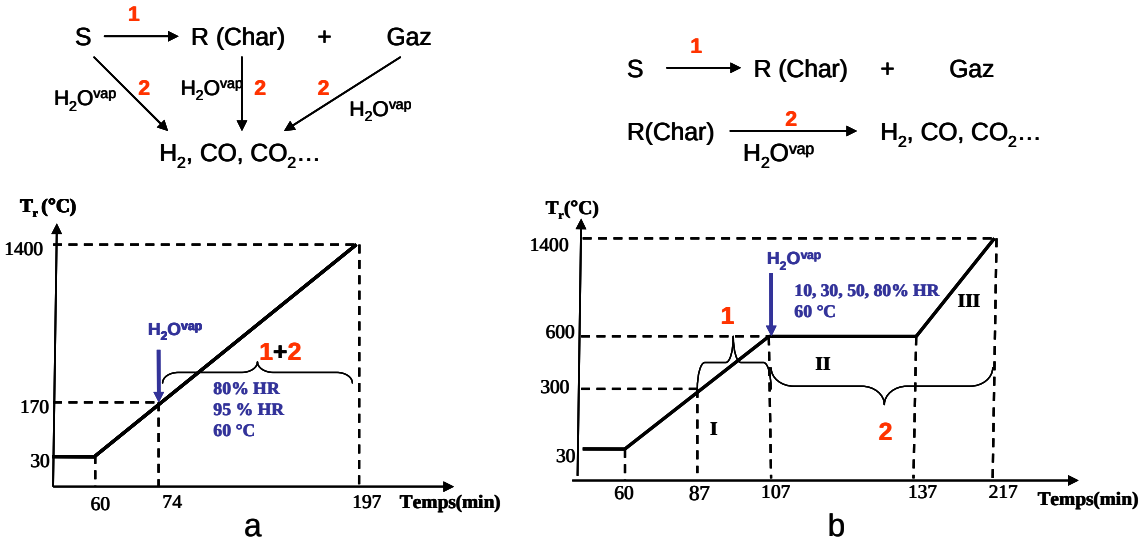


Figure IV.25. Schémas réactionnels pour la gazéification à la vapeur d'eau en TG-ATD modifié : a - protocole G1, b – protocole G2

Ainsi pour le premier protocole (G1) la pyrolyse (1) s'enchaîne et se superpose avec la gazéification (2) tandis que pour le deuxième protocole (G2) ces deux processus sont

indépendants. Ce comportement explique le retard observé entre ceux-ci dans la Figure IV.25 et une raison supplémentaire pour le choix que nous avons fait pour nos expériences, celui d'utiliser le protocole G2.

En conclusion, nous avons testé deux protocoles de gazéification à la vapeur d'eau, nommés G1 et G2. Pour des raisons liées à la qualité du syngaz obtenu, lui-même lié au mécanisme réactionnel nous avons choisi, pour nos expériences, le protocole G qui conduit aux meilleurs résultats recherchés. Une comparaison en TG-ATD de ces deux met en évidence que pour le protocole G2 la gazéification est plus rapide que pour le protocole G1. Les allures des courbes sont identiques. Néanmoins, l'introduction de la vapeur d'eau dès 170 °C ralentit légèrement la pyrolyse et aussi le début de la gazéification par rapport au protocole G2. Pour le premier protocole (G1) la pyrolyse (1) s'enchaîne et se superpose avec la gazéification (2) tandis que pour le deuxième protocole (G2) ces deux processus sont indépendants. Ce comportement explique le retard observé entre l'un et l'autre. Pour le protocole de gazéification G1 (Figure IV.22) le temps du palier final a été insuffisant pour des humidités relatives basses (10, 30 et 50) puisque le résidu carboné obtenu après l'étape B, de pyrolyse, n'a pas réagi entièrement avec les vapeurs.

4.3.2. Résultats expérimentaux en four Aubry modifié

4.3.2.1. Analyse des résultats

Les pertes de masse n'ont pas pu être observées pour ce type d'expérience due à la configuration du four Aubry modifié (Chapitre 2.1.2.2). Les résultats obtenus dans ce cas sont représentés par les pesées des résidus carbonés et des goudrons obtenus et aussi par l'analyse des gaz permanents émis. Celle-ci est faite par chromatographie en phase gazeuse (CPG). La programmation utilisée pour cette analyse est donnée en Annexe 5. Le protocole de gazéification G2 a été utilisé dans ce cas. Ce protocole nous a permis de mesurer les pourcentages molaires des gaz. Le reste jusqu'à 100 % est représenté par l'azote.

Les expériences effectuées dans le four Aubry sont indiquées dans le Tableau IV.21 ci-dessous.

Nous signalons les détails suivants du Tableau IV.21 :

- Nous avons effectués 2 expériences avec collecte des gaz pour le sous protocole P,
- Nous avons effectués des collectes totales des gaz pour le protocole G2 pendant les étapes II et III ainsi : étape II à 10% HR, 50% HR et 80% HR, étape III à 10% HR, 30% HR, 50% HR et 80% HR
- Nous avons effectuées des collectes totales des gaz pour le sous protocole GR pendant les étapes II et III ainsi : étape II à 10% HR et 50% HR, étape III à 10% HR, 30% HR, 50% HR et 80% HR
- Nous avons collectés les gaz émis pendant l'étape III du protocole G2, variante sans pompe, à 80% HR (60 °C).

Tableau IV.21. Liste des expériences de gazéification à la vapeur d'eau effectuées en four Aubry modifié

Protocole et expérience	Masse initiale (g)	HR (60°C)	Débit azote entré ($L.min^{-1}$)	Volume gaz du sac (L)		
				Etape I	Etape II	Etape III
P[1]	50,0	-	4,5	6,6	-	-
P[2]	49,4	-	4,5	6,6	-	-
G2[1]	49,7	10%	4,5	-	19,8	20,0
G2[2]	50,0	30%	4,5	-	-	20,0
G2[3]	50,0	50%	4,5	-	19,8	20,0
G2[4]	50,0	80%	4,5	-	19,8	20,0
G2[5*]	50,0	80%	4,5	-	-	inconnu
G2[6*]	49,7	80%	4,5	-	-	inconnu
G1	10,0	95% (75°C)	8,5	-	-	-
GR[1]	11,1	10%	4,5	-	19,8	20,0
GR[2]	11,5	30%	4,5	-	-	20,0
GR[3]	11,6	50%	4,5	-	19,8	20,0
GR[4*]	11,4	80%	8,5	-	-	20,0 et 85,0

* expériences sans pompe en sortie

Le Tableau IV.22 donne les valeurs des pourcentages molaires moyennes globales de chaque gaz permanent (H_2, CO, CO_2 et CH_4) détectée par la micro chromatographie en phase gazeuse pendant chaque étape du protocole.

Tableau IV.22.Composition moyenne expérimentale du syngaz émis (azote inclus) pour protocoles P, G1 et GR en four Aubry modifié

Valeurs moyennes expérimentales (% vol)	Protocoles G2, P et GR avec pompe			Protocole G2 sans pompe Étape III
	Protocole P Étape I	Protocole G2 et GR Étape II	Protocole G2 et GR Étape III	
H_2	0,1	0,05	0,6	0,3
CO	1,8	0,3	0,2	0,2
H_2 / CO (molaire)	**0,1**	**0,2**	**2,6**	**1,9**
CO_2	1,4	0,3	0,3	0,9
CH_4	0,4	0,1	0,1	0,05

À la lecture de ce tableau, nous constatons bien que la gazéification ne commence pas pendant la deuxième étape, celle du palier à 600 °C, car les pourcentages des gaz émis sont les mêmes que ceux de la première étape, de pyrolyse. Nous voyons bien que la première étape donne un gaz de synthèse pauvre en H_2 tandis que les étapes II+III donnent un vrai syngaz riche en H_2, CO et CO_2. Nous pouvons remarquer que le gaz de synthèse obtenu est un gaz très bon pour une future utilisation dans une synthèse Fischer-Tropsch car :

$[H_2 : CO]_{molaire}$ = 1,6 - 2,3 : 1.

Les Figures IV.26 et IV.27 montrent la variation du gaz de synthèse avec le taux d'humidité relative de l'azote humidifiée utilisée en tant qu'agent oxydant pour l'étape de gazéification. Ces figures prouvent que le processus c'est bien passé, comme attendu et que le protocole choisi (G2) est bon. Nous observons aussi dans ces figures que l'augmentation de l'humidité de la vapeur d'eau augmente la quantité de H_2, CO et CH_4 et diminuent celle de CO_2 pour les deux protocoles.

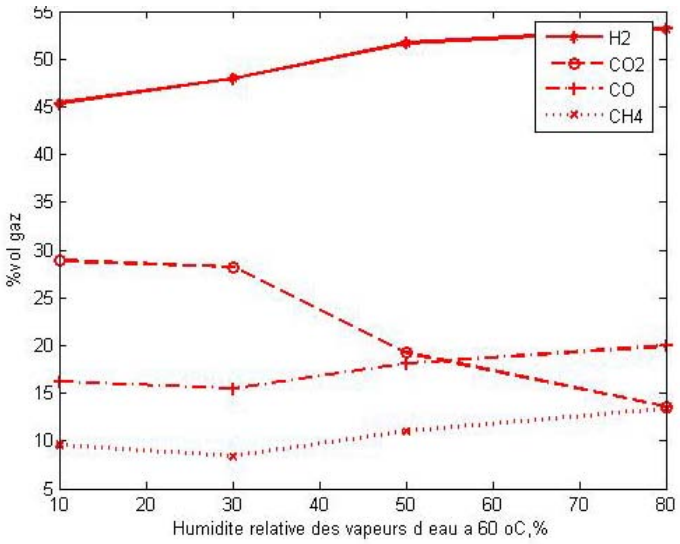


Figure IV.26.Composition moyenne du syngaz pour étape III de gazéification (four Aubry modifié, G2)

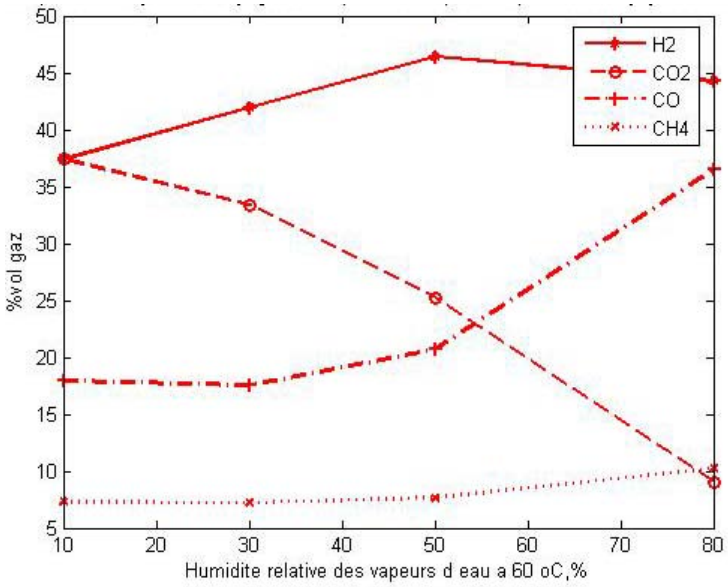


Figure IV.27. Composition moyenne du syngaz pour étape III de gazéification (four Aubry modifié, GR)

Les Figures IV.28 à IV.30 donnent la composition moyenne des gaz obtenus à différentes étapes du protocole de gazéification. Le gaz obtenu après l'étape de pyrolyse est riche en CO et CO_2 (Figure IV.28). L'étape II, de l'introduction de la vapeur d'eau (Figure IV.29), donne des résultats différentes pour les le protocole G2 par rapport au protocole GR. Pour le premier cette composition est similaire à celle de la pyrolyse. Toutefois nous observons un changement des proportions entre ces gaz. Quant au deuxième protocole, GR, les taux des CO et CO_2 sont beaucoup plus élevés que pour le cas du protocole G2. Ce comportement peut s'expliquer par l'introduction du « char » au début du palier à 600 °C pour le protocole GR. Finalement l'étape de gazéification donne les résultats attendus pour la composition du syngaz (Figure IV.30) avec une quantité plus grande pour le protocole G2.

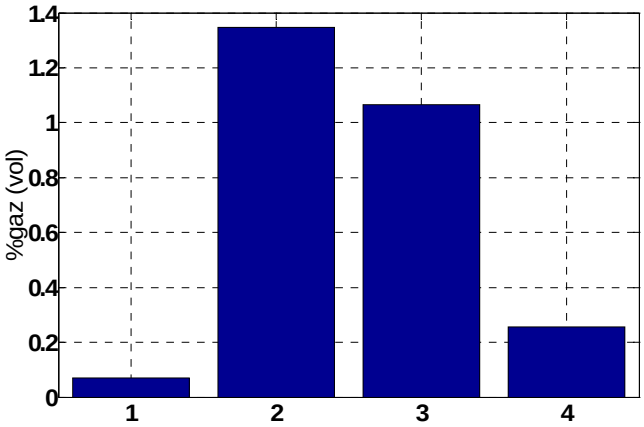


Figure IV.28. Composition moyenne du gaz émis pendant la première étape, de pyrolyse du protocole G2 (four Aubry modifié) : 1 – H_2, 2 – CO, 3 – CO_2, 4 – CH_4

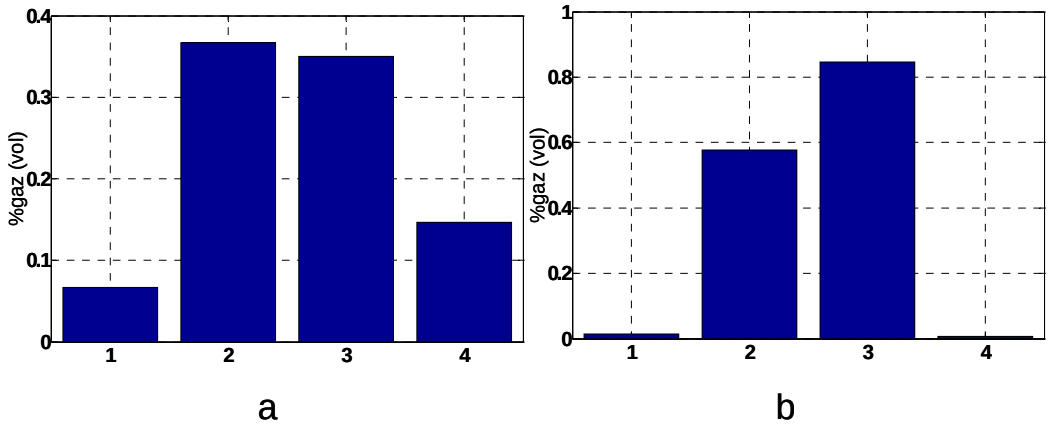


Figure IV.29. Composition moyenne du gaz émis pendant l'étape II des protocoles de gazéification (four Aubry modifié) : a – protocole G2, b – protocole GR ; 1 – H_2, 2 – CO, 3 – CO_2, 4 – CH_4

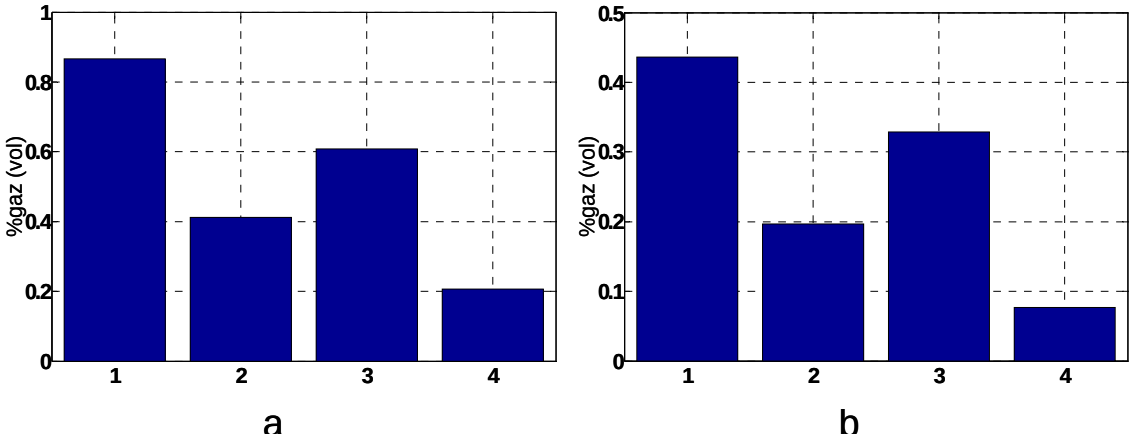


Figure IV.30. Composition moyenne du gaz émis pendant l'étape III des protocoles de gazéification (four Aubry modifié) : a – protocole G2, b – protocole GR ; 1 – H_2, 2 – CO, 3 – CO_2, 4 – CH_4

4.3.2.2. Interprétation des résultats

Schéma proposé pour la dégradation thermique de la cellulose

Le schéma de la Figure IV.31 ci-dessous présente les diverses étapes d'évolution de notre système avec les précisions suivantes :

- Le « Char I » est le résidu carboné obtenu après la pyrolyse de la cellulose,
- Le « Char II » : nous avons déduit à partir de la littérature qu'il représente en fait un mélange des cendres et du carbone non gazéifié
- Les gaz condensables (à la température ambiante) comportent une partie organique (« les goudrons ») et une partie aqueuse (« le pyrolysat »)
- Les gaz non condensables sont principalement: CO, H_2, CO_2 et CH_4.

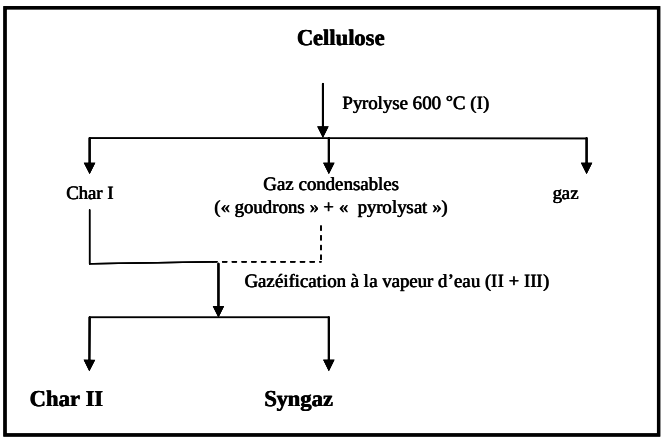


Figure IV.31. Schéma cinétique pour la dégradation thermique de la cellulose

Les concentrations volumiques (molaires) des principaux composés du syngaz obtenu sont présentées en Tableau IV.23.

Nous observons dans ce tableau que le taux de H_2, CO et CH_4 augmentent avec l'augmentation de la pression partielle des vapeurs d'eau tandis que celui de CO_2 baisse. L'évolution montre une forte variation du taux de CO_2 pour les protocoles G2 et GR pendant la variation de la pression partielle des vapeurs d'eau. Le gaz obtenu après l'étape de pyrolyse est riche en CO (~ 1,7%, quantité dix-sept fois plus grande que l'H_2 : 0,1%), en CO_2 (~1,4%) et en CH_4 (~0,3%). Le rapport molaire H_2 : CO est dans ce cas d'environ 0,05. Pendant la deuxième étape, c'est-à-dire le palier à 600 °C, les quantités de CO et CO_2 baissent fortement par rapport à la première étape (~ 0,2% - 0,4%) pour le protocole G2 et encore plus pour sa variante, le protocole GR (~0,1%). Le protocole GR donne pendant cette étape un gaz à composition similaire à celui de la pyrolyse. Pour l'étape de gazéification (étape III) la quantité d'H_2 est légèrement plus faible (0,5% à 10% HR) pour le protocole GR par rapport à G2 (0,6 à 10% HR). Le rapport molaire H_2 : CO obtenu pour la gazéification avec le protocole G2 est supérieur à celui obtenu avec le protocole GR.

En conclusion, l'augmentation de la pression partielle des vapeurs d'eau (de l'humidité relative de l'agent réactif) a pour effet de diminuer le taux de CO_2 et d'augmenter ceux de H_2, CO et CH_4 du syngaz final. Le gaz obtenu après l'étape de pyrolyse est riche en CO et CO_2. Le rapport molaire H_2 : CO obtenu pour la gazéification avec le protocole G2 est supérieur à celui obtenu avec le protocole GR.

Tableau IV.23.Composition expérimentale du syngaz (azote inclus) obtenu par protocoles P, G2 et GR en four Aubry modifié

Protocole et numéro expérience	HR (60°C) (%)	H_2 / CO (mol)			% H_2 (vol)			% CO (vol)			% CO_2 (vol)			% CH_4 (vol)		
		I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III
P[1]	-	0,08	-	-	0,2	-	-	1,9	-	-	1,4	-	-	0,4	-	-
P[2]	-	0,05	-	-	0,1	-	-	1,7	-	-	1,4	-	-	0,3	-	-
G2[1]	10	-	0,3	2,8	-	0,07	0,6	-	0,2	0,2	-	0,2	0,4	-	0,2	0,1
G2[2]	30	-	-	3,1	-	-	0,6	-	-	0,2	-	-	0,3	-	-	0,1
G2[3]	50	-	0,1	2,8	-	0,07	0,8	-	0,5	0,3	-	0,5	0,3	-	0,2	0,2
G2[4]	80	-	0,1	2,7	-	0,06	0,7	-	0,5	0,3	-	0,4	0,2	-	0,2	0,2
G2[5*]	80	-	-	1,8	-	-	0,3	-	-	0,2	-	-	0,9	-	-	0,1
G2[6*]	80	-	-	1,7	-	-	2,3	-	-	1,4	-	-	1,6	-	-	0,6
G1	95 (75°C)	-	-	1,2	-	-		-	-		-	-		-	-	
GR[1]	10	-	0,1	2,1	-	0,01	0,5	-	0,1	0,2	-	0,1	0,5	-	-	0,08
GR[2]	30	-	-	2,4	-	-	0,3	-	-	0,1	-	-	0,2	-	-	0,05
GR[3]	50	-	0,1	2,2	-	0,02	0,6	-	0,2	0,3	-	0,1	0,3	-	0,02	0,09
GR[4*]	80	-	-	2,4	-	-	0,4	-	-	0,4	-	-	0,1	-	-	0,1

4.4. Modèle cinétique pour la gazéification à la vapeur d'eau

4.4.1. Aspects théoriques sur la gazéification à la vapeur d'eau des pastilles de cellulose / bois

Comme le four Aubry modifié est un gazogène à lit fixe et comme l'échantillon utilisé a été sous forme de pastille, nous avons recherché dans la littérature les modèles de gazéification à la vapeur d'eau de particules solides de « grosses » tailles dans un lit fixe. Nous avons trouvé que ce sujet est bien plus rarement étudié que celui des particules fines, pour des gazogènes à lit fluidisé. La majorité des particules solides étudiées ont été les charbons ou les résidus obtenus par la pyrolyse du bois.

Parmi ces modèles de gazéification certains auteurs considèrent que la réaction se produit à l'intérieur de la pastille (considérée d'habitude sphérique) pour des facilités de modélisation et un petit nombre d'autres considèrent que la réaction se produit à la surface de séparation gaz solide, plus exactement dans le film stagnant de gaz qui existe autour de celle-ci, pores exclus. Les modèles prennent en considération l'évolution de la porosité de la pastille au cours du processus. Celle-ci change en même temps que la conversion du solide initial, usuellement le charbon.

Le modèle cinétique le plus répandu dans la littérature sur ce sujet est celui du noyau rétrécissant (« shrinking core »). Celui-ci considère que le processus se passe par l'avancement d'un front de réactifs qui consomme le solide et libère les produits jusqu'à la réaction totale de celui-ci. Ce modèle est approprié pour des matières premières qui forment des cendres. Or, dans notre cas, la particule solide que nous avons utilisée est la cellulose pure qui ne forme pas de cendres. En revanche, un modèle développé par Mermoud {Mermoud, 2006} nous a paru intéressant et mieux adapté à notre étude. Celui-ci considère que la géométrie de la pastille reste inchangée au cours du processus. Ainsi la dégradation se fait d'une manière homogène sur toute la surface de la pastille.

Du point de vue des processus élémentaires physiques, la diffusion des gaz par la loi de Fick et leur convection sont prises le plus souvent en considération. Aux températures inférieures à 900 °C la convection est rapide et seule la diffusion et la réaction chimique sont les deux étapes déterminantes de vitesse. Quant à la réaction chimique considérée se déroulant à la surface de séparation gaz – solide, elle est modélisée le plus souvent par des expressions cinétiques de type LWWH (Langmuir) sans exclure toutefois des expressions plus générales comme celles de type produit de puissance.

En général, les conditions expérimentales employées sont : températures de 900-1000 °C et pression atmosphérique. Parmi les réactions de gazéification (équations chimiques R1-R5 au début du Chapitre 4) celles qui se déroulent en phase homogène sont négligées car elles ont une cinétique très rapide. Ces réactions sont comme suit :

- Réactions hétérogènes (solide - gaz) pour la gazéification :

$$C + H_2O \leftrightarrow CO + H_2 \qquad \Delta H^0_{273} = 118{,}29\ kJ/mole \qquad (R1)$$

$$C + CO_2 \leftrightarrow 2CO \qquad \Delta H^0_{273} = 160{,}51\ kJ/mole \qquad (R2)$$

$$C + 2H_2 \leftrightarrow CH_4 \qquad \Delta H^0_{273} = -87{,}36\ kJ/mole \qquad (R3)$$

- Réactions homogènes (gaz) pour la gazéification :

$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$ $\quad \Delta H^0_{273} = -42{,}26\ kJ/mole$ (R4)

$CH_4 + H_2O \leftrightarrow CO + 3\,H_2$ $\quad \Delta H^0_{273} = 205{,}57\ kJ/mole$ (R5)

Parmi les réactions hétérogènes, la réaction avec le CO_2 est la plus couramment étudiée car elle est la plus lente, donc déterminante de vitesse. Elle est de 2-5 fois plus lente que celle à la vapeur d'eau. La réaction avec le H_2 peut être négligée à basses pressions, comme dans le cas du travail de cette thèse.

4.4.2. Modélisation du processus de gazéification au niveau du grain

4.4.2.1. Hypothèses du modèle

Le modèle choisi est celui de Mermoud {Mermoud, 2006}. Nous avons repris les mêmes hypothèses et les avons adaptées comme suit :

- Modèle pour une particule sphérique à diamètre équivalent par rapport à celle réelle,
- La pastille garde sa géométrie au cours du processus
- La vitesse d'écoulement des gaz à la surface de la pastille est égale à celle des gaz dans le tube de la cloche (8 mm diamètre intérieur) à cause de son positionnement (très proche de la pastille)
- Particule isotherme, car vu les résultats des expériences, la température de la pastille est presque la même que la température à l'extérieur de celle-ci (Chapitre 2.3.1).
- Pas de variation avec le rayon de la pastille pour la densité totale des gaz, donc pas de transport par convection dans les pores de la pastille
- Équations mathématiques de la référence {Mermoud, 2006}: IV.3 (équation de conservation de la masse d'un espèce gazeuse pour n-1 espèces gazeuses), IV.5 (conservation de la masse du solide) avec variations de temps négligeables.

Dans ce but un diamètre équivalent a été déterminé. La pastille est de forme cylindrique (Figure IV.32) assise sur le fond du creuset.

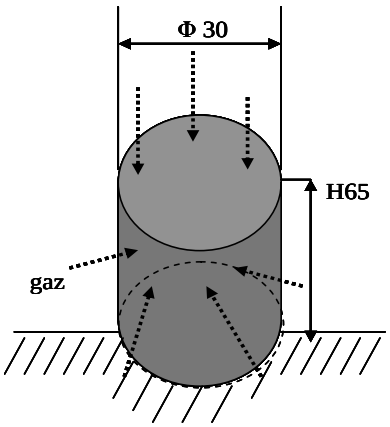


Figure IV.32. Dimensions de la pastille initiale de cellulose pour expériences de gazéification en four Aubry modifié

Le diamètre équivalent se calcule en fonction du rapport entre l'aire de la sphère et l'aire en contact avec la vapeur d'eau (Figure IV.32), d'après l'expression ci-dessous :

$$S_{sphere} = S_{laterlale\ cyl} + S_{base\ cyl} \Leftrightarrow 4\pi r_{eq}^2 = \pi r_p^2 + 2\pi r_p H \quad (46)$$

À partir de cette équation, pour le calcul du diamètre équivalent on utilise la relation suivante :

$$r_{ech} = \sqrt{\frac{r_p^{\ 2}}{4} + \frac{r_p H}{2}} \quad (47)$$

La valeur trouvée pour $Ø_{ech}$ à partir de cette équation est de 46,64 mm. Ce diamètre est donc le diamètre de la sphère a l'aire égale à la surface de diffusion du grain.

4.4.2.2. Chimie du processus

Du point de vue des températures, la gazéification à la vapeur d'eau de la cellulose comporte les étapes suivantes : séchage (20-170 °C), pyrolyse (170-800 °C), gazéification (800-1200 °C) et réactions des matières volatiles (1200-1400 °C). Les réactions chimiques considérées dans le modèle sont données ci-dessous. Entre parenthèses sont écrits les composés en état adsorbé à la surface (-CH_2). Il faut préciser que la nomenclature utilisée dans ce sous chapitre est celle des articles. Ainsi les notations « i », « i' », « j » et « j' » sont pour les constantes cinétiques de chaque étape élémentaire de trois des réactions considérées plus haut (R1, R2 et R4).

$$\boxed{C + H_2O \xleftrightarrow{k_1} CO + H_2} \quad (R1)$$

{Blackwood, 1958}

$$H_2O \underset{j'}{\overset{i'}{\rightleftharpoons}} (H)(OH) \xrightarrow[i'_1]{} (O)(H_2),$$

$$H_2 \underset{j_2}{\overset{i_2}{\rightleftharpoons}} (H_2), \quad \ldots\ldots\ldots\ldots$$

$$C + (O) \xrightarrow[j_3]{} CO, \quad \ldots\ldots\ldots$$

$$-CH_2 + H_2 \xrightarrow[j'_4]{} CH_4, \quad \ldots\ldots$$

$$-CH_2 + H_2O \xrightarrow[j_4]{} CH_4 + (O).$$

$$\boxed{C + CO_2 \xleftrightarrow{k_2} 2CO} \quad (R2)$$

{Blackwood, 1960}

$$CO_2 \xrightarrow{i_1} CO + (O),$$

$$CO \underset{j_2}{\overset{i_2}{\rightleftharpoons}} (CO), \quad \ldots\ldots$$

$$C + (O) \xrightarrow{i_4} CO, \quad \ldots\ldots$$

$$CO_2 + (CO) \xrightarrow{i_5} 2CO + (O).$$

$$CO + (CO) \xrightarrow[j_5]{} CO_2 + C$$

$$\boxed{CO + H_2O \xleftrightarrow{k_3} CO_2 + H_2} \quad (R4)$$

Expressions pour la vitesse de chaque réaction chimique du modèle :

(R1) {Blackwood, 1958}

$$k_1 = \frac{k_{11}\, p_{H2O} + k_{41}\, p_{H2O}\, p_{H2} + k_{51} p_{H2O}^2}{1 + k_{21}\, p_{H2} + k_{31}\, p_{H2O}} \qquad (kmol_{C\text{-}CO} . kg_C^{-1} . min^{-1})$$

$$k_1 = \frac{i_1 i'_1}{i'_1 + j_1}, \quad \ldots\ldots\ldots\ldots$$

$$k_2 = \frac{i_2}{j_2}, \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots$$

$$k_3 = \frac{j_4}{j_2} + \frac{i_1(j_3 + i'_1)}{j_3(j_1 + i'_1)} + \frac{i_1 i'_1}{j_2(j_1 + i'_1)},$$

$$k_4 = \frac{j_2 j_4}{j_2}, \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots$$

$$k_5 = \frac{i_1 i'_1}{i'_1 + j_1} \cdot \frac{2 j_4}{j_2}, \quad \ldots\ldots\ldots$$

$k_{11} = (4{,}9 \times 10^{-8}\, T^2 - 9{,}9 \times 10^{-5}\, T + 0{,}051) \times 10^5 \times e^{-60000 \times 4.,18/RT}$

(g-mol. min^{-1} .g^{-1} .atm^{-1})

$k_{21} = 35$ (atm^{-1})

$k_{31} = (6{,}3 \times 10^{-6}\, T^2 - 0{,}012\, T + 6{,}1)\, e^{-20000 \times 4{,}18/RT}$ (atm^{-1})

$k_{41} = (1{,}1 \times 10^{-8}\, T^2 - 2{,}2 \times 10^{-5}\, T + 0{,}011)\, e^{-30000 \times 4{,}18/RT}$ (g-mol. min^{-1} .g^{-1} .atm^{-2})

$k_{51} = 0.045$ (g-mol. min^{-1} .g^{-1} .atm^{-2})

(R2) {Blackwood, 1960}

$$k_2 = \frac{k_{12}\, p_{CO2}}{1 + k_{22}\, p_{CO} + k_{32}\, p_{CO2}} \qquad (kmol_{CO} .kg_C^{-1} .min^{-1})$$

$$k_{12} = i_1$$

$$k_{22} = \frac{i_2}{j_2} + \frac{j_5}{j_2}$$

$$k_{32} = \frac{i_1}{i_4} + \frac{i_3}{j_2}$$

$k_{12} = (7{,}6 \times 10^{-9}\, T^2 - 1{,}6 \times 10^{-5}\, T + 0{,}0084)\, e^{-76000 \times 4{,}18/RT}$ (g-mol. min^{-1} .g^{-1} .atm^{-1})

$k_{22} = -0{,}0024\, T^2 + 5{,}4\, T - 2{,}9 \times 10^3$ (atm^{-1})

$k_{32} = 6{,}2 \times 10^{-9}\, T^2 - 1{,}4 \times 10^{-5}\, T + 0{,}0075$ (g-mol. min^{-1} .g^{-1} .atm^{-2}]

(R4) {Biba, 1978}{Bussche, 1996}

$$k_3 = \frac{k_{13}\, \varepsilon}{(RT)^2} (p_{CO}\, p_{H2O} - p_{CO2}\, p_{H2}\, K_{eq}) \qquad (kmol.\ m^{-3}.s^{-1})$$

$k_{13} = 2{,}78\, e^{-12560/RT}$ ($m^3 . kmol^{-1} . s^{-1}$) ; $K_{eq} = 10^{\left(\frac{2073}{T} - 2.029\right)}$

Les vitesses de formation/consommation pour chaque espèce gazeuse dans les équations R1, R2 et R4 sont :

$$v_{H_2O} = -k_1 \frac{M_C}{60} \rho_s \frac{\rho_{H_2O}}{\rho_C} + k_3 \frac{M_{H_2O}}{3600} \qquad (kg_{H2O} .m^{-3} .s)$$

$$v_{H_2} = k_1 \frac{M_C}{60} \rho_s \frac{\rho_{H_2}}{\rho_C} - k_3 \frac{M_{H_2}}{3600} \qquad (kg_{H2} .m^{-3} .s)$$

$$v_{CO} = k_1 \frac{M_C}{60} \rho_s \frac{\rho_{CO}}{\rho_C} + 0{,}5k_2 \frac{M_{CO}}{60} \rho_s \frac{\rho_{CO}}{\rho_C} + k_3 \frac{M_{CO}}{3600} \qquad (kg_{CO} .m^{-3} .s)$$

$$v_{CO_2} = -k_3 \frac{M_{CO_2}}{3600} - k_2 \frac{M_{CO}}{60} \rho_s \frac{\rho_{CO_2}}{\rho_C} \qquad (kg_{CO2} .m^{-3} .s)$$

4.4.2.3. Variables et équations mathématiques du modèle

Le modèle comporte deux variables indépendantes : w_j et ε. Les notations utilisées sont : j = 1..5 = nombre d'espèces gazeuses (H_2O, CO, CO_2, H_2, N_2), w_j = fraction massique de l'espèce j, (g_j. $g_{melange}^{-1}$) et ε = la porosité. Toutes ces variables varient avec le rayon et avec le temps. Les équations mathématiques sont :

$$\boxed{\sum_j w_j = 1} \qquad (48)$$

$$\boxed{\frac{\partial \varepsilon}{\partial t} = \frac{1}{\rho_C} v_{char}} \qquad (49)$$

$$\boxed{\frac{\rho}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \, D * \frac{\partial w_j}{\partial r} \right) + v_j = 0} \qquad (50)$$

L'équation (50) represente une approximation sur des intervales de temps suffisament petites pour pouvoir négliger l'accumulation des gaz dans les pores. Ainsi cette équation de bilan qui suppose un régime stationnaire est valable, quoique le processus soit non stationnaire.

Conditions initiales: **t = 0, 0 ≤ r ≤ r_p**

w_j (0,r) = $w_{j,0}$

ε(0,r) = ε_0

Conditions aux limites:

CL1 (r = 0, t ≥ 0)

$$\frac{\partial w_j}{\partial r} = 0$$

CL2 ($r = r_p$, t ≥ 0)

$$- D * \left(\frac{\partial w_j}{\partial r} \right)_{r_p} = k_G (w_j - w_\infty)$$

Où w_∞ est la fraction massique de l'espèce dans l'atmosphère de gaz qui entoure la pastille. Le modèle utilise aussi des constantes et des variables dépendantes. Leur liste intégrale est donnée par la suite.

Liste des constantes et variables du modèle

1. $M = \dfrac{1}{\dfrac{1}{\sum_j \dfrac{w_j}{M_j}}}$ = masse moléculaire moyenne des gaz (g. mol^{-1}),
2. $T = T_0 + \beta t$ = température de la pastille (°C)
3. β = vitesse de chauffage/refroidissement (K. min^{-1})
4. t = temps (min)
5. $\rho_j = \dfrac{M_j}{V_0}\dfrac{T_0}{T}\dfrac{P}{P_0}10^{-3}$ = densité de chaque espèce gazeuse (kg. m^{-3})
6. $\rho = \dfrac{PM}{10^3 RT}$ = densité du mélange des gaz (kg. m^{-3})
7. ρ_C = densité du carbone pur = 200 (kg. m^{-3})
8. ρ_S = densité de la pastille solide = 1900 (kg. m^{-3})
9. ε_{in} = porosité initiale du char = 0,75 {Mermoud, 2006}
10. R_g = constante universelle des gaz idéaux = 8.2 × 10^{-5} (m^3.atm .mol^{-1} .K^{-1})
11. $D^* = D_m \dfrac{\varepsilon}{\tau}\left(\dfrac{T}{1173}\right)^{3/2}$ {Mermoud, 2006} = coefficient de diffusivité effectif (m^2.s^{-1})
12. τ = tortuosité = 1,5 {Mermoud, 2006}
13. $D_m = \dfrac{0{,}00143\times10^{-4}T^{1{,}75}}{\mathrm{P}\,\mathrm{M}_{\mathrm{AB}}{}^{1/2}\left[(\Sigma_v)_A{}^{1/3} + (\Sigma)_B{}^{1/3}\right]^2}$ {Reid, 1987} = le coefficient de diffusion moléculaire d'un mélange binaire des gaz à basse pression, formule de Fuller pour le mélange azote - eau (m^2.s^{-1}) ; $(\Sigma_v)_A = (\Sigma_v)_{N2} = 18{,}5$; $(\Sigma_v)_B = (\Sigma_v)_{H2O} = 13{,}1$; $M_{AB} = \dfrac{2}{\dfrac{1}{M_A} + \dfrac{1}{M_B}}$
14. μ = viscosité dynamique du mélange des gaz (Pa. s) ; les expressions empiriques pour les viscosités dynamiques de chaque gaz ont été trouvées par régression mathématique, comme suit :

Tableau IV.24.Viscosités dynamiques pour l'azote, l'eau, l'hydrogène, le monoxyde de carbone et le dioxyde de carbone {O. FLOAREA, 1980}

Espèce / T (°C)	μ (cP)				
	N_2	H_2O	H_2	CO	CO_2
600	0,0366	0,0299	0,0183	0,0363	0,0362
700	0,039	0,0331	0,0197	0,0387	0,0381
800	0,0413	0,0361	0,021	0,041	0,0418
1000	0,055	0,04	0,025	0,048	0,065
1400	0,068	0,052	0,03	0,059	0,09

$$\mu_{H2O} = 2{,}9\times10^{-9}T^2 + 2\times10^{-5}T + 0{,}011 \quad \text{(cP)}$$

$$\mu_{H2} = -3{,}4\times10^{-9}T^2 + 2{,}4\times10^{-5}T + 9{,}6\times10^{-6} \quad \text{(cP)}$$

$$\mu_{CO} = 5{,}8\times10^{-10}T^2 + 2{,}7\times10^{-5}T + 0{,}012 \quad \text{(cP)}$$

$$\mu_{CO2} = 8{,}6\times10^{-9}T^2 + 5\times10^{-5}T - 0{,}017 \quad \text{(cP)}$$

$$\mu_{N2} = -5{,}3\times10^{-9}T^2 + 5{,}5\times10^{-5}T - 0{,}009 \quad \text{(cP)}$$

$$\mu = \frac{M}{10^6\left(\frac{M_{H2O}\,fv_{H2O}}{\mu_{H2O}} + \frac{M_{H2}\,fv_{H2}}{\mu_{H2}} + \frac{M_{CO}\,fv_{CO}}{\mu_{CO}} + \frac{M_{CO2}\,fv_{CO2}}{\mu_{CO2}} + \frac{M_{N2}\,fv_{N2}}{\mu_{N2}}\right)} \quad \text{(Pa. s)}$$

15. $fv_j = w_j \frac{\rho}{\rho_j}$ = fraction volumique de chaque espèce gazeuse dans le mélange

(m_j^3. $m_{melange}^{-3}$)

16. $v = \frac{D_{N2-H2O}}{S_{tube}} = 0{,}011$ = vitesse d'écoulement des gaz à la surface de la pastille (m. s^{-1}) ;

D_{N2-H2O} = 33 (mL. min^{-1}) = 5,5 × 10^{-7} (m^3.s^{-1}) ;

$S_{tube} = \pi\, r_{int}^{\,2}$ = 3,14 × (8/2) × 10^{-6} (m^2) = 50,24 × 10^{-6} (m^2)

17. k_G = coefficient d'échange convectif de matière considéré comme constant pour n'importe quelle espèce gazeuse et égale à celui entre la vapeur d'eau et l'azote

~ 0,01 (m. s^{-1})

$$k_G = 1{,}6\frac{D_m}{d_p}\left[2 + \left(0{,}4\,\mathrm{Re}^{0{,}5} + 0{,}06\,\mathrm{Re}^{2/3}\right)Sc^4\right] \text{ {Mermoud, 2006}}$$

18. $\mathrm{Re} = \frac{\rho_0 v \phi_{ech}}{\mu_0}$ = nombre du Reynolds = 40,5

19. $Sc = \frac{\mu_0}{\rho_0 D_m}$ = nombre de Schmidt = 0,35

20. $\mu_0 = \dfrac{M_{H2O-N2}}{10^6\left(\dfrac{M_{H2O}\, fv^0{}_{H2O}}{\mu_{H2O}{}^0} + \dfrac{M_{N2}\, fv^0{}_{N2}}{\mu_{N2}{}^0}\right)} = 3{,}49\times10^{-11}$ = viscosité dynamique du mélange initial ($H_2O^{vap} - N_2$) en conditions initiales pour la gazéification (600 °C) (Pa. s)

21. $\rho_0 = \dfrac{P_0 M_{H2O-N2}}{10^3 R_g T} = 0{,}4279$ = densité du mélange initial ($H_2O^{vap} - N_2$) en conditions initiales pour la gazéification (T=600 °C) (kg. m^{-3}).

4.4.3. Résolution mathématique du modèle cinétique

L'algorithme suivant (Figure IV.33) a été utilisé pour la résolution des systèmes d'équations. Les variables indépendantes se modifient avec le rayon et le temps. Le déroulement de l'algorithme se fait dans l'ordre des étapes suivantes :

1. initialisation de la porosité au temps initial (t=0),
2. résolution des équations de bilan matière pour les espèces gazeuses (50) par l'algorithme de Newton-Raphson
3. calcul de la porosité après une variation du temps par discrétisation de l'équation (49)
4. nouvelle résolution des équations (50) pour les nouvelles valeurs de la porosité
5. vérification que le temps ne soit pas supérieur au temps maximal de gazéification considéré ; si ce n'est pas le cas, retour à l'étape 3 ; si c'est le cas arrêt du programme.

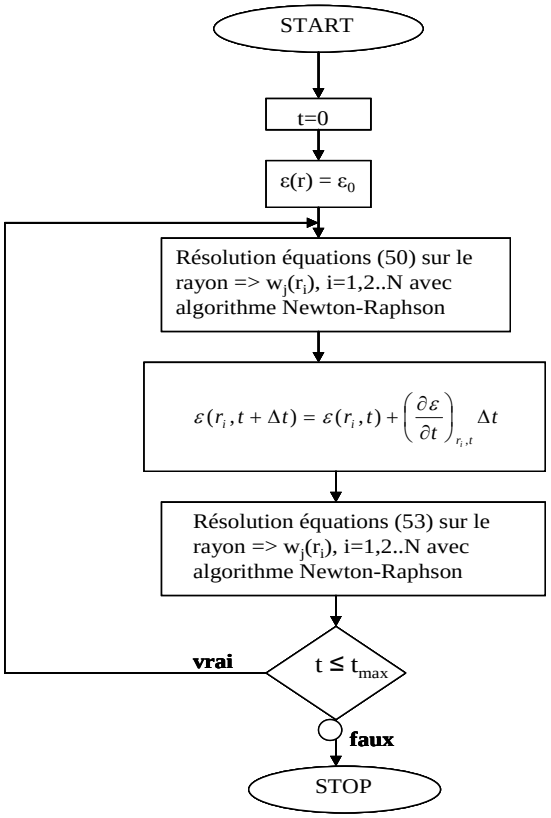


Figure IV.33. Organigramme de programmation pour le modèle de gazéification à la vapeur d'eau

L'algorithme de Newton-Raphson est une méthode itérative de résolution d'une équation. La solution trouvée utilise les séries de Taylor et cherche la valeur de la solution X pour laquelle l'expression Y(X) est nulle.

$$X = X_0 - Y(X_0)\left(\frac{\partial Y}{\partial X}\right)_{X_0}^{-1} \qquad (51)$$

Plus clairement, S est un vecteur de type X = (X_1 X_2 …. X) et Y(X) a la forme Y = (Y_1(X Y_2(X).. Y_M(X). Dans notre cas le Y(X) est un système d'équations (50) dans leur forme discrétisée. Le nombre des points choisis est de (4N-8), avec N = le nombre des points de discrétisations pour le rayon (ii).

Les équations (50) ont été discrétisées avant leur résolution avec cet algorithme. Les expressions utilisées pour la discrétisation ont été celles par deux points consécutifs (Figure IV.34).

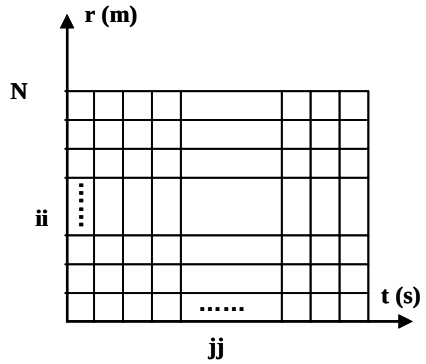


Figure IV.34. Maillage pour discrétisation sur deux dimensions

Donc, pour le vecteur S les éléments constitutifs sont :

$X_1 = w_{1,2}$, $X_2 = w_{1,3}$, … $X_{N-2} = w_{1,N-1}$,

$X_{N-1} = w_{2,2}$, $X_N = w_{2,3}$, … $X_{2N-4} = w_{2,N-1}$,

$X_{2N-3} = w_{3,2}$, $X_{2N-2} = w_{3,3}$, … $X_{3N-6} = w_{3,N-1}$,

$X_{3N-5} = w_{4,2}$, … $X_{4N-8} = w_{4,N-1}$.

Avec $w_{1,2}$ ... $w_{1,N-1}$ les fractions massiques des vapeurs d'eau, $w_{2,2}$ ... $w_{2,N-1}$ les fractions massiques de l'hydrogène, $w_{3,2}$ ... $w_{3,N-1}$ les fractions massiques du monoxyde de carbone, $w_{4,2}$ ... $w_{4,N-1}$ les fractions massiques du dioxyde de carbone entre les points de discrétisation no 2 et (N-1) sur le rayon. Les valeurs de ces variables dans les points 1 et N sont données par les conditions initiales et aux limites comme présenté ci-dessous.

- r = 0

$$\frac{\partial w_j}{\partial r} = 0 \Leftrightarrow \frac{w_{j,ii+1} - w_{j,ii}}{\Delta r} = 0 \Rightarrow w_{j,2} = w_{j,1}$$

- $r = r_p$

$$D^* \frac{\partial w_j}{\partial r} = k_G\left(w_j - w_\infty\right) \Leftrightarrow w_{j,N} = \frac{w_{j,N-1} + (\Delta r\ k_G w_j)}{\left(D^* + \Delta r\ k_G\right)}$$

La discrétisation des équations (50) a suivi les étapes présentées par la suite. Dans un premier temps le système d'équations (50) a été développé et les variables remplacées de manière a rendre possible la séparation des constantes du reste :

$$\frac{PM}{RT}\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{D_m}{\tau}\varepsilon\frac{T^{3/2}}{1173^{3/2}}\frac{\partial w_j}{\partial r}\right)+v_j=0 \qquad (52)$$

Avec les notations : $Z_0=\frac{D_m\varepsilon}{\tau RT}$ et $Z_1=\frac{2D_m\varepsilon}{\tau RTr}$ est obtenue l'équation suivante :

$$Z_0\frac{\partial^2 w_j}{\partial r^2}+Z_1\frac{\partial w_j}{\partial r}+\frac{v_j}{PM}=0 \qquad (53)$$

La discrétisation aux différences finies de l'équation (53) donne l'expression ci-dessous (variation avec le temps par jj, variation avec le rayon par ii) :

$$Z_{0,ii}^{jj}\frac{w_{j,ii+1}^{jj}-2w_{j,ii}^{jj}+w_{j,ii-1}^{jj}}{\Delta r^2}+Z_{1,ii}^{jj}\frac{\left(w_{j,ii+1}^{jj}-w_{j,ii}^{jj}\right)}{\Delta r}+\frac{v_{j,ii}^{jj}}{P_{ii}^{jj}M_{ii}^{jj}}=0 \qquad (54)$$

Pour rappel, l'algorithme mathématique utilise ces formes discrétisées (54), premièrement pour une porosité initiale constante sur le rayon. Après le calcul avec l'algorithme Newton-Raphson des fractions massiques des gaz à un moment donné du temps, une autre porosité est calculée et le calcul itératif continue jusqu'au temps final de réaction.

4.4.4. Résultats du modèle cinétique en four Aubry modifié

Les résultats du modèle cinétique comprennent la variation de la porosité dans la pastille pendant le processus et l'évolution du taux de conversion avec le temps.

Déduction de l'expression mathématique du taux de conversion :

Initialement la masse de la pastille, pores exclus, est la suivante :

$$m_{p,0}=V_p\left(1-\varepsilon_0\right)\rho_s \qquad (55)$$

Avec : V_p = volume de la pastille sphérique sans pores et ρ_s = densité de la pastille solide = 1900 (kg. m^{-3}). À un moment donné dans le temps, elle devient :

$$m_p=V_p\left(1-\varepsilon\right)\rho_s \qquad (56)$$

La valeur de la porosité moyenne sur le rayon (porosité globale pour la pastille) à un moment donné est calculée en moyennant sa valeur sur le volume de la pastille, comme dans l'expression ci-dessous :

$$\bar{\varepsilon}(r,t)=\frac{1}{\frac{4}{3}\pi r_p^{\,3}}\int_0^{r_p}4\pi r_p^{\,2}\varepsilon(r)dr \qquad (57)$$

Le taux de conversion est le rapport entre la masse consommée à un moment donné et la masse initiale :

$$\alpha(r,t)=\frac{m_{p,0}-m_p}{m_{p,0}}=\frac{\varepsilon(r,t)-\varepsilon_0(r,0)}{1-\varepsilon_0(r,0)} \tag{58}$$

À partir de l'expression (58) est facilement déduite la relation de calcul pour la perte de masse totale au cours de ce processus en fonction du taux de conversion moyen sur le rayon :

$$\boxed{\frac{\Delta m(t)}{m_0}=\overline{\alpha}(t)} \tag{59}$$

Le modèle est appliqué pour le four Aubry ont été mesurés les quantités des gaz formés ainsi que celles du solide. Pour ce cas expérimental les valeurs des données nécessaires dans le modèle cinétique sont :

- masse initiale de la pastille ~ 11,4 g,
- diamètre de la pastille = 46,7 mm
- fractions massiques initiales conformèment Tableau IV.25
- pression = 1,1 atm
- porosité initiale = 0,75.

Les résultats obtenus avec ce modèle sont donnés en Figures de IV.35 à IV.40 ci-dessous et dans les Tableaux IV.25 et IV.26. Nous observons dans le Tableau IV.26 qui fait la comparaison entre les valeurs des masses simulées et expérimentales que le modèle donne des bons résultats pour les pertes de masse dans le cas des humidités relatives grandes (50 et 80 %) surtout pour le protocole G2.

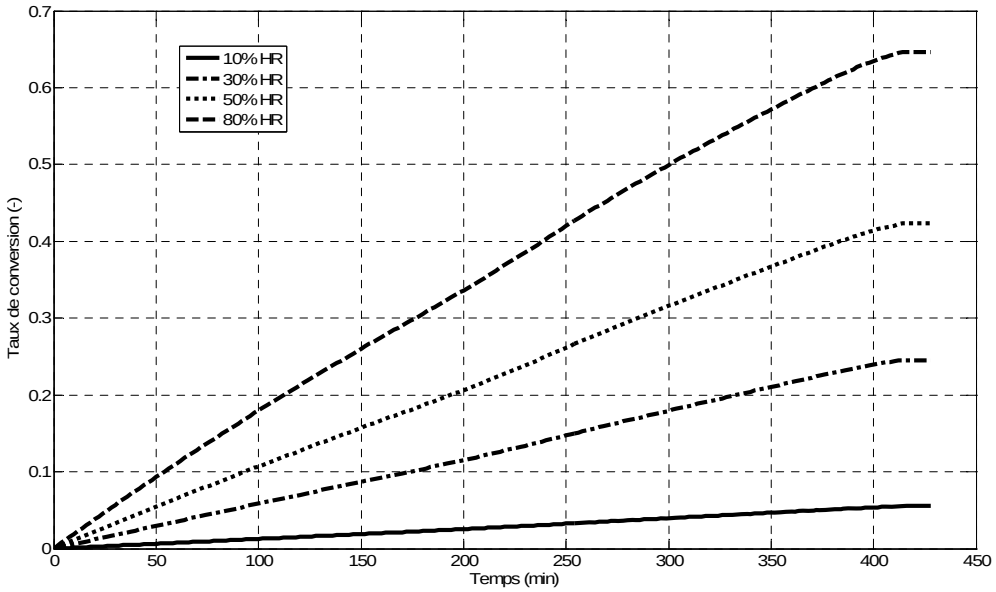


Figure IV.35. Courbe simulée de l'évolution du taux de conversion du solide suivant le taux d'humidité en fonction du temps (cellulose, four Aubry modifié)

Tableau IV.25. Fractions massiques initiales du mélange vapeurs d'eau-azote pour la gazéification

HR (60 °C) (%)	P_{H2O}^{vap} (atm)	$D_{N,H2O}=P_{H2O}^{vap}*D_V/RT$ (mole.min^{-1} .10^5)	D_M^{H2O} (g.min^{-1})	P_{N2} (atm)	$D_N^{N2}=P_{N2}*D_V/RT$ (mole.min^{-1} . 10^3)	D_M^{N2} (g.min^{-1}. 10^2)	D_M^t (g.min^{-1}. 10^2)	w_{H2O} ($g_{H2O}.g_{H2O+N2}^{-1}$)	w_{N2} ($g_{H2O}.g_{H2O+N2}^{-1}$)
10	0,02	2,42	4,35 × 10^{-4}	2,9	3,5	9,8	9,84	0,004	0,996
30	0,06	7,25	0,0013	2,9	3,5	9,8	9,93	0,01	0,99
50	0,10	12,1	0,0020	2,9	3,5	9,8	10,00	0,02	0,98
80	0,16	19,3	0,0035	2,9	3,5	9,8	10,15	0,03	0,97

Tableau IV.26. Résultats du modèle cinétique de Mermoud pour la gazéification en four Aubry

Protocoles et expériences en four Aubry	HR (60°C) (%)	Masse initiale (g)	Masse finale expérimentale (g)	Masse finale simulée (g)
P[1]	-	50,0	**11,5**	**-**
P[2]	-	49,4	**11,6**	**-**
G2[1]	10	49,7	**9,1**	***10,8***
G2[2]	30	50,0	**9,0**	***8,9***
G2[3]	50	50,0	**10,3**	***7,0***
G2[4]	80	50,0	**9,6**	***4,4***
G2[5*]	80	50,0	**9,2**	***4,4***
G2[6*]	80	49,7	**9,1**	***4,4***
G1	95 (75°C)	9,7	**1,0**	**-**
GR[1]	10	11,1	**8,7**	***10,8***
GR[2]	30	11,5	**8,6**	***8,9***
GR[3]	50	11,6	**8,5**	***7,0***
GR[4*]	80	11,4	**8,0**	***4,4***

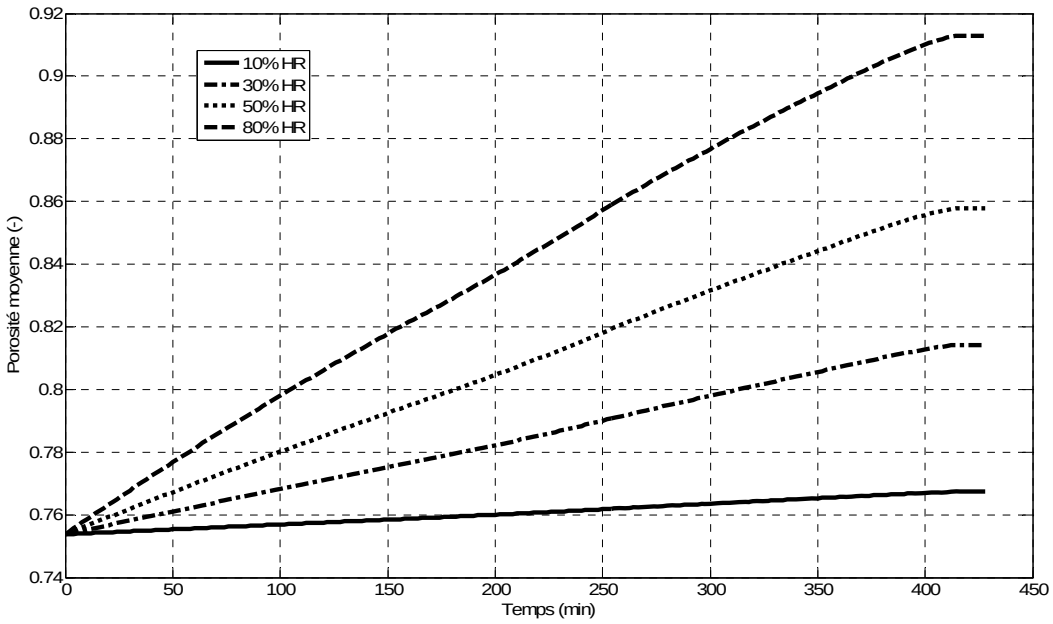


Figure IV.36. Courbe simulée de la variation de la porosité moyenne de la pastille suivant le taux d'humidité en fonction du temps (cellulose, four Aubry modifié)

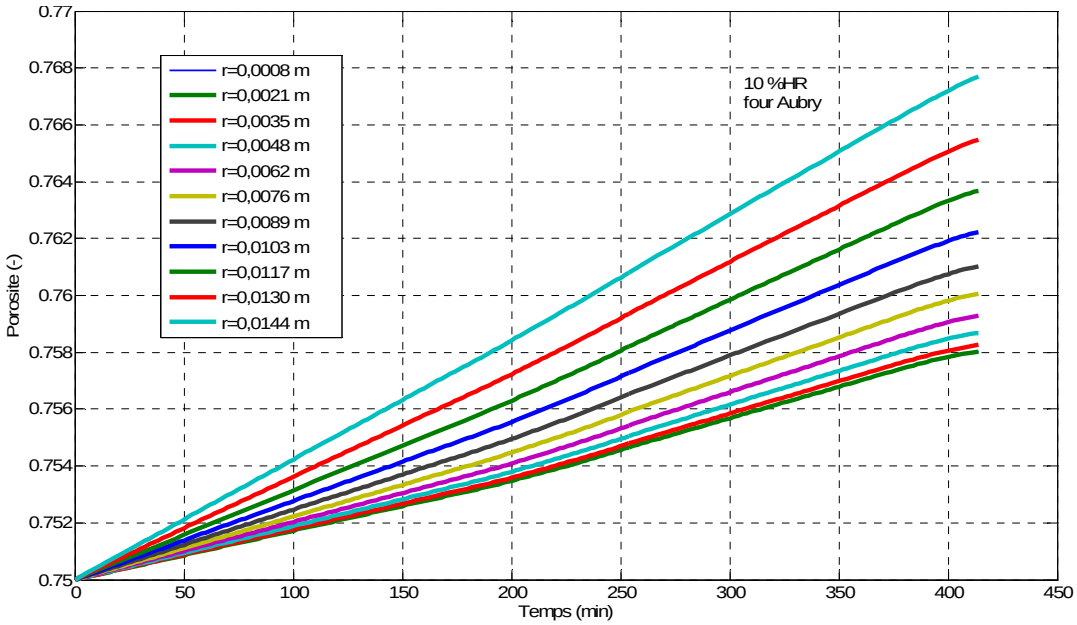


Figure IV.37. Simulation pour la variation de la porosité de la pastille avec le temps et le rayon (four Aubry modifié, 10 % HR)

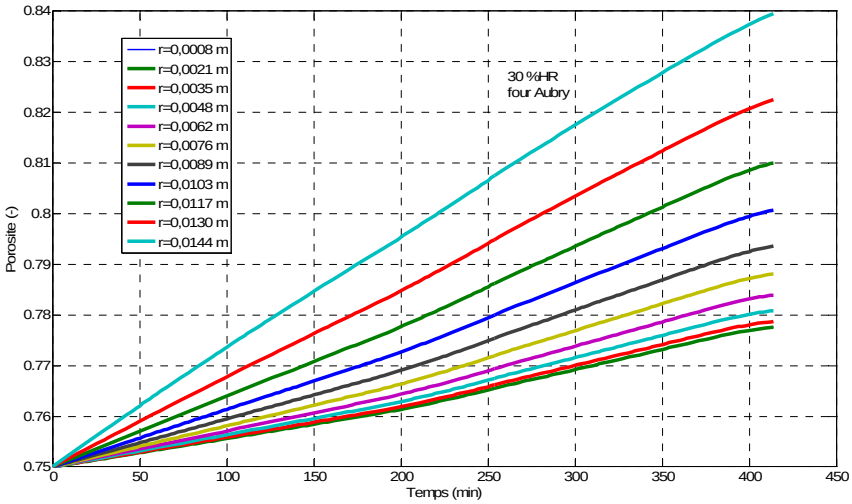


Figure IV.38. Simulation pour la variation de la porosité de la pastille avec le temps et le rayon (four Aubry modifié, 30 %HR)

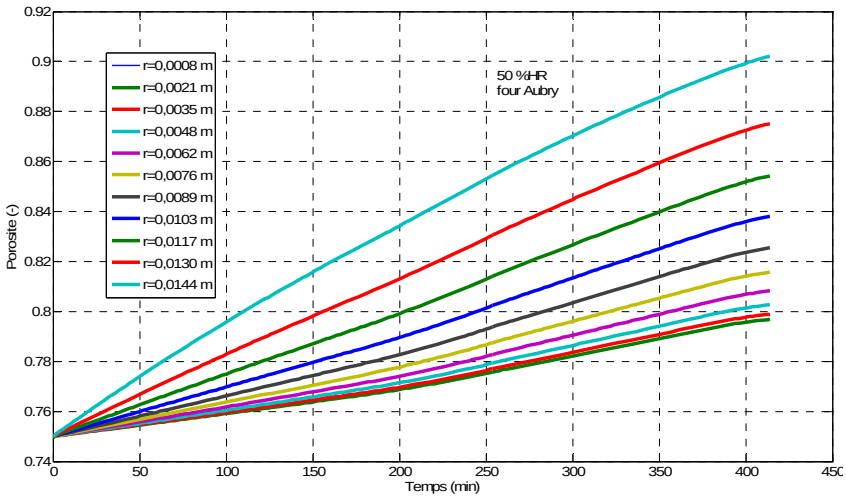


Figure IV.39. Simulation pour la variation de la porosité de la pastille avec le temps et le rayon (four Aubry modifié, 50 %HR)

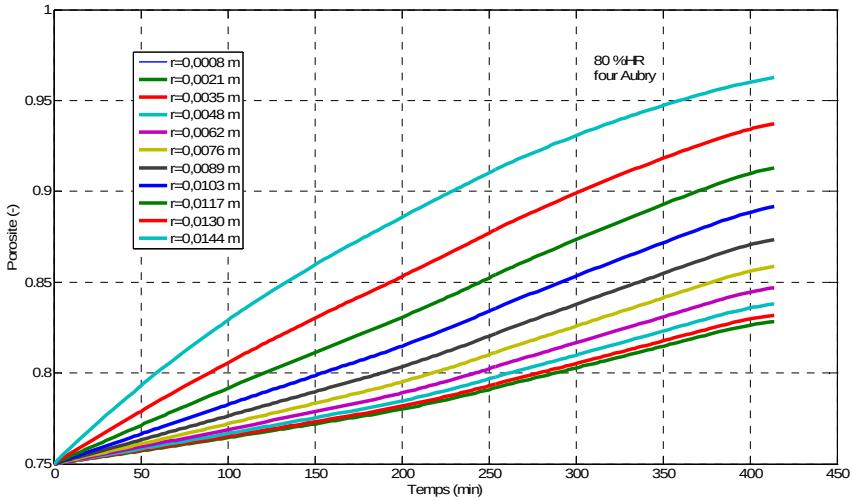


Figure IV.40. Simulation pour la variation de la porosité de la pastille avec le temps et le rayon (four Aubry modifié, 80 %HR)

Dans l'ensemble de ces figures nous observons que la porosité à la surface extérieure de la pastille est plus grande et varie plus avec le temps qu'à son coeur. L'augmentation de l'humidité relative de l'agent réactif (10, 30, 50, 80 % HR) produit une augmentation de la porosité finale de la pastille ainsi que du taux de conversion du solide. Les variations des masses normalisées sont données en Figure IV.41. L'ensemble des résultats de ce modèle est regroupé dans le Tableau IV.27.

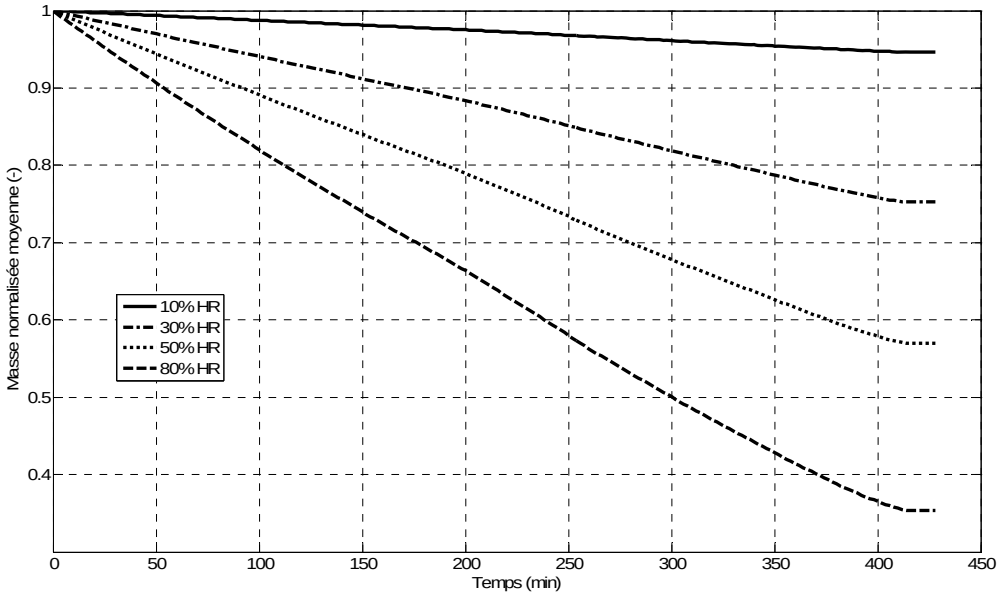


Figure IV.41. Simulation de la variation de la masse normalisée avec le temps (four Aubry modifié)

Les Figures de IV.42 à IV.45 montrent la variation des gaz H_2O, H_2, CO et CO_2 au temps final de gazéification. Nous pouvons facilement observer dans l'ensemble de ces figures que la réaction se produit avec une conversion meilleure au cœur de la pastille. Le modèle utilisé ne produit pas un syngaz utile pour une synthèse Fischer-Tropsch car pour toutes les humidités relatives le rapport molaire H_2/CO reste invariable à 1,0. Le modèle donne un gaz de synthèse sans CO_2 et CH_4.

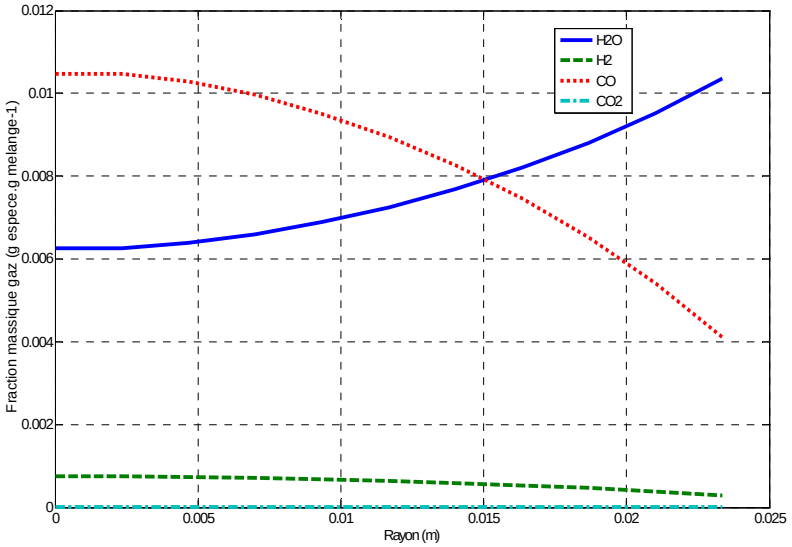


Figure IV.42. Variation des fractions massiques des gaz avec le rayon de la pastille au temps final de gazéification pour 10 %HR

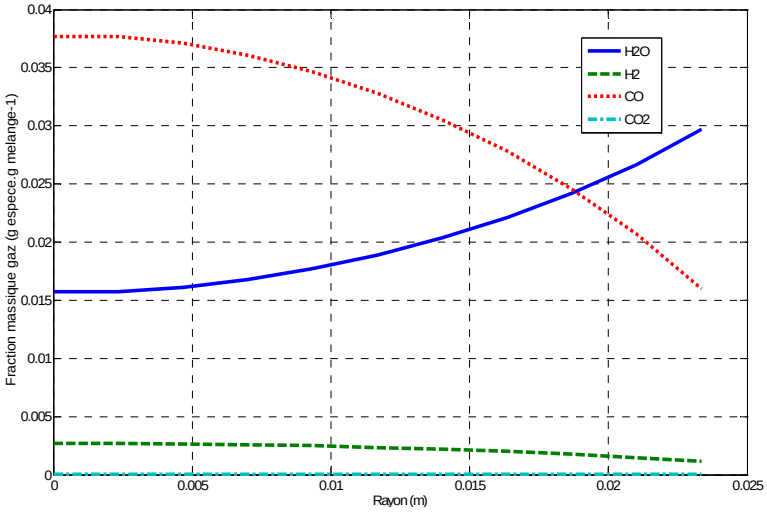


Figure IV.43. Variation des fractions massiques des gaz avec le rayon de la pastille au temps final de gazéification pour 30 %HR

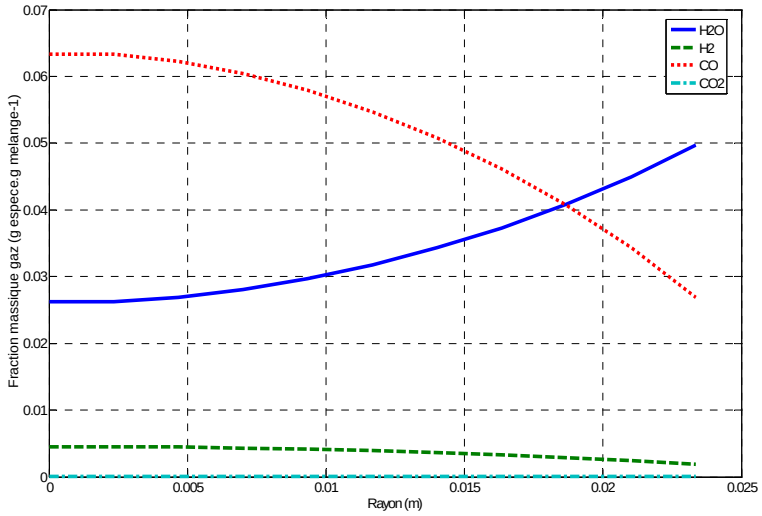


Figure IV.44. Variation des fractions massiques des gaz avec le rayon de la pastille au temps final de gazéification pour 50 %HR

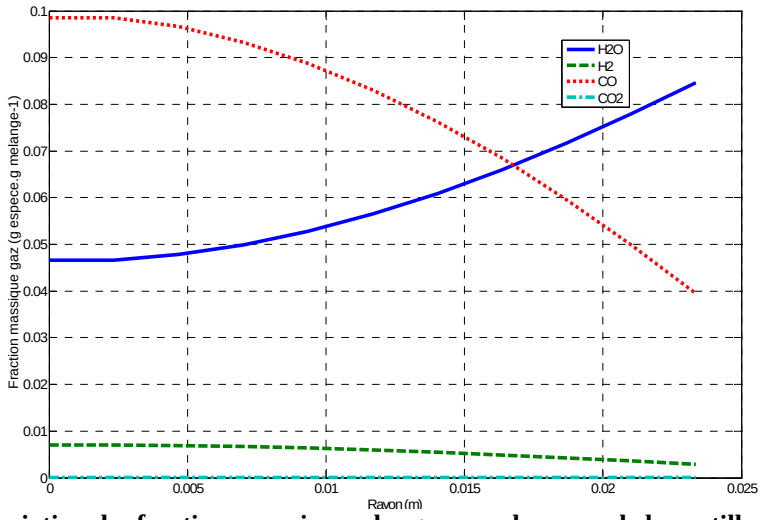


Figure IV.45. Variation des fractions massiques des gaz avec le rayon de la pastille au temps final de gazéification pour 80 %HR

Dans l'ensemble de ces figures et du Tableau IV.27 nous observons de plus que l'augmentation de l'humidité des vapeurs d'eau augmente la porosité de la pastille dès la fin du premier palier. Une raison possible c'est que le début de la gazéification se passe déjà au moment où le mélange initial est plus riche en vapeurs d'eau. Le taux de conversion du solide augmente lui aussi avec l'augmentation de ce taux d'humidité relative de la vapeur d'eau. Toutefois, le rapport molaire H_2/CO simulé reste invariable à 1,0 pour toutes les humidités relatives testées. La masse solide finale obtenue avec le protocole G2 est supérieure à celle du protocole GR. Par exemple, pour 10% HR elle est de 9,1g pour le premier et de 8,7g pour le dernier. La raison très possible est que pour le protocole G2 la pyrolyse continue encore pendant le palier de 180 minutes à 600 °C pour l'introduction de la vapeur d'eau. La masse finale simulée varie au sens inverse de celle de l'humidité relative de la vapeur d'eau.

Tableau IV.27. Résultats du modèle de Mermoud pour le four Aubry modifié (m_{in} ~ 11.4 g, ε_{in} = 0,75, $[H_2/CO]_{simulé}$= 1)

HR 60 °C (%)	Temps* (min)	m_{exp} (g)		m_{sim} (g)	Taux conversion (-)	$\varepsilon_{moyenne}$ (-)	$[H_2/CO]_{exp}$ (molaire)	
		G2	GR				G2	GR
10	180	-	-	10,99	0,02	0,76	0,3	0,08
	260	-	-	10,94	0,03	0,76	-	-
	380	**9,1**	**8,7**	**10,8**	**0,05**	**0,77**	**2,8**	**2,2**
30	180	-	-	10,3	0,10	0,78	-	-
	260	-	-	9,7	0,15	0,79	-	-
	380	**9,0**	**8,6**	**8,9**	**0,22**	**0,81**	**3,1**	**2,4**
50	180	-	-	9,4	0,2	0,79	0,13	0,13
	260	-	-	8,4	0,3	0,82	-	-
	380	**10,3**	**8,5**	**7,0**	**0,4**	**0,85**	**2,8**	**2,2**
80	180	-	-	7,9	0,3	0,83	0,12	-
	260	-	-	6,4	0,4	0,86	-	-
	380	**9,3**	**8,0**	**4,4**	**0,6**	**0,90**	**2,1**	**2,4**

180 min =fin palier à 600 °C ; 260 min = fin rampe de gazéification ; 380 min =fin palier à 1400 °C

En conclusion, dans tous ces figures et tableaux nous observons que le modèle donne des bons résultats pour les pertes de masse dans le cas des humidités relatives grandes (50 et 80 %) surtout pour le protocole G2 par rapport à sa variante, le protocole GR. Le taux moyen de conversion simulé augmente proportionnellement avec la pression partielle de la vapeur d'eau. Toutefois il ne dépasse pas 60% pour 80% HR. La porosité moyenne simulée augmente dans le même sens que la conversion : de 0,77% à la fin de la gazéification pour 10% HR jusqu'à 0,90% pour 80% HR. La masse finale simulée varie au sens inverse de celle de l'humidité relative de la vapeur d'eau. La porosité obtenue par ce modèle à la surface extérieure de la pastille est plus grande que celle initiale. Sa variation avec le temps est plus forte à la surface de la pastille qu'à son coeur. La réaction se produit avec une conversion meilleure au cœur de la pastille. Le modèle utilisé ne produit pas un syngaz utile pour une synthèse Fischer-Tropsch car pour toutes les humidités relatives le rapport molaire H_2 : CO reste invariable à 1,0.

4.5. Conclusions

Les objectifs de ce chapitre sont :

1. l'étude expérimentale de la pyrolyse lente sous azote de la cellulose dans les deux installations mentionnées auparavant
2. la simulation du processus de pyrolyse par le fittage d'un modèle cinétique de littérature
3. l'application d'une méthode isoconversionnelle pour l'identification du mécanisme réel du processus de pyrolyse
4. la recherche d'une méthodologie expérimentale pour la gazéification à la vapeur d'eau ayant comme but ultime l'obtention d'un gaz de synthèse utile pour un procédé Fischer-Tropsch (rapport molaire CO : H_2 compris entre 1,6 : 1 et 2,3 : 1) suivie par sa validation
5. la proposition et l'implémentation d'un modèle mathématique de la gazéification à la vapeur d'eau d'une pastille de carbone à échelle pilote

Pour les mesures d'analyse par gaz chromatographie les objectifs sont :

- déterminer la composition du syngaz obtenu,
- vérifier l'obtention du taux molaire H_2 : CO souhaité
- étudier les variations des taux des principaux composés du syngaz émis pendant le procédé de gazéification à la vapeur d'eau en four Aubry modifié.

Les résultats obtenus sont :

1. les courbes pour la pyrolyse lente de la cellulose ont des allures en concordance avec la littérature, toujours avec une perte de masse totale pour le cas du four Aubry. Pendant l'étape de déshydratation la cellulose perd toute son humidité. Pour le cas des vitesses de chauffage plus grandes (10 et 15 $K.min^{-1}$) en four Aubry, cette perte est plus grande. Pendant l'étape de pyrolyse le matériau ne perd pas toute sa teneur en matières volatiles. Les différences observées entre les résultats obtenus sur les deux installations so explicables de la même manière que pour le cas du polychloroprène.
2. nous avons choisi un modèle cinétique de littérature qui le considère comme le meilleur pour ce processus et ce matériau. Il porte le nom de modèle de Kilzer-Broido modifié (KBM) et a considéré quatre éspèces (cellulose, anhydrocellulose, gaz, goudrons, « char »). Le modèle est de type loi des puissances, de premier ordre. Les paramètres cinétiques estimés ont été le facteur pré exponentiel (A) et l'énergie d'activation (E). Les résultats obtenus pour les expériences en TG-ATD montrent un écart important par rapport à la littérature. Pour ce cas, la formation des goudrons présente une faible énergie d'activation tandis que les autres trois réactions une très elevée. Pour les expériences en four Aubry les valeurs obtenues pour les paramètres cinétiques (A, E) sont cohérents, bien que s'écartent des valeurs de la littérature. La quantité de char formé se diminue avec l'augmentation des vitesses de chauffage, ce qui est néanmoins en contradiction avec les résultats expérimentaux (conformément Figure IV.5) où nous pouvons constater le comportement inverse.
3. l'appoximation de Coats et Redfern a été utilisée comme méthode isoconversionnelle. Pour rappel, celle-ci une méthode graphique pour le calcul de la variation de l'énergie d'activation (E) avec le taux de conversion (α). À partir des résultats expérimentaux

de pyrolyse lente de la cellulose en four Aubry nous avons observé un changement demécanisme à partir d'un taux de conversion de 0,4.

4. Deux protocoles de gazéification à la vapeur d'eau ont été testés afin de choisir le meilleur du point de vue de la composition finale des gaz qui doit être égale à celle demandée par la synthèse Fischer-Tropsch. Le premier protocole, G1, comprend l'introduction de la vapeur d'eau en simultanée de la pyrolyse, à 170 °C. Le deuxième, G2, comprend cette étape d'introduction de la vapeur après la pyrolyse, à 600 °C. Finalement, le dernier protocole a été choisi en tant que protocole de gazéification à la vapeur d'eau. Pour celui-ci les résultats obtenus pour la composition des gaz à la sortie ont été excellents, c'est-à-dire un rapport molaire H_2 : CO compris entre 1,6-2,3 :1. L'augmentation de la pression partielle des vapeurs d'eau (de leur humidité relative) a pour effet de diminuer le taux de CO_2 et d'augmenter ceux de H_2, CO et CH_4 du syngaz final. Le gaz obtenu après l'étape de pyrolyse est riche en CO et CO_2. Le rapport molaire H_2 : CO obtenu pour la gazéification avec le protocole G2 est supérieur à celui obtenu avec sa variante qui fait la gazéification du résidu obtenu pendant l'étape de pyrolyse, le protocole GR.
5. Un modèle mathématique de simulation, à l'échelle pilote, de la gazéification a été obtenu par adaptation d'un modèle existant (nommé modèle de Mermoud), à la réalisation de nos conditions opératoires. Il prends en compte les transferts matières et est basé sur l'évolution de la porosité d'une particule sphérique équivalente. Le modèle donne des bons résultats pour les pertes de masse dans le cas des humidités relatives grandes (50 et 80 %) surtout pour le protocole G2 par rapport à sa variante, le protocole GR. Le taux moyen de conversion simulé augmente proportionnellement avec la pression partielle de la vapeur d'eau, soit HR. Toutefois il ne dépasse pas 60% pour 80% HR. La porosité moyenne simulée augmente dans le même sens que la conversion : de 0,77% à la fin de la gazéification pour 10% HR jusqu'à 0,90% pour 80% HR. La masse finale simulée varie au sens inverse de celle de l'humidité relative de la vapeur d'eau. La porosité obtenue par ce modèle à la surface extérieure de la pastille est plus grande que celle initiale. Sa variation avec le temps est plus forte à la surface de la pastille qu'à son coeur. La réaction se produit avec une conversion meilleure au cœur de la pastille. Le modèle utilisé ne produit pas un syngaz utile pour une synthèse Fischer-Tropsch car pour toutes les humidités relatives le rapport molaire H_2 : CO reste invariable à 1,0.

Par la suite, le dernier chapitre de la thèse, traitera sur l'étude de la pyrolyse de la biomasse à l'échelle laboratoire. Le but est de mieux comprendre les interactions qui peuvent se dérouler entre les composants d'un bois naturel durant sa pyrolyse.

V. Étude de la pyrolyse lente sous azote de la biomasse

Préambule

Ce chapitre porte sur l'étude de la dégradation thermique de la biomasse. Dans ce domaine il existe déjà de nombreuses recherches dont le but est d'améliorer notre compréhension des mécanismes mis en jeu lors de ce processus. Parmi celles-ci nous nous intéressons dans ce chapitre à celles qui traitent de la nature des interactions entre les principaux composés de la biomasse, c'est-à-dire la cellulose, l'hémicellulose et la lignine. Comme références, nous considérerons comme pertinentes, les études de Hosoya {Hosoya, 2007} et de Couhert {Couhert, 2009}. Les conclusions sur les interactions possibles ne sont pas unitaires car elles dépendent beaucoup des conditions de dégradation thermique, notamment de la température et de la présence des minéraux dans la biomasse.

Nous étudierons le comportement de divers mélanges des constituants de la biomasse pour comprendre les interactions qui peuvent se dérouler entre ceux-ci durant la pyrolyse. Pour les besoins de l'étude nous réaliserons des mélanges binaires des trois principaux composés d'un bois (cellulose, hémicellulose et lignine) dans des pourcentages massiques respectifs variables (25 : 75, 50 : 50 et 75 : 25) ainsi qu'un mélange ternaire assimilé à un bois modèle. Les proportions retenues dans ce bois modèle pour chacun des constituants sont celles communément rencontrées dans la littérature pour le bouleau, choisi en tant que référence {SESAMES, 2006} (Tableau II.1). Nous utiliserons dorénavant les notations suivantes pour qualifier les composés et les mélanges étudiés :

- C, L, H pour cellulose, lignine, hémicellulose,
- CL 2575 pour un mélange de cellulose et lignine dans des pourcentages massiques respectifs de 25 pour la cellulose et 75 pour la lignine
- CH 2575 pour un mélange de cellulose et hémicellulose en pourcentages massiques respectifs de 25 pour la cellulose et 75 pour l'hémicellulose
- LH2575 pour un mélange de lignine et hémicellulose dans des pourcentages massiques respectives de 25 pour la lignine et 75 pour l'hémicellulose
- CLH 402139 pour le mélange théorique (bois modèle) de bois de bouleau dans des pourcentages massiques respectifs de 40 pour la cellulose, 21 pour la lignine et 39 pour l'hémicellulose.

Tous les mélanges sont faits par un malaxage simple des composés purs dans les proportions massiques considérées (Annexe no 1). Celui-ci a lieu à la pression atmosphérique et est suivi par un compactage à 30 kN pendant 3 minutes

5.1. Résultats expérimentaux

La pyrolyse sous azote de la biomasse a comporté l'étude des échantillons purs des principaux constituants de celle-ci (cellulose, lignine, hémicellulose), des mélanges deux à deux de ses constituants en différentes proportions massiques (25 :75, 50 :50 et 75 :25), d'un bois naturel de bouleau ainsi que d'un bois modèle de la même espèce. Pour le bois réel, deux échantillons ont été testés, différenciés par leur contenu en écorce. Ainsi le premier, nommé « bois naturel no 1 » est un bois auquel nous avons enlevé l'écorce tandis que le deuxième, nommé « bois naturel no 2 » est le bois dans son état naturel.

L'analyse élémentaire et immédiate de tous ces échantillons est donnée dans les Tableaux V.1 et V.2 ci-dessous.

Tableau V.1. Caractérisation du bois modèle et du bois naturel (analyse élémentaire)

Nom du matériau	Analyse élémentaire (% massique base sèche)					
	C	H	N	S	O	Autres (Cl, S, Na etc.)
CLH 402139	41,64 ± 0,15	5,57 ± 0,61	0	0	32,95 ± 1,70	19,84 ± 2,46
Bois naturel (bouleau)	44,36 ± 0,05	3,94 ± 0,77	0,57 ± 0,12	0	*51,13 ± 0,94	

Tableau V.2. Caractérisation des mélanges des composés du bois et du bois réel

Nom du matériau	Analyse immédiate (% massique base sèche)			Humidité (% massique base humide)
	Taux cendres	Matières volatiles (base sèche / base sèche décendrée)	Carbone fixe Equation 32	
CL 2575	6,9	66,7 / 71,6	21,5	0,9
CL 5050	4,4	74,8 /78,2	17,4	1,0
CL 7525	1,7	82,1 / 83,5	14,8	0,9
CH 2575	2,6	82,9 / 85,2	12,2	0,7
CH 5050	1,9	85,8 / 87,5	10,6	1,0
CH 7525	0,7	87,2 / 77,4	21,9	5,8
LH 2575	5,6	73,0 / 71,6	22,8	10,2
LH 5050	7,4	66,3 / 66,2	26,4	11,4
LH 7525	8,7	60,5 / 77,9	13,4	11,4
CLH 402139	4,7	74,3 / 77,9	17,4	9,6
Bois naturel (bouleau)	0,5	84,9 / 85,4	14,1	7,6

5.1.1. Résultats expérimentaux en TG-ATD

5.1.1.1. Analyse des courbes

Les courbes d'analyse thermique obtenues pour la pyrolyse de la biomasse en atmosphère d'azote dans le TG-ATD ont des allures diverses en fonction du matériau étudié : à une seule étape de dégradation pour le cas de la cellulose et à plusieurs étapes de dégradation plus ou moins bien délimitées pour les autres cas (hémicellulose, lignine, mélanges deux à deux, bois modèle et bois réel).

On rappelle que les résultats sont obtenus avec les paramètres expérimentaux suivants : échantillon sous forme de morceau de pastille (forme irrégulière), débit des gaz de 50 $mL.min^{-1}$, une seule vitesse de chauffage de 30 $K.min^{-1}$ pour la technique EGA avec couplage IRTF, palier d'une heure à la température maximale (1400 ˚C), creusets en Platine et capacité de 0,1 mL, température mesurée tout près de l'échantillon (en dessous du creuset à échantillon). Il faut mentionner que la température mesurée est assimilée à celle de l'échantillon suivant les conditions décrites au Chapitre 2.3.

La pyrolyse de la biomasse est un processus très complexe du fait de la structure micromoléculaire de celle-ci. Les courbes obtenues sont données dans les Figures V.1 à V.15. Pour le cas de la cellulose de nouveaux essais ont été réalisés spécifiquement pour l'étude de ce chapitre et cela séparément de ceux présentés aux Chapitre 4. Nous avons opté pour cette solution de manière à ce que les conditions de réalisation des essais sur l'étude de la biomasse soit bien similaires dans le temps et dans l'espace pour l'ensemble des constituants, évitant ainsi d'éventuels artefacts toujours envisageables.

Les informations lues sur l'ensemble de ces courbes sont groupées dans les Tableaux V.3 et V.4.

La description des courbes nous permet de dire que :

- La courbe de la dégradation de la cellulose (Figure V.1) présente deux pertes de masse, la première due à la déshydratation et la deuxième due à la pyrolyse proprement dite ; le résidu obtenu est d'environ 15%,
- la courbe de la dégradation de l'hémicellulose (Figure V.2) présente quatre pertes de masse, avec un résidu d'environ 20%
- la courbe de la dégradation de la lignine (Figure V.3) présente trois principales pertes de masse ; pendant l'étape B il existent trois processus secondaires qui s'enchaînent ; le résidu obtenu pour ce composé est d'environ 45%
- les courbes de dégradation du bois naturel (Figures V.13 et V.14) présentent trois étapes, avec l'étape B dont la DTG révèle l'existence de deux étapes superposées; le résidu du bois sans écorce (bois no 1) est plus faible que celui du bois avec écorce (bois no 2) : 20% vs 25%
- la courbe de dégradation du bois modèle (Figure V.15) présente aussi trois principales pertes de masse, comme celles du bois réel, avec un enchaînement de trois processus secondaires pendant l'étape B ; le résidu obtenu est d'environ 25%
- les courbes de dégradation des mélanges cellulose-hémicellulose (Figure V.7 à V.9) présentent deux principales pertes de masse chacune, avec enchaînement des processus secondaires pendant l'étape B ; le résidu solide obtenu est d'environ 25% pour toutes à l'exception du dernier mélange (75 : 25) qui donne environ 10%.

- les courbes de dégradation des mélanges cellulose-lignine (Figures V.4 à V.6) et lignine – hémicellulose (Figures V.10 à V.12) présentent trois étapes chacune, avec des processus secondaires pour les dernières ; les résidus obtenus sont d'environ 40% pour toutes à la seule exception du mélange lignine-hémicellulose 25 : 75 qui donne environ 25% résidu au final

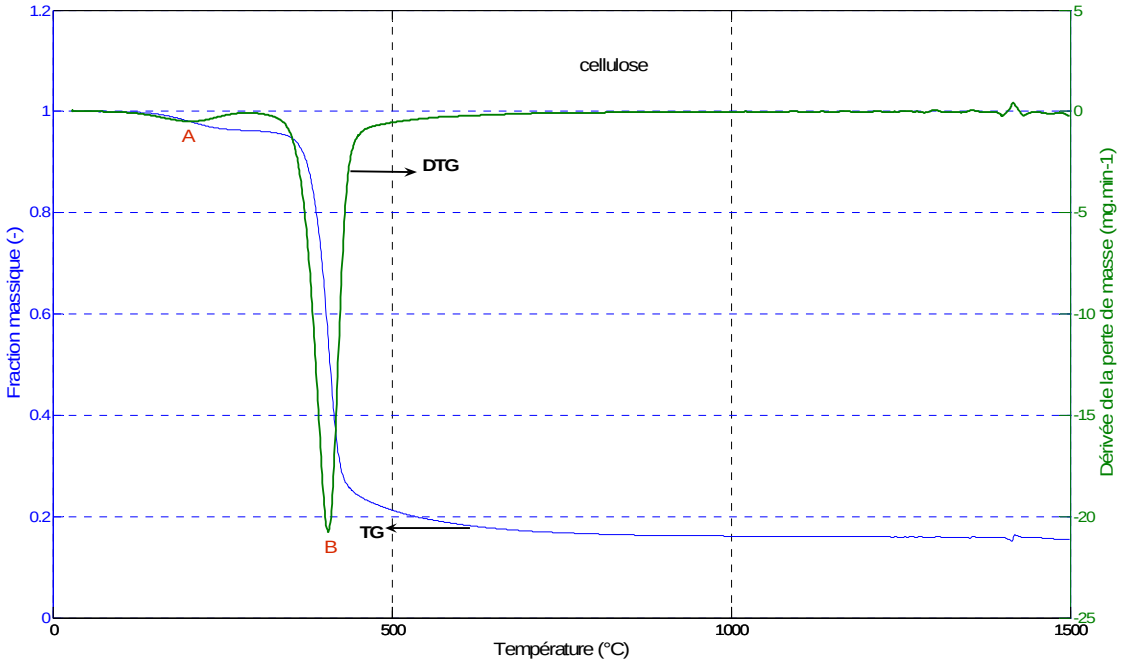


Figure V.1. Courbes TG et DTG pour la pyrolyse de la cellulose pure en TG-ATD

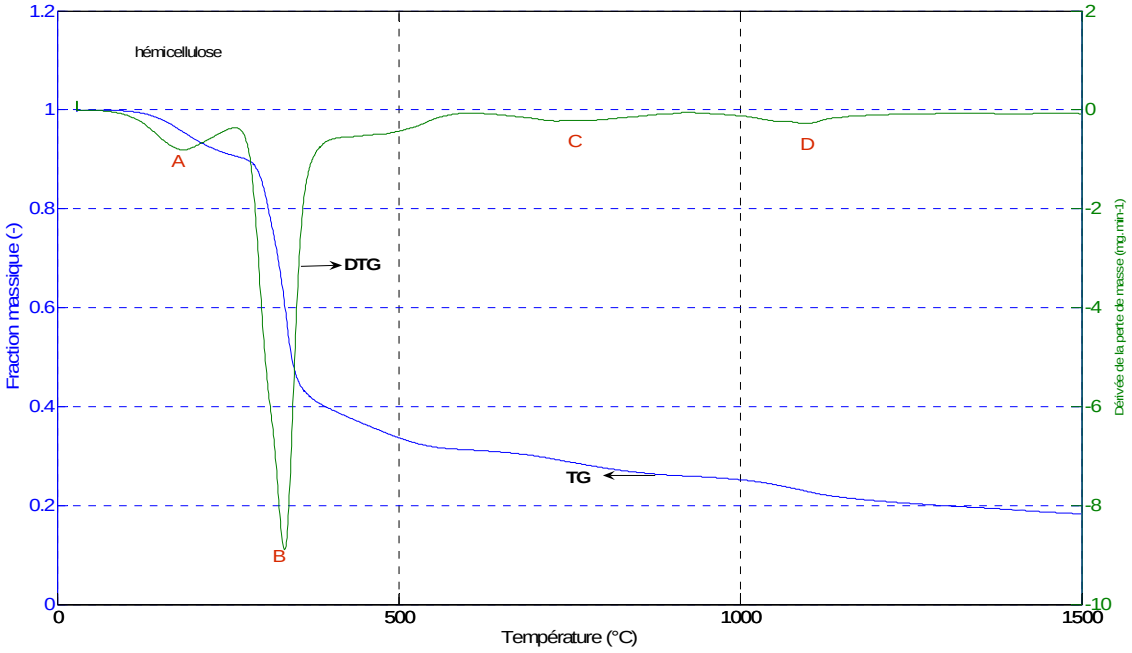


Figure V.2. Courbes TG et DTG pour la pyrolyse de l'hémicellulose pure en TG-ATD

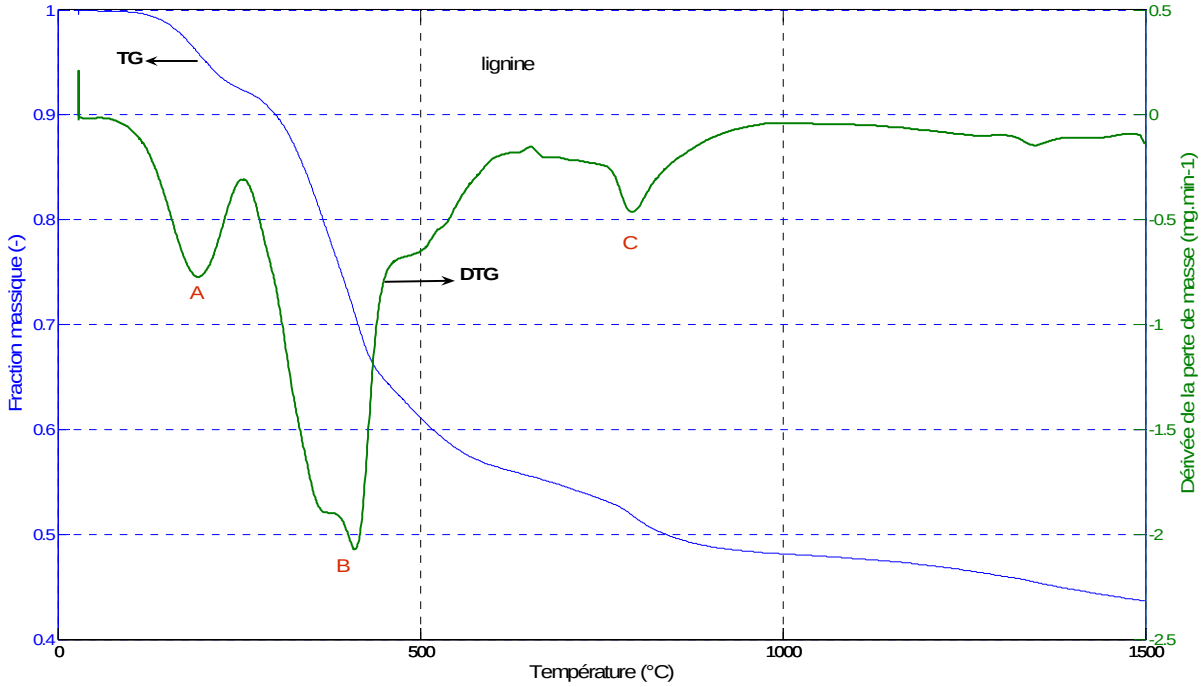


Figure V.3. Courbes TG et DTG pour la pyrolyse de lignine pure en TG-ATD

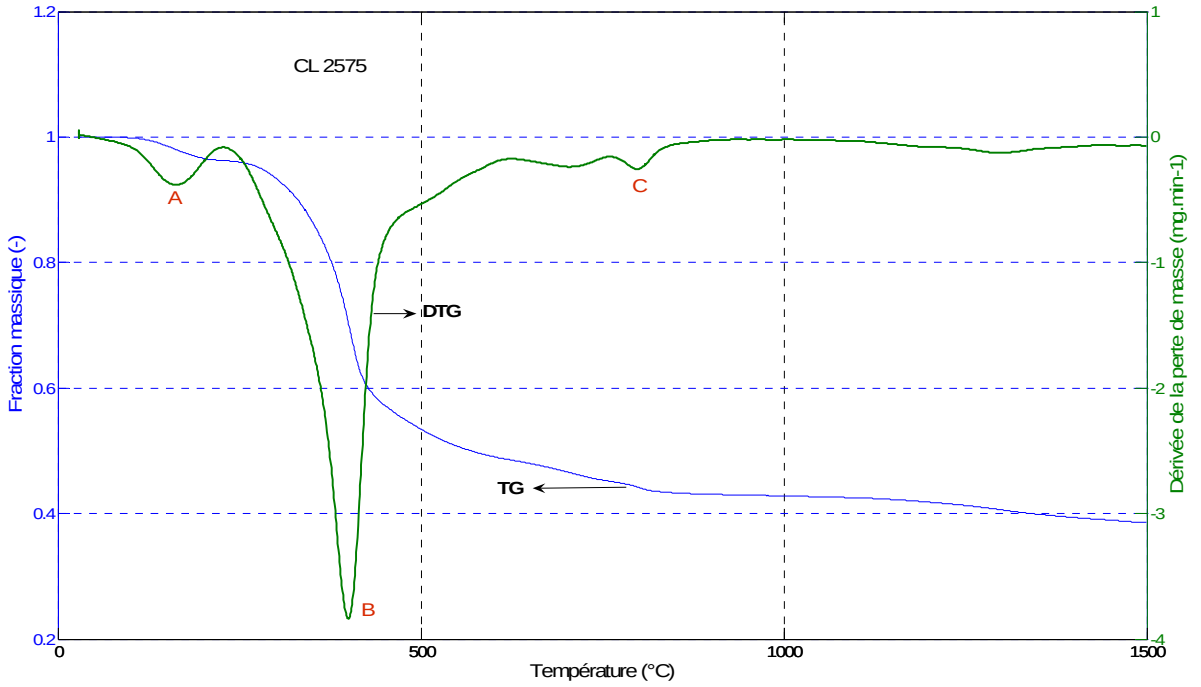


Figure V.4. Courbes TG et DTG pour la pyrolyse du mélange cellulose - lignine 25 : 75 en TG-ATD

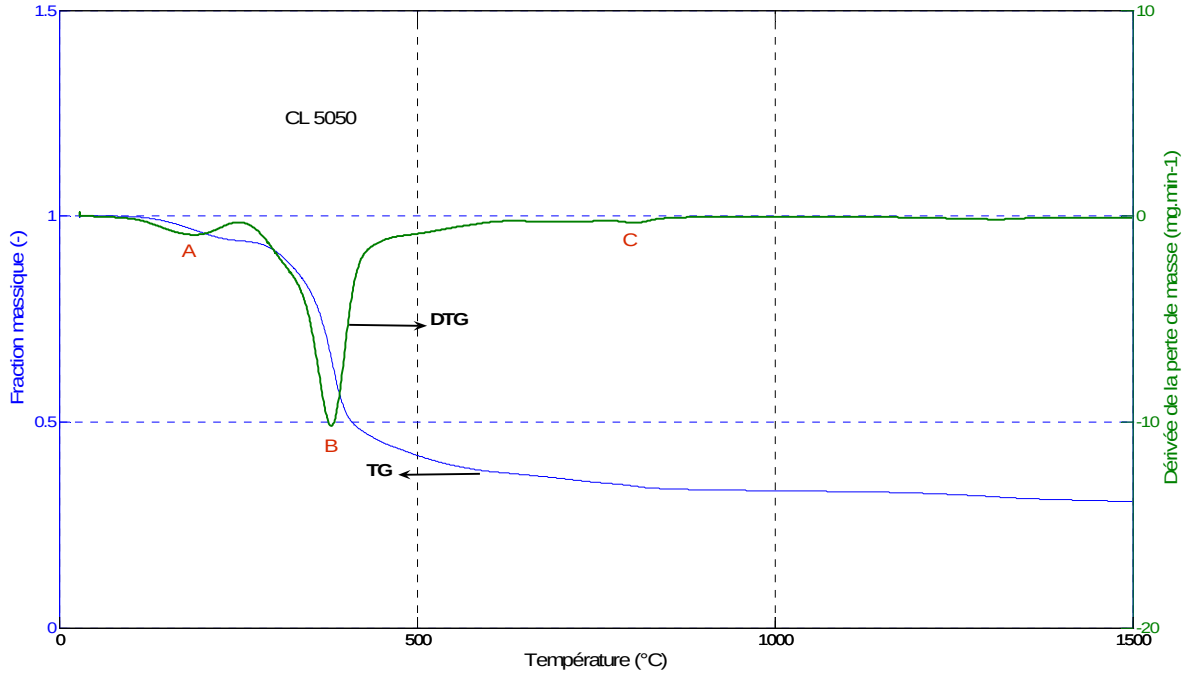


Figure V.5. Courbes TG et DTG pour la pyrolyse du mélange cellulose - lignine 50 : 50 en TG-ATD

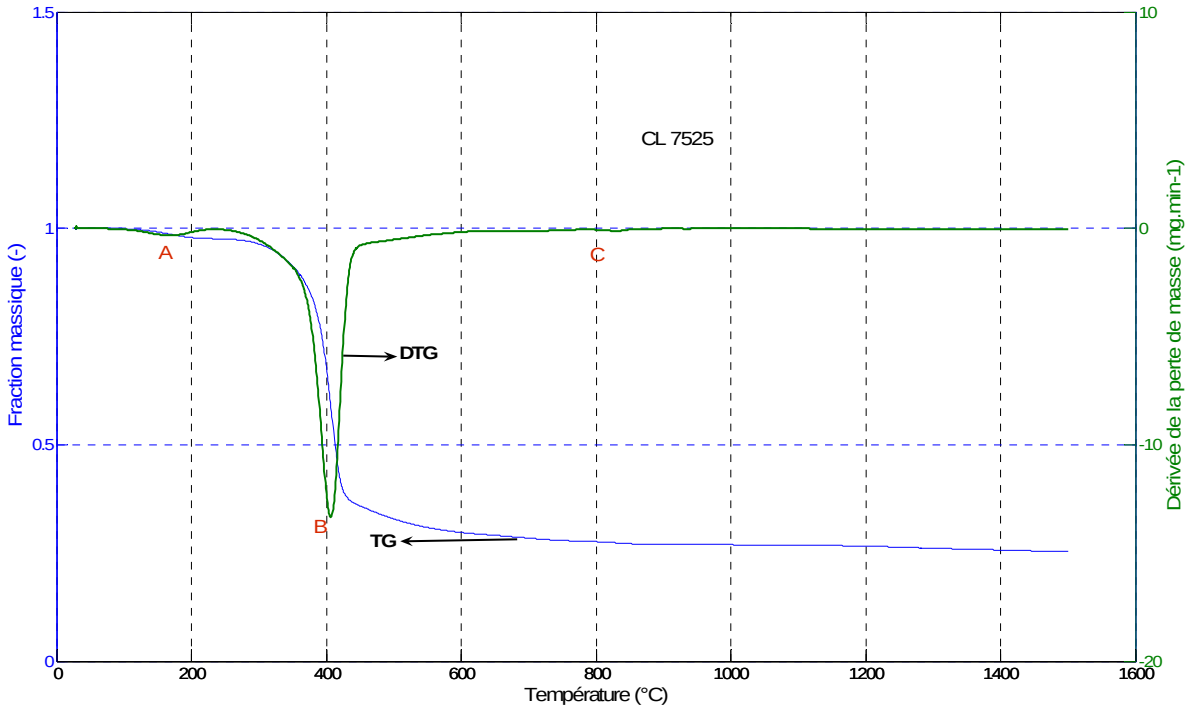


Figure V.6. Courbes TG et DTG pour la pyrolyse du mélange cellulose - lignine 75 : 25 en TG-ATD

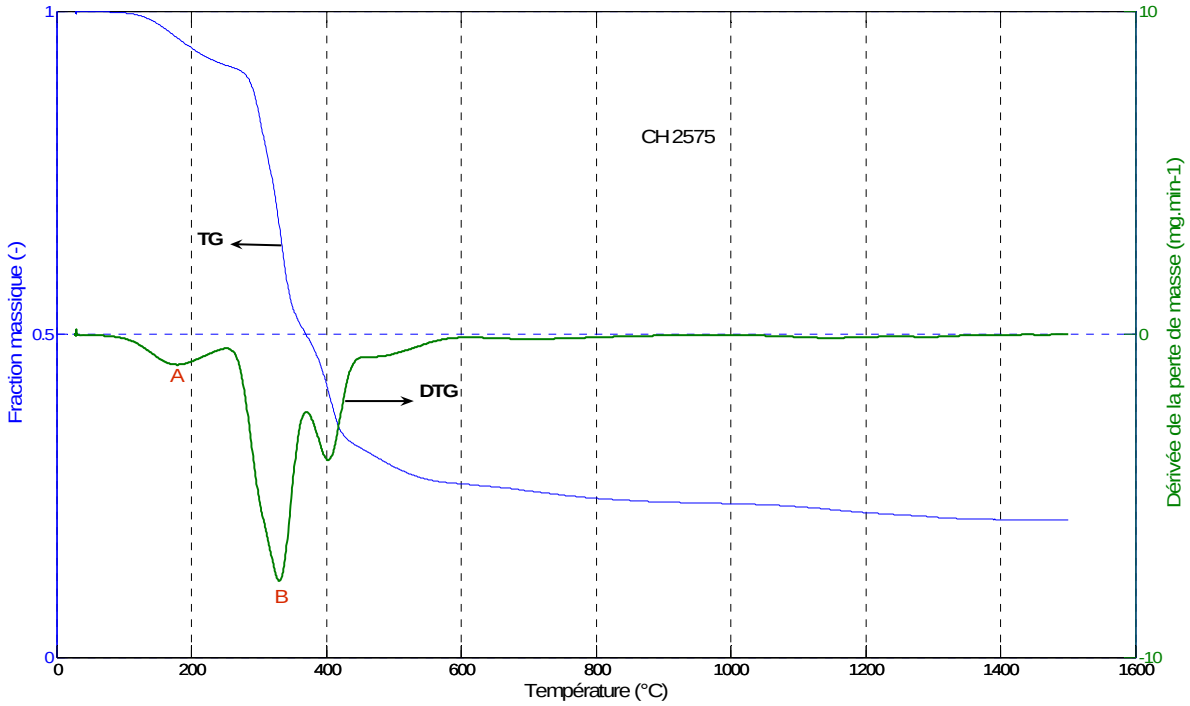


Figure V.7. Courbes TG et DTG pour la pyrolyse du mélange cellulose - hémicellulose 25 : 75 en TG-ATD

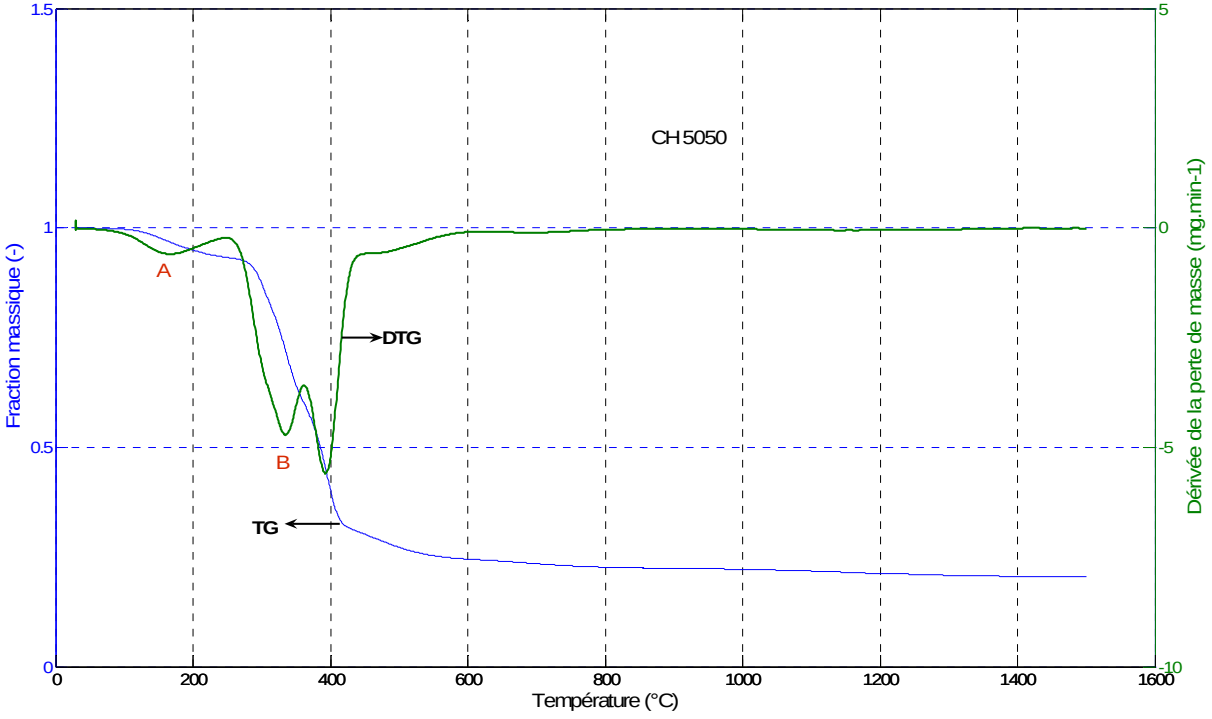


Figure V.8. Courbes TG et DTG pour la pyrolyse du mélange cellulose - hémicellulose 50 : 50 en TG-ATD

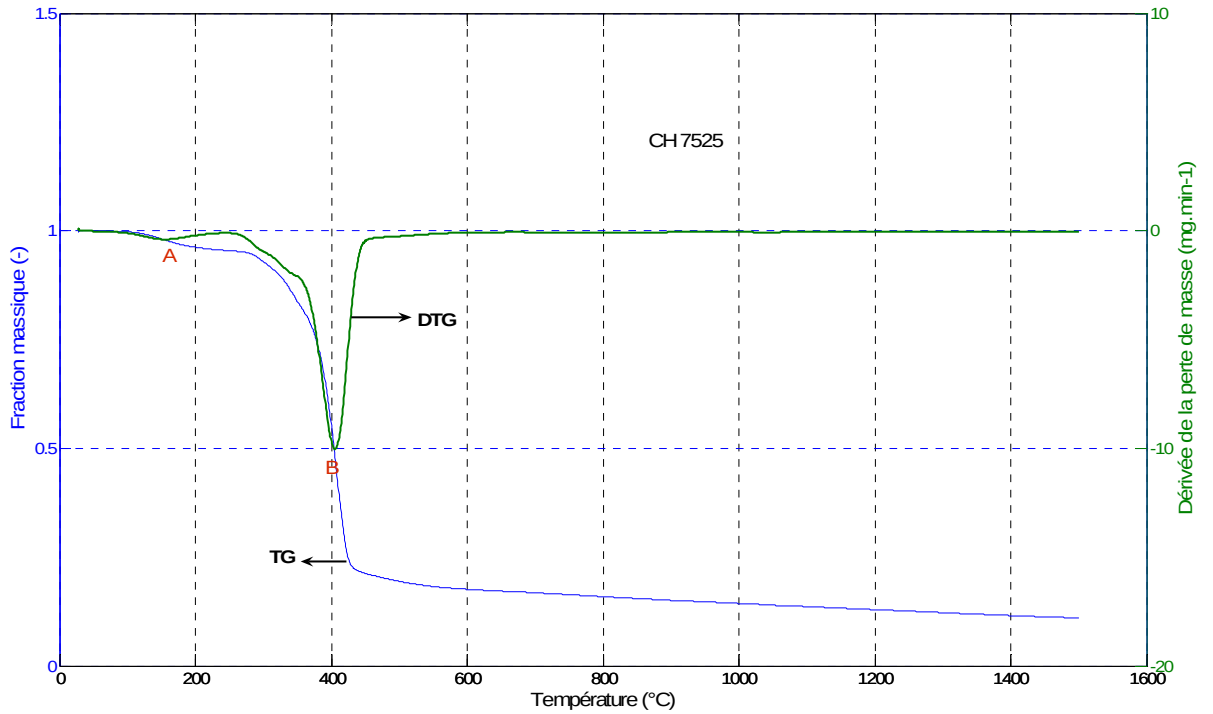


Figure V.9. Courbes TG et DTG pour la pyrolyse du mélange cellulose - hémicellulose 75 : 25 en TG-ATD

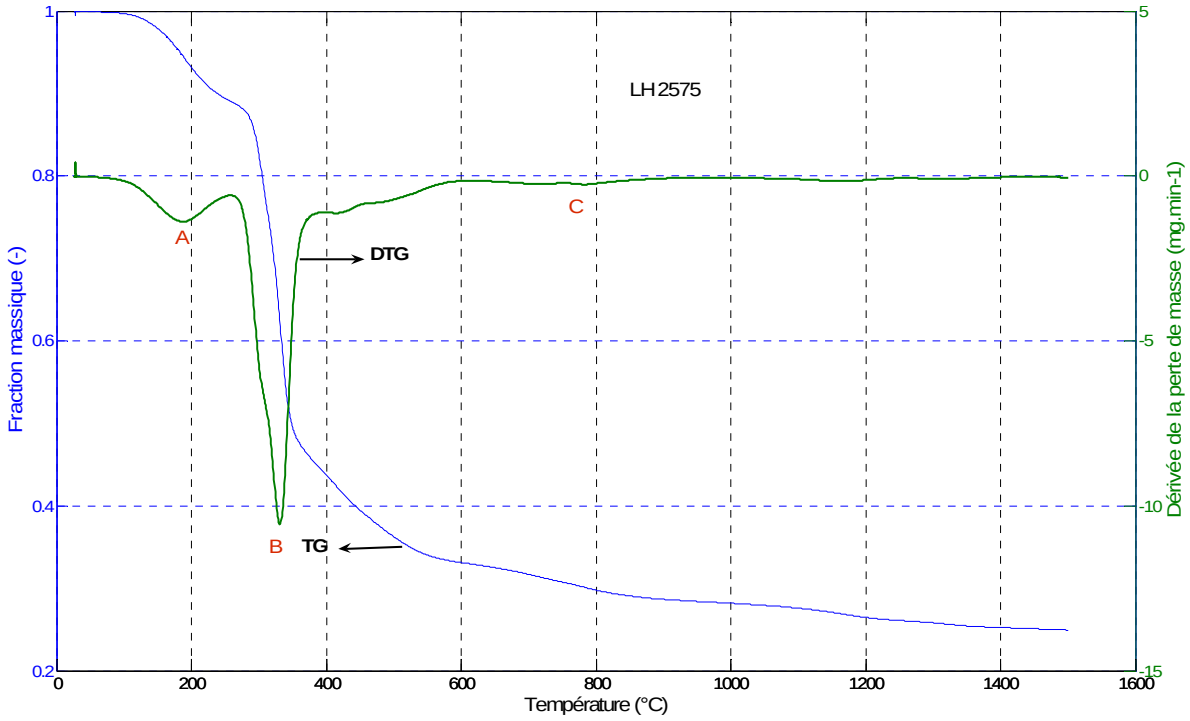


Figure V.10. Courbes TG et DTG pour la pyrolyse du mélange lignine-hémicellulose 25 : 75 en TG-ATD

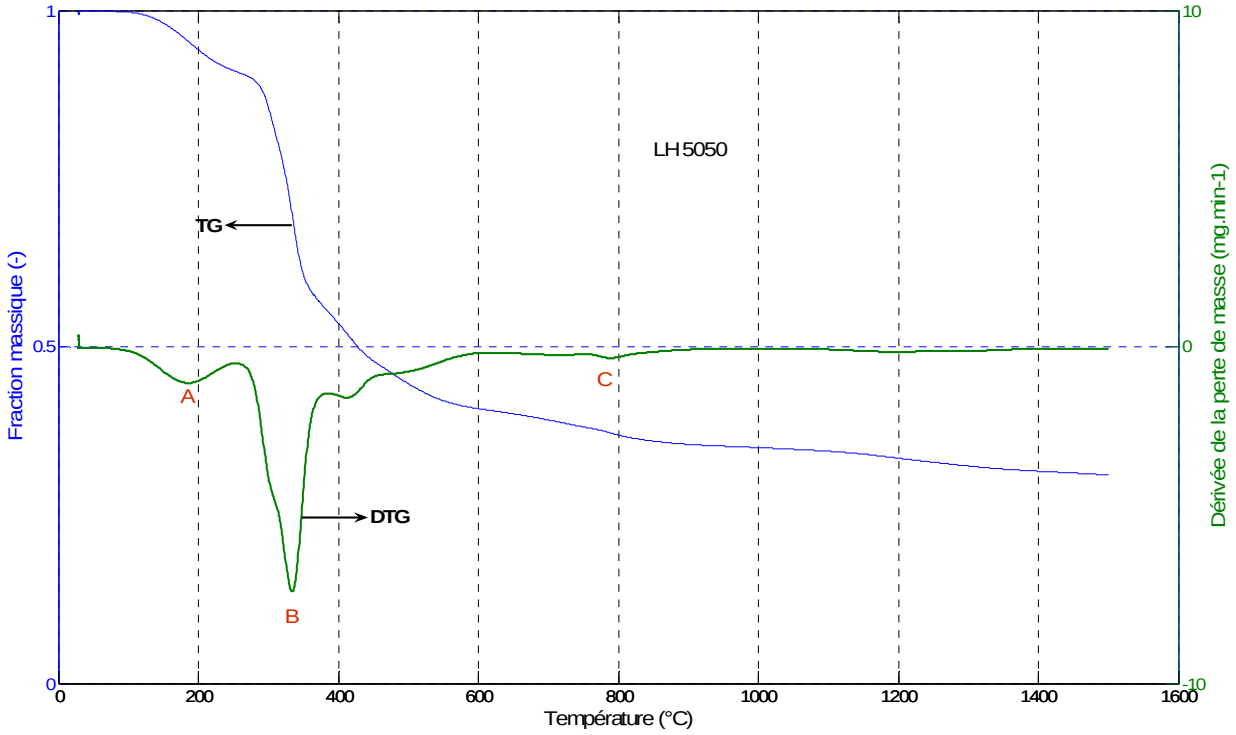


Figure V.11. Courbes TG et DTG pour la pyrolyse du mélange lignine - hémicellulose 50 : 50 en TG-ATD

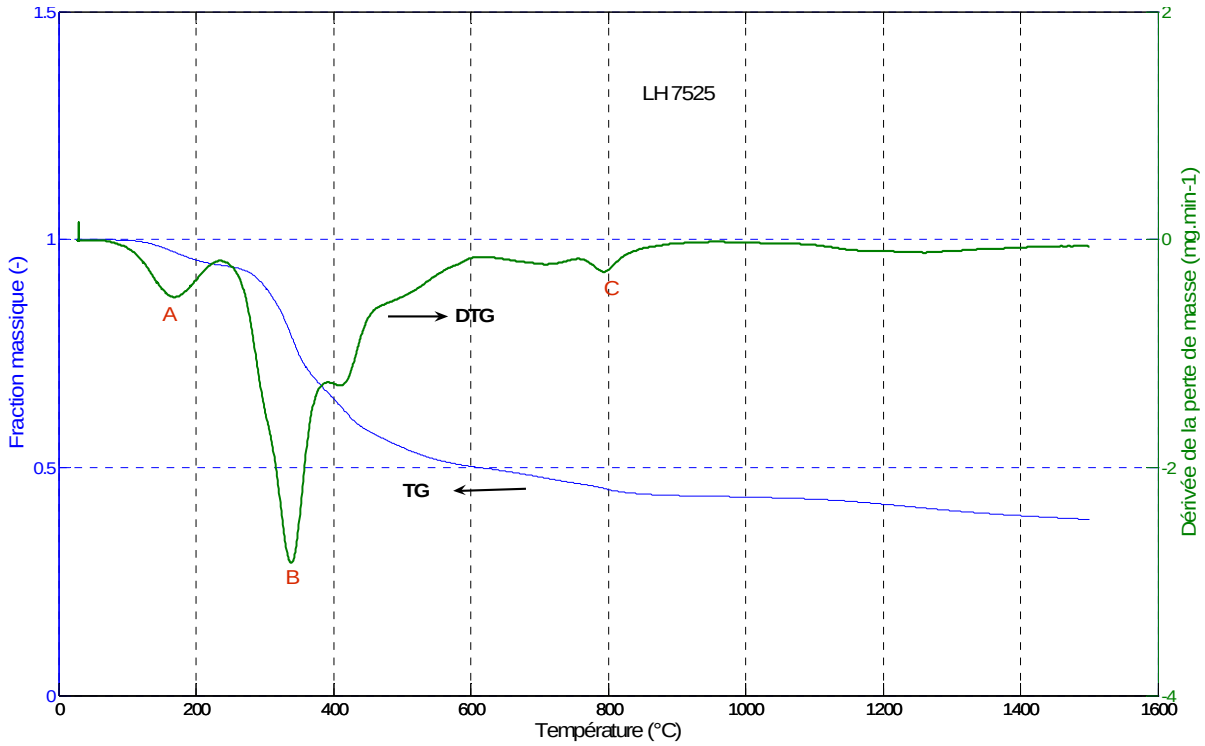


Figure V.12. Courbes TG et DTG pour la pyrolyse du mélange lignine-hémicellulose 75 : 25 en TG-ATD

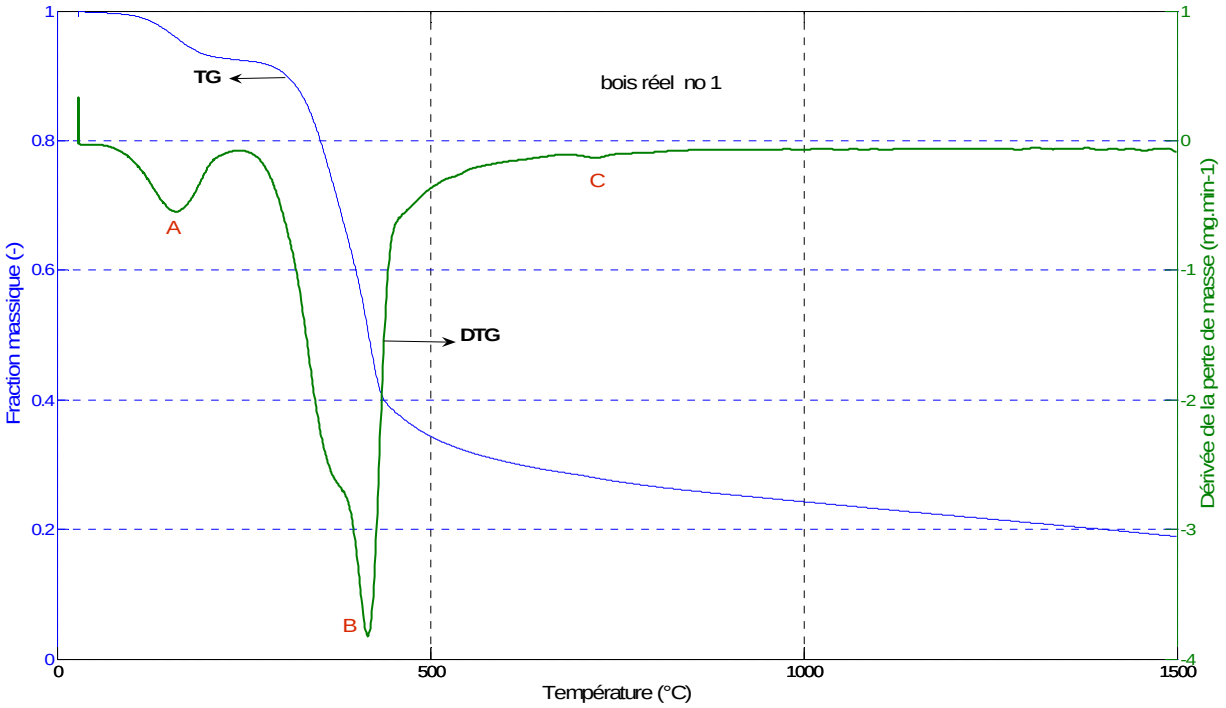


Figure V.13. Courbes TG et DTG pour la pyrolyse du bois naturel no 1 en TG-ATD

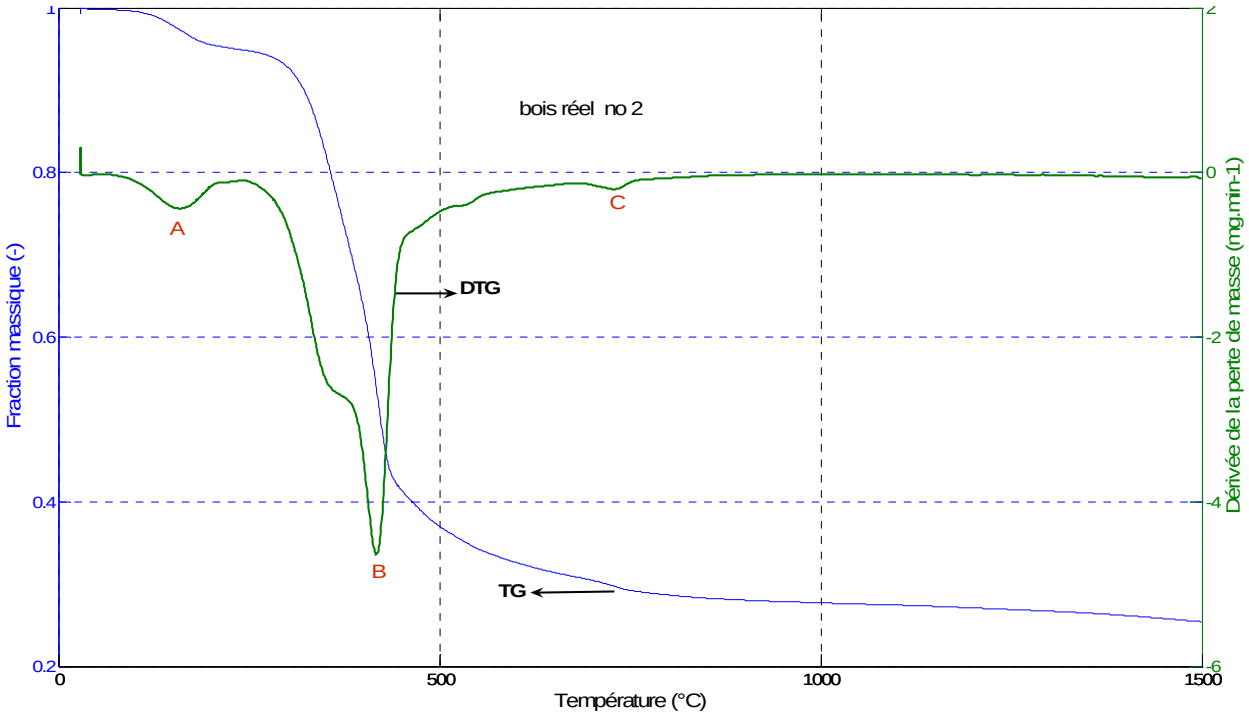


Figure V.14.Courbes TG et DTG pour la pyrolyse du bois naturel no 2 en TG-ATD

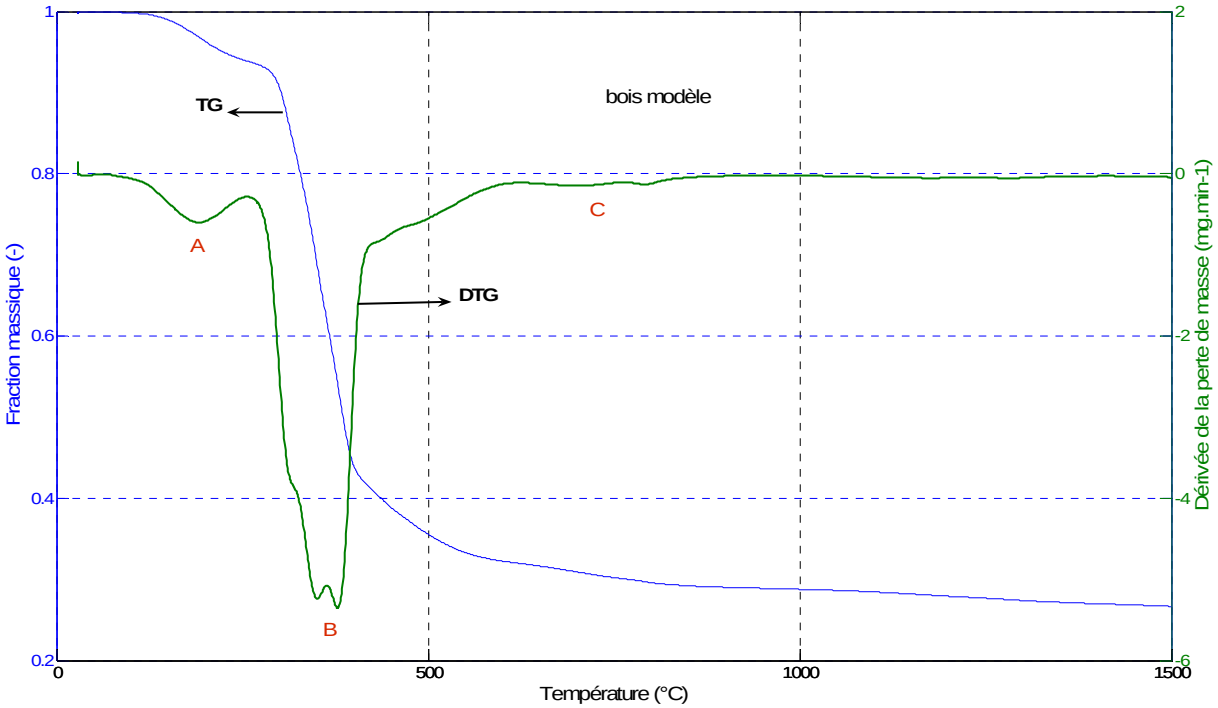


Figure V.15.Courbes TG et DTG pour la pyrolyse du bois modèle en TG-ATD

Tableau V.3.Températures et fractions de pertes de masse de la pyrolyse en TG-ATD des composés de la biomasse, de leurs mélanges deux à deux, d'un bois modèle et du bois naturel de bouleau

Échantillon	Étape A (déshydratation)				Étape B			Étape C		
	T_{in}^{A} (°C)	T_{max}^{A} (°C)	T_{fin}^{A} (°C)	w^{A} (-)	T_{max}^{B} (°C)	T_{fin}^{B} (°C)	w^{B} (-)	T_{max}^{C} (°C)	T_{fin}^{C} (°C)	w^{C} (-)
Composés purs										
Cellulose	88,0	**202,4**	287,7	0,04	**406,9**	566,9	0,77	-	-	-
Hémicellulose	49,3	**184,2**	261,6	0,09	**332,3**	593,8	0,35	**741,6**	926,2	0,05
Lignine	46,3	**193,7**	254,7	0,08	**364,3** **410,9**	625,9	0,36	**794,8**	986,7	0,08
Mélanges deux à deux										
Cellulose-lignine										
CL2575	35,9	**158,5**	230,7	0,04	**398,1**	621,2	0,48	**708,2** **803,0**	921,3	0,06
CL5050	44,5	**187,3**	249,6	0,06	**382,1**	629,1	0,57	**802,4**	879,1	0,04
CL7525	66,7	**167,4**	235,6	0,02	**405,5**	627,9	0,68	**828,8**	893,3	0,02
Cellulose-hémicellulose										
CH2575	49,3	**178,8**	254,7	0,08	**329,7** **404,0**	599,8	0,65	-	-	-
CH5050	42,2	**164,8**	249,3	0,07	**332,1** **391,0**	617,2	0,69	-	-	-
CH7525	60,2	**154,2**	244,4	0,04	**315,3** **406,2**	606,3	0,78	-	-	-
Lignine-hémicellulose										
LH2575	51,0	**187,3**	260,7	0,11	**330,2**	595,8	0,56	**724,7**	904,4	0,05
LH5050	56,1	**185,7**	253,7	0,09	**331,8** **416,3**	612,5	0,50	**793,0**	928,9	0,05
LH7525	49,4	**169,3**	238,8	0,06	**338,9** **410,9**	615,7	0,44	**708,7/** **794,7**	943,4	0,06
Bois modèle et bois réel										
CLH402139	57,1	**190,3**	266,1	0,06	**314,1** **346,0** **379,6**	616,6	0,62	**702,7**	896,6	0,03
Bois naturel no 1	52,9	**160,7**	242,9	0,07	**369,8** **418,0**	674,5	0,64	**724,8**	859,4	0,03
Bois naturel no 2	51,9	**162,1**	225,3	0,05	**358,1** **417,1**	679,1	0,64	**731,6**	874,6	0,03

Tableau V.4.Températures, pertes de masse et DTG des pics de la pyrolyse en TG-ATD des composés de la biomasse, de leurs mélanges deux à deux, d'un bois modèle et du bois naturel de bouleau

Échantillon	Étape A		Étape B		Étape C	
	T_{max}^{A} (°C)	DTG^{A} (mg.min^{-1})	T_{max}^{B} (°C)	DTG^{B} (mg.min^{-1})	T_{max}^{C} (°C)	DTG^{C} (mg.min^{-1})
Composés purs						
Cellulose	202,4	0,5	406,9	20,7	-	-
Hémicellulose	184,2	0,8	332,3	8,9	741,6	0,2
Lignine	193,7	0,7	364,3/ 410,9	1,9/ 2,0	794,8	0,5
Mélanges deux à deux						
Cellulose-lignine						
CL2575	158,5	0,4	398,1	3,8	708,2/ 803,0	0,2/ 0,2
CL5050	187,3	0,9	382,1	10,2	802,4	0,03
CL7525	167,4	0,3	405,5	13,3	828,8	0,01
Cellulose-hémicellulose						
CH2575	178,8	0,9	329,7/ 404,0	7,6/ 3,9	-	- -
CH5050	164,8	0,6	332,1/ 391,0	4,7/ 5,6	-	- -
CH7525	154,2	0,4	315,3/ 406,2	1,2/ 10,0	-	- -
Lignine-hémicellulose						
LH2575	187,3	1,4	330,2	10,5	724,7	0,2
LH5050	185,7	1,0	331,8/ 416,3	1,5	793,0	0,3
LH7525	169,3	0,5	338,9/ 410,9	2,8/ 1,3	708,7/ 794,7	0,2/ 0,3
Bois modèle et bois réel						
CLH402139	190,3	0,6	314,1/ 346,0/ 379,6	3,8/ 5,2/ 5,3	702,7	0,1
Bois naturel no 1	160,7	0,5	369,8/ 418,0	2,6/ 3,8	724,8	0,1
Bois naturel no 2	162,1	0,4	358,1/ 417,1	2,6/ 4,6	731,6	0,2

Les courbes de dégradation présentent les particularités suivantes (Figures de V.1 à V.15 et Tableaux V.3 et V.4) :

- La lignine et l'hémicellulose ont un comportement très similaire lors du processus de pyrolyse. La première perte de masse est très lente et a des valeurs presque identiques pour les deux composés,
- l'hémicellulose se dégrade plus tôt que la cellulose
- le bois modèle présente la même perte de masse globale que deux de ces composés (la lignine et l'hémicellulose) ; celle due à la déshydratation est plus proche de l'hémicellulose, les suivantes plus ressemblantes à la lignine
- la courbe du bois modèle a une allure différente du bois naturel et plus ressemblante au bois non écorcé (bois no 1)
- la cellulose se dégrade plus lentement que la lignine et l'hémicellulose et aussi plus lentement que le mélange de bois modèle ; la cellulose perd plus de masse que les autres trois échantillons lors du processus de pyrolyse tandis que la lignine en perd le moins
- les mélanges de deux composés forment plus de résidu carboné que les composés purs, le mélange de trois ou encore le bois théorique ; les allures comparées des courbes nous indique que dans le cas du mélange des trois il se produit des interactions entre les composés du bois (cellulose, hémicellulose et lignine)
- certains mélanges binaires donnent des allures identiques à celles d'un bois modèle lors du processus de pyrolyse ; ce comportement se répète pour des parties de courbes différentes en fonction du type de mélange ; ainsi pour les mélanges CL5050, CH5050 et LH7525 c'est la première perte de masse correspondant à la déshydratation de l'hémicellulose, pour les mélanges CH2575, LH2575 et LH5050 c'est une partie de la perte de masse principale (la pyrolyse de la cellulose et de la lignine)
- les informations thermiques obtenues par analyse TG-ATD (Figures V.1 à V.15) montrent que la première étape, (A), correspondant fréquemment à la déshydratation, s'enchaîne avec la dégradation thermique, (B), endothermique pour la cellulose, exothermique pour les autres cas.

5.1.1.2. Interprétation des résultats

Les Tableaux V.3 et V.4 donnent des valeurs pour les pertes de masse et pour les températures procédurales de début/fin de chaque étape de dégradation pour les composés purs ainsi que pour leurs mélanges simples (mélanges binaires et bois modèle) et pour un bois naturel (deux échantillons différenciés par la composition et l'humidité). Comme déjà mentionné (Chapitre 2.2.3) le bois de référence choisi est un bois de bouleau. Sa composition est conforme à la littérature {Khelfa, 2006}: 40% cellulose, 21% lignine et 39% hémicellulose {Khelfa, 2006}. Il est appelé CLH402139.

Comme présentée au Chapitre 1.2.1 et dans la Figure I.10 la dégradation thermique par pyrolyse d'un bois naturel se fait premièrement par son séchage jusqu'à 120 °C et à partir de 250 °C commence un dégagement important des gaz qui s'achève vers 500 °C. Dans notre cas le séchage a duré plus longtemps, jusqu'autour de 225-243 °C ainsi que la pyrolyse qui est finie vers 675-679 °C.

Les interactions entre les principaux constituants du bois pendant la dégradation thermique par pyrolyse ont déjà été étudiés {Hosoya, 2007} pour le cas des deux mélanges en poudre (cellulose - xylane du bois de hêtre/glucomannane et cellulose - lignine) à 800 °C. Les conclusions des auteurs sont présentées dans les paragraphes suivants.

Il a été trouvé que les interactions entre la cellulose et l'hémicellulose ne sont pas significatives tandis que ceux entre la cellulose et la lignine le sont plus (Figure V.16). Cette affirmation pourrait être soutenue par l'indication faite par Trouy-Triboulot {Trouy-Triboulot} qui dit qu'au cours du processus de dégradation d'un bois c'est l'hémicellulose qui se dégrade la première suivie par la cellulose passant par un composé instable, le levoglucosane.

Généralement ces interactions sont influencées par la température de pyrolyse et les minéraux présents dans les composés.

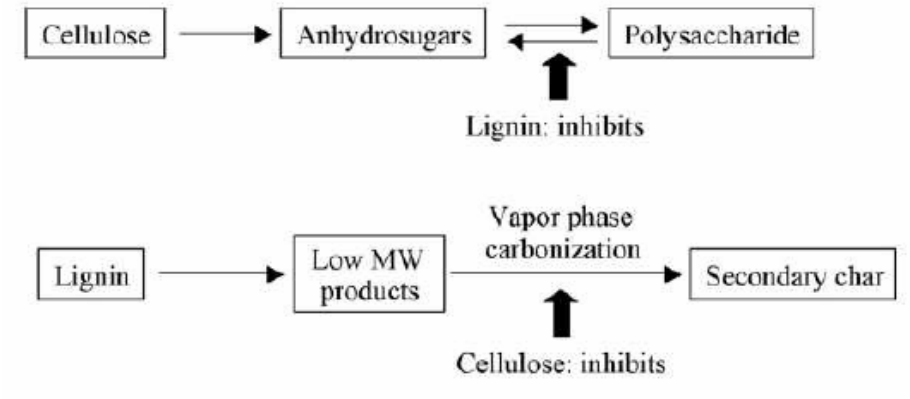


Figure V.16. Interactions cellulose-lignine lors de la pyrolyse lente {Hosoya, 2007}

La lignine inhibe la dégradation polymérique de l'anhydrocellulose et détermine la formation des produits à faible masse moléculaire et d'une diminution de la quantité de « char » formée. La cellulose réduit la formation du résidu solide (« char ») secondaire et augmente la formation de quelque produits dérivés de la lignine (guaiacol, 4-méthyle-guaiacol et 4-vinyle-guaiacol).

Analyse d'un ordre chronologique pour la dégradation

Pour les mélanges cellulose-lignine la première étape de dégradation (étape A) dont la vitesse maximum se situe autour de 158 – 188 ˚C peut s'apparenter à la première perte de masse de la lignine pure : 193,7 ˚C. La deuxième étape de dégradation (étape B) se situe entre 382 ˚C et 406 ˚C et pourrait correspondre à la température de la deuxième dégradation de la cellulose pure (406,9 ˚C). La troisième partie (étape C) située autour de 708-829 ˚C ressemble à la troisième perte de masse de la lignine : 794,8 ˚C. De plus, nous observons un effet d'inhibition de la cellulose sur la lignine, comme indiqué par Hosoya {Hosoya, 2007}. Ainsi nous pouvons observer sur les Figures V.1 et V.3 à V.6 que pour un mélange à 25% cellulose ils restent 50% de lignine qui n'est pas inhibé par la cellulose. Cela justifie l'allure de la courbe qui présente l'étape C, spécifique à la lignine, encore visible (DTG à 0,2 $mg.min^{-1}$). Pour 50% cellulose déjà l'étape C est très faible (DTG à 0,03 $mg.min^{-1}$). En fin, le mélange à 75% cellulose montre l'inhibition de la cellulose qui fait que l'étape C soit presque inexistante (DTG à 0,01 $mg.min^{-1}$).

Pour les mélanges cellulose-hémicellulose les températures de la première étape de dégradation (étape A) se situent autour de 154-180 ˚C qui se rapprochent de la température de la première dégradation de l'hémicellulose pure (184,2 ˚C). Pour la deuxième perte (étape B) il y a deux phénomènes observés qui sont partiellement superposés. L'un se situe autour de 315-332 ˚C et

l'autre autour de 391-406 ˚C et se rapprochent respectivement à la deuxième perte de masse de l'hémicellulose pure (332,3 ˚C) et de la cellulose pure (406,9 ˚C). Dans le cas d'un mélange à 25% cellulose, la dégradation de celle-ci pendant la deuxième perte de masse (étape B) est un phénomène lent (3,9 $mg.min^{-1}$) par rapport à la dégradation de l'hémicellulose qui est un phénomène rapide (7,6 $mg.min^{-1}$). Pour celui à 50% cellulose, ces vitesses de dégradation de la deuxième perte de masse se rapprochent beaucoup entre elles (4,7 $mg.min^{-1}$ et 5,6 $mg.min^{-1}$). Enfin pour 75% cellulose, la dégradation de celle-ci pendant la deuxième perte de masse (étape B) est beaucoup plus lente (1,2 $mg.min^{-1}$) que la dégradation de l'hémicellulose (10,0 $mg.min^{-1}$). Toutes ces observations nous montrent qu'au niveau du mélange cellulose-hémicellulose il existe bien déjà des interactions entre les composés purs. Nos résultats montrent que dans les mélanges cellulose-hémicellulose c'est l'hémicellulose qui se dégrade la première. Nous observons dans les Figures V.1, V.2 et de V.7 à V.9 que l'hémicellulose inhibe la cellulose. Cet effet s'accentue vers des compositions plus grandes dans ce composé.

Pour les mélanges lignine-hémicellulose la première perte de masse (étape A) se situe entre 169 et 187 ˚C qui se rapproche beaucoup de la température de la première dégradation de l'hémicellulose pure (184,2 ˚C). La deuxième étape (étape B) présente deux pertes de masse (exception : le mélange à 25 % lignine) désignant deux phénomènes partiellement superposées. Le premier, situé autour de 330-339 ˚C, correspond à la deuxième dégradation de l' hémicellulose pure (332,3 ˚C) tandis que le deuxième, situé autour de 411-416 ˚C correspond à la deuxième dégradation de la lignine pure (410,9 ˚C). Il existe bien déjà des interactions entre les composés purs, vu la superposition des phénomènes pendant l'étape B. La troisième perte (étape C) pour le mélange à 25% lignine est située vers 725 ˚C indiquant plus probablement la dégradation de l'hémicellulose pure (741,6 ˚C). Pour le cas du mélange à 50% lignine la température lue (793 ˚C) correspond à la dégradation de la lignine pure (794,8 ˚C). Enfin le mélange à 75% lignine présente deux phénomènes partiellement superposés dont le premier (708,7 ˚C) peut s'apparenter à la dégradation de l'hémicellulose pure et le deuxième (794,7 ˚C) à la lignine pure. Pour le mélange à 25% lignine cette dégradation se fait avec une vitesse de 10,5 $mg.min^{-1}$ tandis que pour 50% lignine elle est beaucoup plus lente (1,5 $mg.min^{-1}$). Finalement, pour le mélange à 75% lignine la première dégradation est plus rapide (2,8 $mg.min^{-1}$) par rapport à la deuxième qui est plus lente (1,3 $mg.min^{-1}$). Le mélange lignine-hémicellulose montre aussi l'apparition des interactions entre les composés purs du mélange. D'après nos résultats pour la pyrolyse des mélanges lignine-hémicellulose c'est l'hémicellulose qui se dégrade la première. Nous observons dans les Figures V.1, V.3 et V.10 à V.12 que la lignine inhibe l'hémicellulose. Ainsi l'allure de la courbe pour le mélange à 25% lignine est très ressemblante à l'hémicellulose car 50% de ce composé restent libres de l'action de la lignine. Déjà l'allure de la courbe pour le mélange à 50% lignine est plus ressemblante à ce composé et s'accentue pour le mélange à 75% lignine.

Pour le bois modèle, la première perte de masse (étape A) se trouve à 190,3 ˚C. La deuxième (étape B) présente trois dégradations qui montrent une réaction mineure vers 314,1 ˚C ; parmi celles-ci deux sont partiellement superposées (346 ˚C et 379,6 ˚C). Ces valeurs sont intermédiaires des composés purs et traduisent une interaction lors du mélange simple théorique. Il est intéressant de constater aussi que la valeur de la DTG pour la première perte de masse (étape A) qui est de 0,6 $mg.min^{-1}$ est une moyenne entre les composés purs : cellulose (0,5 mg/min), hémicellulose (0,8 $mg.min^{-1}$) et lignine (0,7 $mg.min^{-1}$).

Pour le bois naturel la première perte de masse (étape A) se passe vers 160-163 ˚C, plus bas que le bois modèle. Celle-ci peut s'apparenter à la dégradation de l'hémicellulose pure (184,2 ˚C). La deuxième perte (étape B) présente deux phénomènes partiellement superposés, un de moins que

pour le bois modèle. Le premier se situe vers 358-370 ˚C et peut correspondre à la deuxième perte de masse de la pyrolyse de la lignine pure (364,3 ˚C). Le deuxième situé vers 417-418 ˚C peut correspondre à la cellulose pure (406,9 ˚C). La troisième perte de masse (étape C) aux températures autour de 725-732 ˚C est probablement liée à la dégradation de l'hémicellulose pure (741,6 ˚C). Dans un bois naturel les composés se dégradent différemment d'un bois modèle obtenu par simple mélange de ses composés purs. Ce comportement de dégradation séparée des composés du bois quand ils sont mélangés peut être dû au fait que dans un bois naturel la cellulose, l'hémicellulose et la lignine sont liées d'une manière très complexe entre elles et aussi avec d'autres composés (extractibles, matières minérales).

Confirmation de l'ordre chronologique pour la dégradation

Une analyse des valeurs DTG confirme l'hypothèse de l'ordre chronologique dans le temps de dégradation des mélanges. Nous avons révélée l'ordre des vitesses de dégradation par comparaison à une valeur théorique. Dans ce but nous avons fait la comparaison de la vitesse de dégradation mesurée (le pic DTG sur le courbe de dégradation thermique) à une valeur calculée (théorique).

Cette valeur théorique a été calculée par une corrélation simple entre le pourcentage massique du composé pur dans le mélange (25%, 50% ou bien 75%) et la valeur de la DTG pour ce composé pur. La formule de calcul est $\boxed{DTG_{calc} = \%_{compose} DTG_{compose}}$ avec :

- DTG_{calc} est la valeur de la vitesse de dégradation calculée pour le mélange considéré,
- $\%_{compose}$ est le pourcentage massique (a.r., « as received ») du composé pur (i) dans le mélange considéré
- $DTG_{compose}$ est la valeur de la vitesse de dégradation lue sur la courbe de dégradation pour le composé pur (i).

Par exemple, pour le mélange cellulose-lignine 25-75 (% massique à partir des polymères purs) nous avons précisé ci-dessus que la première étape de dégradation (étape A) est très probablement due à la lignine pure, la deuxième (étape B) à la cellulose et la troisième (étape C) à la lignine. Pour le calcul de la vitesse de dégradation (DTG_{calc}) de chaque étape c'est la formule ci-dessus qui s'applique.

- Étape A (lignine) :
  - $DTG_{reel} = 0.4\ mg.min^{-1}$
  - $DTG_{calc} = \%_{lignine}\ DTG_{lignine\ (etape\ A)} = 0,75 \times 0,7 = 0,5\ mg.min^{-1}$
- Étape B (cellulose) :
  - $DTG_{reel} = 3,8\ mg.min^{-1}$
  - $DTG_{calc} = \%_{cellulose}\ DTG_{cellulose\ (etape\ B)} = 0,25 \times 20,7 = 3,8\ mg.min^{-1}$
- Étape C (lignine) :
  - $DTG_{reel\ (1)} = 0,2\ mg.min^{-1}$
  - $DTG_{reel\ (2)} = 0,2\ mg.min^{-1}$
  - $DTG_{calc} = \%_{lignine}\ DTG_{lignine\ (etape\ C)} = 0,75 \times 0,5 = 0,4\ mg.min^{-1}$

Les résultats des calculs pour tous les mélanges sont donnés dans le Tableau V.5 sur la page suivante. Nous observons en général les mêmes ordres de grandeur ce qui confirme l'hypothèse de l'ordre chronologique de dégradation.

D'autre part, en regardant la valeur de la DTG d'une perte de masse du mélange en fonction de la proportion de composé pur il est bien visible que cette valeur évolue dans le même sens que la proportion du composé qui se dégrade pendant cette perte de masse.

Tableau V.5.Résultats des calculs de la DTG qui confirment l'ordre chronologique de dégradation par pyrolyse en TG-ATD des composés de la biomasse, de leurs mélanges deux à deux, d'un bois modèle et du bois naturel de bouleau

Échantillon	DTG (mg.min^{-1})					
	Étape A		Étape B		Étape C	
	DTG réel	DTG calculée	DTG réel	DTG calculée	DTG réel	DTG calculée
Composés purs						
Cellulose	0,5	-	20,7	-	-	-
Hémicellulose	0,8	-	8,9	-	0,2	-
Lignine	0,7	-	1,9 2,0	-	0,5	-
Mélanges deux à deux						
Cellulose-lignine						
CL2575	0,4	Lignine 0,5	3,8	Cellulose 5,2	0,2/ 0,2	Lignine 0,4
CL5050	0,9	Lignine 0,35	10,1	Cellulose 10,35	0,3	Lignine 0,25
CL7525	0,3	Lignine 0,2	13,3	Cellulose 15,5	0,1	Lignine 0,05
Cellulose-hémicellulose						
CH2575	0,9	Hémicellulose 0,6	7,6 3,9	Hémicellulose/ cellulose 6,7 / 5,2	-	-
CH5050	0,6	Hémicellulose 0,4	4,7 5,6	Hémicellulose/ cellulose 4,5 / 10,35	-	-
CH7525	0,4	Hémicellulose 0,2	1,2 10,0	Hémicellulose/ cellulose 2,2 / 15,5	-	-
Lignine-hémicellulose						
LH2575	1,4	Hémicellulose 0,6	10,5	Hémicellulose 6,7	0,2	Hémicellulose 0,15
LH5050	1,0	Hémicellulose 0,4	7,2 1,5	Hémicellulose/ lignine 4,5 / 1,0	0,3	Lignine 0,25
LH7525	0,5	Hémicellulose 0,2	2,839 1,282	Hémicellulose/ lignine 2,2 / 1,5	0,2/ 0,3	Hémicellulose/ lignine 0,05 / 0,05
Bois modèle de bois de bouleau et bois réel						
CLH402139	0,6	Hémicellulose 0,3	3,8 5,2 5,3	Hémicellulose/ Lignine/cellulose 3,5 / 0,4 / 8,3	0,1	Hémicellulose 0,08
Bois naturel no 1	0,5	-	2,6 3,8	-	0,1	-
Bois naturel no 2	0,4	-	2,6 4,6	-	0,2	-

Dans le but de la recherche d'une possible interaction entre les constituants du bois dans le mélange initial nous avons caractérisé les constituants purs et le bois modèle par : analyse immédiate, granulométrie laser et imagerie (Figures II.9 à II.11 et V.17, Tableau II.1 et V.1 et V.2).

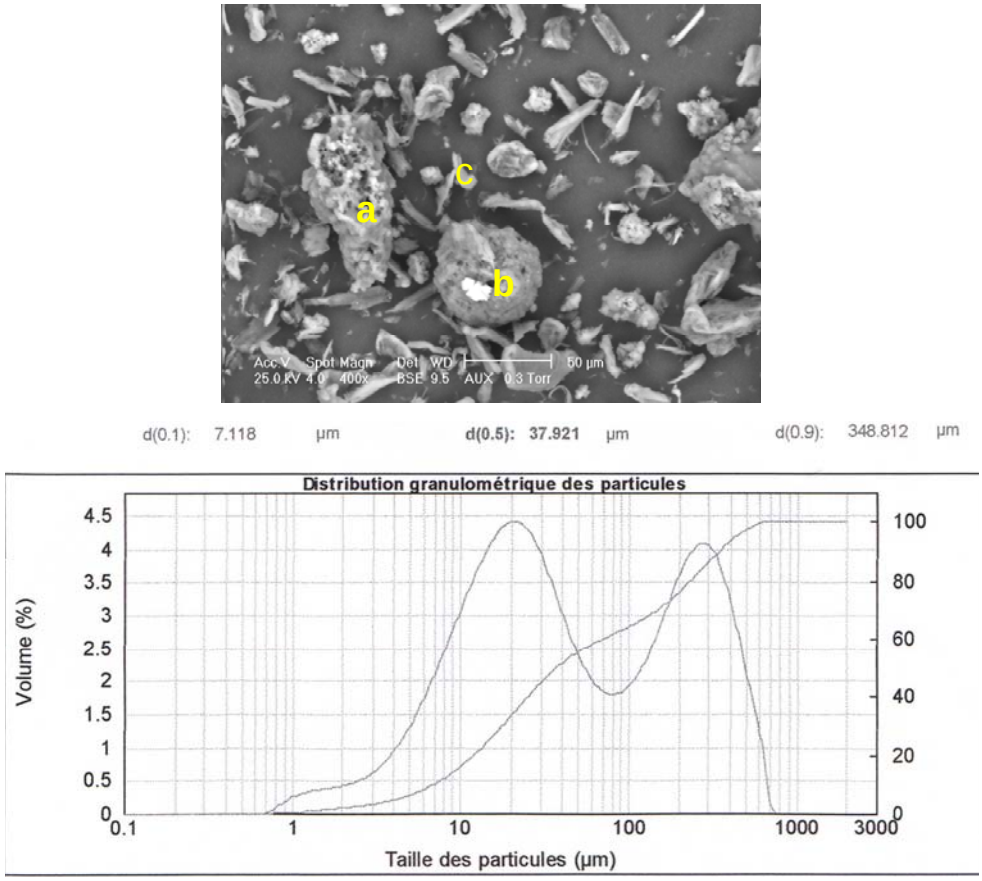


Figure V.17. Image MEB et distributions des tailles de particules du bois modèle

Nous observons dans l'ensemble de cette figure que :

- Pour la cellulose il existe une distribution large des tailles (petits à 8.76µm, 17µm, 19.8µm et 23.6µm ; grands à 67.6µm) des morphologies différentes (rondes, ovales),
- Les poudres de xylan ne sont pas identiques c'est-à-dire qu'il y en a qui sont lisses et d'autres qui sont plutôt rugueuses, l'hémicellulose (le xylan du bois de hêtre) a des dimensions d'environ 110 µm
- la lignine a des dimensions d'environ 75-80 µm ; sont visibles les restes de Na, S (les zones blanches) utilisés pour son extraction du bois
- pour le mélange, les composés sont très visibles : la cellulose (c), l'hémicellulose (a) et la lignine (b) ; c'est une poudre hétérogène ; quelques particules du mélange ont une dimension d'environ 25 µm.

Il faut mentionner que les images obtenues avec le MEB sont en électrons rétrodifusés (« back scattering electrons », « BSE »). Ca veut dire qu'on voit plutôt la nature des éléments et non pas seulement leur texture. Ce type d'électrons pénètre dans l'échantillon sur une épaisseur d'environ 1 µm et reflète une partie qui est enregistrée par un détecteur situé à environ 4 cm, appelé le

« spot ». La tension utilisée pour accélérer les électrons afin de pouvoir mieux identifier les composés varie : 15 kV ou 25 kV (« Acc.V »).

De plus, le Tableau V.6 ci-dessous rappelle les résultats observés en regardant les valeurs des porosités des pastilles des composés purs et en mélanges dans les proportions 50% - 50% (Annexe 5) ainsi que la distribution des tailles des particules des composés purs (Figures II.9 à II.11).

Tableau V.6. Distribution des tailles et porosites des pastilles des composants purs, des melanges 50%-50% et du bois modele

	Lignine	**Cellulose**	**Hemicellulose**	**LH5050**	**CL5050**	**CH5050**	**CLH 402139**
Taille des particules (µm)	14,1	17,9	189,9	-	-	-	37,9
$\varepsilon_{pastille\ (\%)}$	5,2	15,5	34,2	12,1	5,9	34,7	12,2

Nous observons dans ce tableau le comportement suivant pour la distribution des tailles des particules :

$$\text{Lignine} \leq \text{Cellulose} < \text{Bois modèle « Hémicellulose}$$

Pour la distribution de la porosité de la pastille nous avons observé le comportement suivant :

$$\text{Lignine} < \text{Cellulose} \approx \text{Bois modèle} < \text{Hémicellulose}$$

Les valeurs du Tableau V.6 nous ont permis de penser que les mélanges deux à deux peuvent se faire et réagir lors de la pyrolyse de la façon suivante :

- mélanges lignine - hémicellulose :
  - mélanges intimes externes et internes
  - la lignine inhibe l'hémicellulose
- mélanges lignine – cellulose :
  - mélanges intimes externes
  - la cellulose inhibe la lignine
- mélanges cellulose – hémicellulose :
  - mélanges intimes externes
  - l'hémicellulose inhibe la cellulose.

Il faut préciser que par le nom de *mélange intime externe* nous comprendrons le mélange des deux composés juste au niveau externe, tandis que le *mélange intime interne* est le mélange où l'un des composés (le plus fin) vient s'installer autour et surtout à l'intérieur des pores des particules du composé les plus poreux (les plus gros). Pour les mélanges externes généralement les inhibitions vont dans le sens des tailles des particules et des porosités des échantillons purs.

En conclusion, nous avons testés des échantillons purs des principaux constituants de celle-ci (cellulose, lignine, hémicellulose), des mélanges deux à deux de ses constituants en différentes proportions massiques (25 :75, 50 :50 et 75 :25), d'un bois naturel de bouleau ainsi que d'un bois modèle de la même espèce.

Pour les mélanges cellulose-lignine dans les Figures V.1 et V.3 à V.6 nous observons un effet d'inhibition de la cellulose sur la lignine, comme indiqué par Hosoya {Hosoya, 2007}. Nos résultats montrent que dans les mélanges cellulose-hémicellulose c'est l'hémicellulose qui se dégrade la première. Nous observons dans les Figures V.1, V.2 et de V.7 à V.9 que l'hémicellulose inhibe la cellulose. Cet effet s'accentue vers des compositions plus grandes dans ce composé. D'après nos résultats pour la pyrolyse des mélanges lignine-hémicellulose c'est l'hémicellulose qui se dégrade la première. Nous observons dans les Figures V.1, V.3 et V.10 à V.12 que la lignine inhibe l'hémicellulose. Dans un bois naturel les composés se dégradent différemment d'un bois modèle obtenu par simple mélange de ses composés purs. Ce comportement de dégradation séparée des composés du bois quand ils sont mélangés peut être dû au fait que dans un bois naturel la cellulose, l'hémicellulose et la lignine sont liées d'une manière très complexe entre eux et aussi avec d'autres composés (extractibles, matières minérales).

L'ordre d'augmentation de la taille des particules de ces composés est : lignine, cellulose, hémicellulose .De plus, la porosité varie dans le même sens que la taille. Pour les mélanges deux à deux, la porosité de la pastille CH5050 est proche de celle de l'hémicellulose, celle de la pastille LH5050 et du bois modèle (CLH 402139) proche de celle de la cellulose. L'exception est pour le mélange CL5050 qui présente une porosité semblable à celle de la lignine.

Cet ensemble de résultats permet d'apporter une explication aux inhibitions observées au cours de la pyrolyse lente de l'ensemble de ces mélanges. Une interprétation possible est donnée par la taille et la porosité qui varient dans le même sens pour chacun des composés. Si le composé le plus fin à la possibilité de venir s'installer autour et surtout à l'intérieur des pores des particules les plus poreuses (les plus grosses), il limite, voire empêche alors les transferts matières dans le plus gros et joue ainsi un rôle d'inhibiteur du plus fin sur le plus gros. Si le plus fin ne peut pas s'installer dans les pores du plus gros, alors le plus gros impose ses transferts au détriment de ceux du plus petit et joue alors le rôle d'inhibiteur du plus gros sur le plus fin.

Les résultats sur les mélanges deux à deux ne nous permettent pas à ce stade d'en tirer des conclusions sur le comportement du bois modèle si ce n'est de dire que celui-ci se comporte différemment d'un bois naturel lors de la pyrolyse. Nos conclusions sur les mélanges deux à deux nous indiquent que l'hémicellulose inhibe la cellulose, qui inhibe la lignine, qui inhibe l'hémicellulose. Les proportions de l'hémicellulose et de la cellulose étant identiques et du double de celles de la lignine nous devrions nous attendre à constater que la moitié de l'hémicellulose se dégrade en premier, puis le reste des composés en mélange se dégrade suivant l'ordre des interactions indiquées ci-dessus ce qui ne permet pas de répondre simplement. Les figures obtenues ne permettent pas non plus d'apporter une explication et notamment nous ne pouvons pas constater une dégradation de l'hémicellulose en premier. Il semblerait, en définitive, que les interactions existantes lors du mélange des trois composés soient plus complexes que ceux obtenues lors des mélanges de deux composés.

Enfin, ces interactions dans le modèle ne permettent pas non plus de retrouver ceux dans un bois naturel, du moins au stade de notre étude. Pour pouvoir apporter une réponse plus précise il serait nécessaire ultérieurement de pouvoir identifier les gaz émis lors de la décomposition du bois modèle et du bois naturel.

VI. Conclusion générale et perspectives

Les objectives générales de cette étude ont été :

- de trouver des modèles cinétiques appropriés pour le dimensionnement des installations de pyrolyse lente sous azote respectivement de gazéification à la vapeur d'eau à deux échelles différentes : échelle laboratoire et échelle pilote,
- d'appliquer une méthode isoconversionnelle pour la détermination de l'énergie d'activation et ainsi du mécanisme réactionnel réel des processus étudiés
- de répondre aux questions posées par le CEA sur un procédé de gazéification à la vapeur d'eau de la biomasse à hautes températures. La principale question a été liée à l'influence de la pression partielle de la vapeur d'eau sur la qualité du gaz de synthèse obtenu. Ce gaz doit servir à une synthèse Fischer-Tropsch et pour cette raison il doit avoir un rapport molaire H_2 : CO compris entre 1,6-2,3 :1
- de mieux comprendre le comportement d'un bois naturel lors de sa pyrolyse. Pour cela, nous avons étudié succésivement ses constituants purs, un modèle de « bois reconstitué » et enfin le bois naturel lui-même, représenté pour l'occasion par le bouleau.

Pour atteindre ces objectives a été réalysé une étude systèmatique par analyse thermique (TG, DTG, DTA et EGA) de la pyrolyse lente respectivement de la gazéification à la vapeur d'eau dans deux types d'appareils à échelles différentes. L'appareil pilote a été profondement modifié pour les expériences de gazéification afin de mieux correspondre aux demandes technologiques du procédé. Ainsi a été concue et mise en place premièrement une pièce en alumine ayant le role d'assurer une atmosphère confinée autour de l'échantillon. Une deuxième pièce a été réalisée et mise en place : un coffret métalique à la place de la thermo balance ayant le rôle d'assurer l'étanchéité voulue à l'intérieur du système.

Les produits testés ont été des polymèrs très rencontrés dans les déchets organiques : le polychloroprène et le bois avec ses principaux constituants : la cellulose, l'hémicellulose et la lignine. On rappelle que le choix de ces matériaux s'explique de la manière suivante :

- L'étude de la dégradation du polychloroprène intéressait fortement le CEA (Commissariat à l'Énergie Atomique) car il s'avère être un matériau répandu et en mélange parmi d'autres déchets dont une proportion des polymères naturels comme le cotton,

- La biomasse, symbolisée dans ce travail par le bois, est un constituée par mélange complexe de polymères naturels et représente un intérêt certain par sa valorisation via la gazéification en gaz de synthèse, matière première de la synthèse Fischer-Tropsch.

Les protocoles testés ont suivi le mode de chauffage dynamique. Deux protocoles différents ont été testés pour le processus de gazéification afin de choisir celui qui donne le meilleur résultat en termes de composition du gaz de synthèse. Ce gaz devrait être utile pour une synthèse Fischer-Tropsch.

La simulation des modèles cinétiques pour la pyrolyse a été faite par la méthode du fittage des courbes expérimentale aux courbes calculées. Nous avons trouvé que pour le polychloroprène les

deux modèles cinétiques de littérature utilisés ont donnés des bons résultats surtout en TG-ATD. Le modèle cinétique pour la simulation de la pyrolyse de la cellulose, lui aussi pris de littérature, a donné une bonne concordance avec nos résultats expérimentaux obtenus sur les deux installations.

Le modèle pour la gazéification à la vapeur d'eau a été un modèle de simulation à échelle pilote. Celui-ci a été obtenu par adaptation d'un modèle existant à la réalisation de nos conditions opératoires, prenant en compte les transferts matières. Il est basé sur l'évolution de la porosité d'une particule sphérique équivalente. Le modèle a montré une concordance raisonnable avec nos données expérimentales mais il nécessite une amélioration car le rapport molaire :

$[H_2/CO]_{simulé}= 1$.

Aussi une méthode isoconversionnelle (« model-free ») a été appliquée pour les expériences de pyrolyse lente sous azote. C'est une méthode graphique nommée par nous d'après ses auteurs, « approxmation de Coats et Redfern ». Elle nous a permis d'identifier des changements des mécanismes réactionnels à partir de certains taux de conversions du produit étudié.

Finalement, nous avons testés la pyrolyse des échantillons purs des principaux constituants de celle-ci (cellulose, lignine, hémicellulose), des mélanges deux à deux de ses constituants en différentes proportions massiques (25 :75, 50 :50 et 75 :25), d'un bois naturel de bouleau ainsi que d'un bois modèle de la même espèce. En regardant ses résultats et aussi les porosités des pastilles des mélanges deux à deux, nous avons conclu que dans ces mélanges la cellulose est inhibée par l'hémicellulose, la lignine inhibe l'hémicellulose et la cellulose inhibe la lignine. Une interprétation possible est que les plus fins composés viennent s'installer dans et autour des pores des plus poreux. Ce phénomène limite ainsi les transferts thermiques et matières vers les plus gros. Il explique aussi le rôle d'inhibiteur du plus fin sur le plus gros observé pendant la pyrolyse.

Enfin, la conclusion générale résume l'ensemble des réponses apportées par notre étude à la question de la valorization des déchets. Elle donne quelques perspectives de developpement tant au niveau méthodologique qu'au niveau de la modélisation et simulation des processus de pyrolyse lente sous azote et de gazéification à la vapeur d'eau.

Le travail présenté dans le cadre de cette étude est une contribution à une meilleure compréhension des phénomènes physiqo-chimiques impliqués dans ces deux procédés de traitement thermique des déchets. Les modèles cinétiques de pyrolyse et le modèle de simulation pour la gazéification permettent le dimmensionnerment des fours.

Comme ***perspectives*** de cette étude nous préconisons :

- l'utilisation du modèle cinétique isoconversionnel itératif de Chen {Chen, 2009} pour une détermination plus précise des valeurs des paramètres cinétiques des processus de dégradation thermique,
- l'adaptation d'un modèle cinétique pour la pyrolyse du polychloroprène et qui sera une combinaison du modèle empirique et radicalaire
- l'amélioration du modèle mathématique de la gazéification par :
    - amélioration du bilan matière sur le four Aubry modifié pendant les expériences de gazéification
    - réalisation d'une méthode EGA en continu pour la gazéification à la vapeur d'eau.

Tous ces modèles nécessiteront d'être améliorés notamment sur la prise en compte des transferts thermiques et matière pour une application au dimensionnement d'une installation industrielle. C'est pourtant dans ce but qu'a été réalisée l'étude comparative entre échelle laboratoire et pilote.

VII. Nomenclature et annexes

7.1 NOMENCLATURE

Lettres majuscules

A	Facteur pré exponentiel	(min^{-1}, s^{-1})
%A	Taux de cendres	(%)
D	Débit	($mole.min^{-1}$)
D*	Coefficient de diffusivité effectif	($m^2.s^{-1}$)
D_m	Coefficient de diffusion moléculaire d'un mélange binaire des gaz	($m^2.s^{-1}$)
E	Énergie d'activation	($kJ.mol^{-1}$)
F	Fraction massique organique (modèle Font)	($g.g_{melange}^{-1}$)
G	Fraction massique gazeuse (modèle Font)	($g.g_{melange}^{-1}$)
H	Hauteur	(mm)
%H	Humidité	(%)
I	Fraction inerte (modèle Font)	($g.g_{melange}^{-1}$)
K_{eq}	Constante d'équilibre	(-)
L	Longueur	(mm)
M	Masse moléculaire	($g.mol^{-1}$)
P	Pression	(Pa, atm)
R	Constante universelle des gaz parfaits	($L.atm.mol^{-1}.K^{-1}$, $m^3.atm.mol^{-1}.K^{-1}$)
S	Aire	(m^2)
T	Température	(°C)
%U	Indice des matières volatiles	(%)
V	Volume	(m^3)
X	Solutions de l'algorithme de Newton-Raphson	($g.g_{melange}^{-1}$)
Y	Fonction mathématique de Newton-Raphson	(-)

Lettres minuscules

b	Coefficient de température (modèle Faravelli)	(-)
d	Diamètre	(m, mm)
fv	Fraction volumique (modèle cinétique)	($L.L_{melange}^{-1}$)
k	Constante de vitesse	(min^{-1}, s^{-1}, $mol.L^{-1}.s^{-1}$)
k_G	Le coefficient d'échange convectif de matière	($m.s^{-1}$)
m	Masse	(g, mg)
n	Ordre de réaction	(-)
ne	Numéro essai	(-)
np	Numéro point expérimental	(-)
r	Rayon	(m, mm)
t	Temps	(s, min)
v	Vitesse de réaction	($mol.L^{-1}.s^{-1}$)
w	Fraction massique	(%, $g_j.g_{melange}^{-1}$)

Indices et exposants

0	initial (équations mathématiques)
∞	à l'infini
C	carbone
calc	calculé

ech	équivalent
exp	expérimental
fin	final
four	four Aubry
in	initial
i	réaction (modèle cinétique)
ii	rayon (modèle cinétique)
j	espèce (modèle cinétique)
p	pastille
r	réaction
ref	référence
M	molaire
max	maximal
mel	mélange
N	normal
s	solide
t	total
V	relatif au volume
x	degré de polymérisation

Lettres grecques

α	Taux de conversion	(-)
β	Vitesse de chauffage (modèles cinétiques)	($K.min^{-1}$)
Ø	Diamètre	(mm, m)
Δ	Variation	(-)
ε	Porosité	(-)
φ	Humidité relative	(%)
μ	Viscosité dynamique	(cP, Pa. s)
υ	Matrice stoéchiométrique	(-)
ρ	Densité	($kg.m^{-3}$)
Σ_v	Facteur de volume {R.C. REID, 1987}	(-)
τ	Tortuosité	(-)

Abréviations

DTG	Thermogravimétrie dérivative	
F.O.	Fonction objectif	
HR	Humidité relative	(%)
Re	Nombre de Reynolds	
TG-ATD	Thermogravimétrie – analyse thermique différentielle	
Sc	Nombre de Schmidt	

Nomenclature et termes utilisés dans l'analyse thermique

En 1967 McAdie donne une liste pour la nomenclature des résultats de l'analyse thermique {Hatakeyama, 1998}{Wendlandt, 1986} :

- Identification de toutes les substances (échantillon, référence, diluent) par un nom, une formule empirique ou des données équivalentes sur la composition,
- Indication de la source de la substance, les détails sur l'histoire et les prétraitements de celle-ci, la pureté chimique (là où c'est le cas)
- Mesurage de la vitesse moyenne du changement linéaire en température sur l'intervalle de température considéré
- Identification de l'atmosphère de l'échantillon c'est-à-dire la pression, la composition, la pureté ; si elle est statique ou dynamique ; la pression et l'humidité de l'environnement ; si la pression est différente de celle atmosphérique, détailler la méthode usitée pour le contrôle de celle-ci
- Spécification des dimensions, de la géométrie, du matériau pour le creuset à échantillon ainsi que de la méthode de chargement de celui-ci dans le four
- Identification de l'abscisse (temps ou température) avec une croissance de gauche à droite
- Spécification des méthodes pour l'identification des produits intermédiaires ou finaux
- Les résultats sont des reproductions exactes de tous les mesurages originaux
- Identification de chaque effet thermique (là où c'est le cas)
- Pour la technique EGA mentionner la relation entre la grandeur du signal et la concentration des espèces mesurés.

Pour les courbes TG il faut ajouter {Wendlandt, 1986} :

- Identification de la thermobalance et localisation du thermocouple,
- Grandeur de la pesée de l'échantillon et représentation graphique (sur l'ordonnée, courbe décroissante) ; utilisation d'autres échelles : fraction massique ou composition moléculaire
- Pour la courbe DTG indication de la méthode de son obtention et des unités de mesure.

Pour les courbes DTA il faut ajouter {Wendlandt, 1986} :

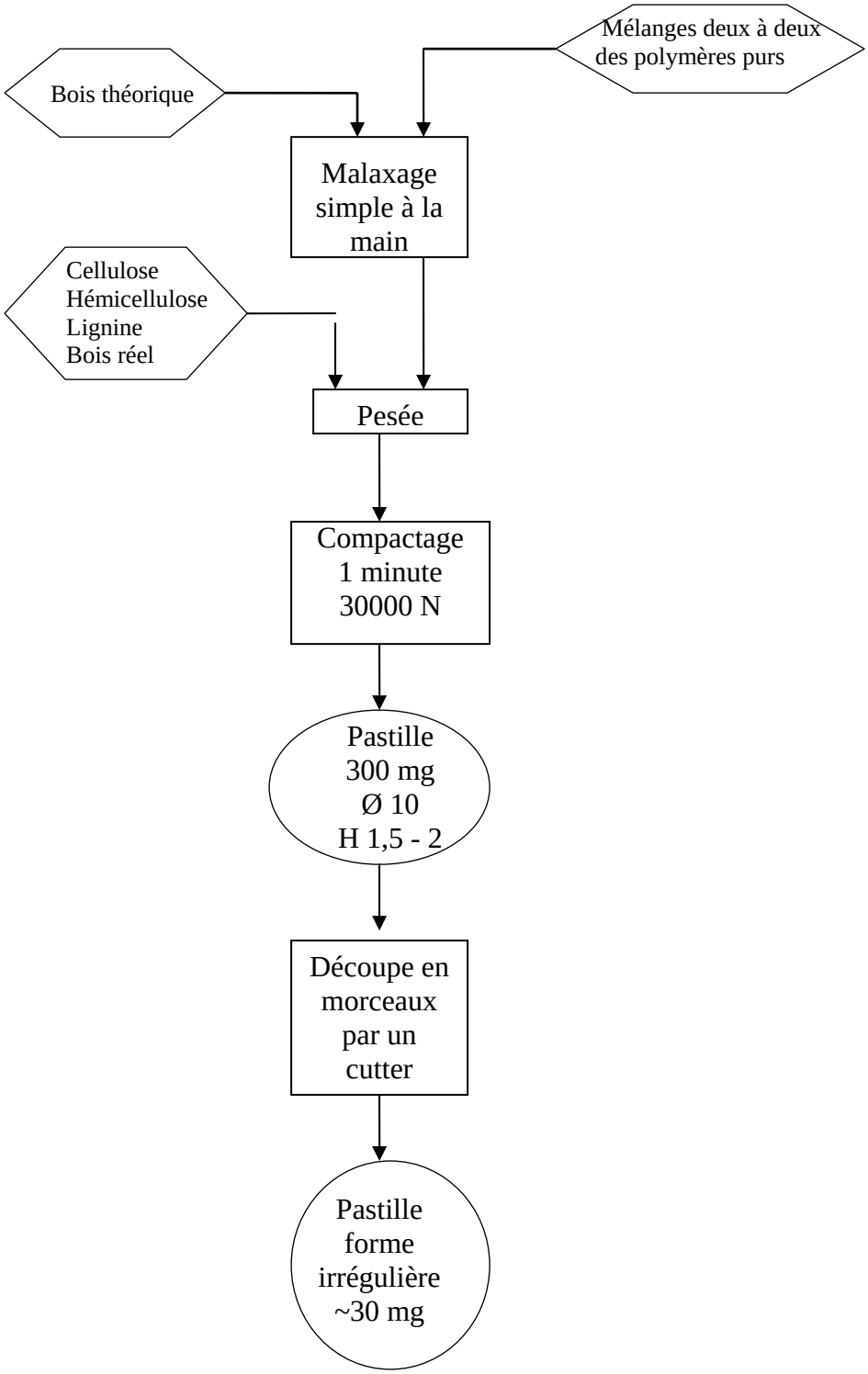
- Indication de la masse et de la dilution,
- Indication de l'appareil et de la géométrie et du matériau des thermocouples ; localisation du thermocouple pour le mesurage avec la technique DTA de la température normale
- Indication sur l'ordonnée des variations du flux de chaleur avec la température (˚C) pour une température donnée.

➢

7.2 ANNEXES

Annexe 1

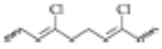
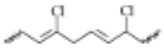
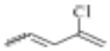
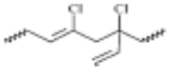
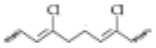
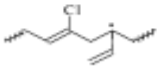
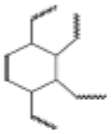
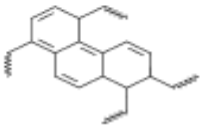
Schéma du protocole expérimental de la préparation des pastilles et des morceaux de pastilles utilisées dans l'appareil TG-ATD

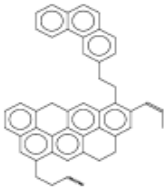
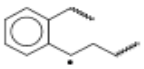
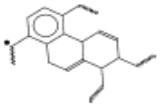
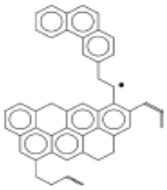
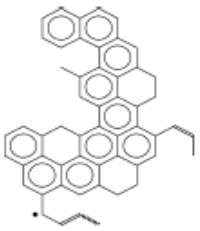


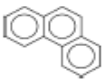
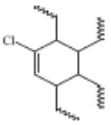
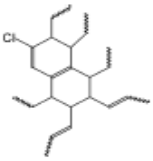
Annexe 2

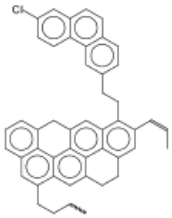
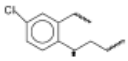
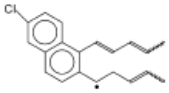
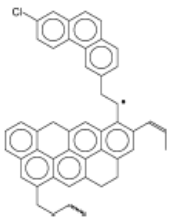
Annexes A et B pour le modèle cinétique de Faravelli, d'après {Faravelli, 2004}

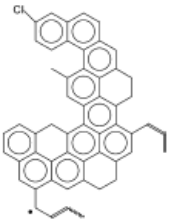
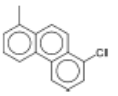
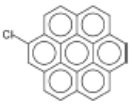
Annexe A : Espèces et pseudo-espèces chimiques

Structure	Name
	P-(MC$_2$=CClC)-P
	P-(MC=CCClC)-P
	(C)-P
	P-(C=C)$_2$-P
	P-(C=CCCl=C)
	P-(MCCClC$_2$C)-P
	(•CC=CClC)-P
	P-(M•CC=CClC)-P
	P-(MC•CC$_2$C)-P
	(•C)-P
	P-(C$_{10}$H$_{10}$)-P
	P-(C$_{18}$H$_{14}$)-P

Structure	Name
	P-($C_{47}H_{36}$)-P
	P-($^{\bullet}C_{10}H_{9}$)-P
	P-($^{\bullet}C_{18}H_{13}$)-P
	P-($^{\bullet}C_{47}H_{35}$)-P
	P-($^{\bullet}C_{53}H_{35}$)-P
	C_8H_8

Structure	Name
	$C_{12}H_{10}$
	$C_{14}H_{10}$
	CHAR
	H_2
	HCl
	$Cl^{\bullet}$
	C_6H_6
	C_4H_5Cl
	C_2H_2
	P-(C_8H_9Cl)-P
	P-($C_{18}H_{15}Cl$)-P

Structure	Name
	P-($C_{47}H_{35}Cl$)-P
	P-($^{\bullet}C_{10}H_{8}Cl$)-P
	P-($^{\bullet}C_{18}H_{14}Cl$)-P
	P-($^{\bullet}C_{47}H_{36}Cl$)-P

Structure	Name
	P-($^{\bullet}C_{53}H_{34}Cl$)-P
	C_6H_5Cl
	$C_{11}H_9Cl$
	$C_{15}H_{11}Cl$
	CHARC

Annexe B : Schéma cinétique pour la décomposition thermique du polychloroprène

	Reaction	A	b	E_{act}
R1.	P-(MC_2=CClC)-P → 2(•CC=CClC)-P	6×10^{12}	0	173700
R2.	P-(MCClC_2C)-P → Cl• + P-(MC•CC_2C)-P	6×10^{12}	0	207200
R3.	P-(MC_2=CClC)-P + (•CC=CClC)-P → P-(M•CC=CClC)-P + 0.25P-(MC=CCClC)-P + 0.25P-(MC_2=CClC)-P + 0.5H_2	1×10^{9}	0	69900
R4.	P-(MC=CCClC)-P + (•CC=CClC)-P → P-(M•CC=CClC)-P + 0.25P-(MC=CCClC)-P + 0.25P-(MC_2=CClC)-P + 0.5H_2	1×10^{9}	0	69900
R5.	P-(M•CC=CClC)-P + P-(MC_2=CClC)-P → P-(M•CC=CClC)-P + P-(MC=CCClC)-P	1×10^{9}	0	75300

	Reaction	A	b	E_{act}
R6.	P-(M•CC=CClC)-P + P-(MC=CCClC)-P → P-(M•CC=CClC)-P + P-(MC_2=CClC)-P	1×10^{9}	0	75300
R7.	(•C)-P + P-(MC_2=CClC)-P → P-(M•CC=CClC)-P + (C)-P	8×10^{7}	0	12500
R8.	(•C)-P + P-(MC=CCClC)-P → P-(M•CC=CClC)-P + (C)-P	8×10^{7}	0	12500
R9.	P-(MC•CC_2C)-P + P-(MC_2=CClC)-P → P-(M•CC=CClC)-P + 0.5P-(MC=CCClC)- + H_2 + P-$(C=C)_2$-P	1×10^{9}	0	75300
R10.	P-(MC•CC_2C)-P + P-(MC=CCClC)-P → P-(M•CC=CClC)-P + 0.5P-(MC_2=CClC)-P + H_2 + P-$(C=C)_2$-P	1×10^{9}	0	75300
R11.	Cl• + P-(MC_2=CClC)-P → HCl + P-(M•CC=CClC)-P	8×10^{10}	0	0
R12.	Cl• + P-(MC=CCClC)-P → HCl + P-(M•CC=CClC)-P	8×10^{10}	0	0
R13.	P-(MC_2=CClC)-P → P-(MC=CCClC)-P	2×10^{10}	0	188300
R14.	P-(MC_2=CClC)-P → P-$(C=C)_2$-P + 0.5P-(MC_2=CClC)-P + HCl	5×10^{8}	0	167400
R15.	P-(MC=CCClC)-P → P-$(C=C)_2$-P + 0.5P-(MC_2=CClC)-P + HCl	2×10^{11}	0	177900
R16.	P-(C_8H_9Cl)-P → HCl + 0.8P-($C_{10}H_{10}$)-P	2×10^{11}	0	142300
R17.	P-($C_{18}H_{15}$Cl)-P → HCl + P-($C_{18}H_{14}$)-P	2×10^{11}	0	150600
R18.	P-($C_{47}H_{35}$Cl)-P → HCl + P-($C_{47}H_{36}$)-P	2×10^{11}	0	159000
R19.	2P-$(C=C)_2$-P → C_6H_6 + C_2H_2	5×10^{7}	0	108800
R20.	P-$(C=C)_2$-P + P-$(C=C)_2$-P → 0.4P-($C_{10}H_{10}$)-P + 2C_2H_2	5×10^{7}	0	108800
R21.	P-(MC_2=CClC)-P + P-$(C=C)_2$-P → P-(C_8H_9Cl)-P + 0.5P-(MC_2=CClC)-P	5×10^{7}	0	108800
R22.	P-(C=CCCl=C) + P-$(C=C)_2$-P → 0.75P-(C_8H_9Cl)-P + 0.25HCl + 0.08CHAR	5×10^{7}	0	108800
R23.	P-(C=CCCl=C) + (C)-P → 0.62P-(C_8H_9Cl)-P + 0.37HCl	5×10^{7}	0	104600
R24.	P-(C=CCCl=C) + P-($C_{10}H_{10}$)-P → 0.78P-($C_{18}H_{15}$Cl)-P + 1.05H_2 + 0.22HCl	2×10^{7}	0	115100
R25.	P-(C=CCCl=C) + P-($C_{18}H_{14}$)-P → 0.47 P-($C_{47}H_{35}$Cl)-P + 0.08H_2 + 0.53HCl	1×10^{7}	0	115100
R26.	P-(C=CCCl=C) + P-($C_{47}H_{36}$)-P → P-($C_{47}H_{35}$Cl)-P + 0.17CHAR + 0.5H_2	1×10^{7}	0	115100
R27.	P-$(C=C)_2$-P + P-($C_{10}H_{10}$)-P → 0.78P-($C_{18}H_{14}$)-P + 1.55H_2	2×10^{7}	0	115100
R28.	P-$(C=C)_2$-P + P-($C_{18}H_{14}$)-P → 0.47P-($C_{47}H_{36}$)-P + 0.57H_2	1×10^{7}	0	115100
R29.	P-$(C=C)_2$-P + P-($C_{47}H_{36}$)-P → 2.12CHAR + 7.25H_2	1×10^{7}	0	115100
R30.	(C)-P + P-$(C=C)_2$-P → 0.5P-($C_{10}H_{10}$)-P + 0.5H_2	5×10^{7}	0	104600
R31.	(C)-P + P-($C_{10}H_{10}$)-P → 0.61P-($C_{18}H_{14}$)-P + 1.72H_2	2×10^{7}	0	110900
R32.	(C)-P + P-($C_{18}H_{14}$)-P → 0.36P-($C_{47}H_{36}$)-P + 0.49H_2 + C_2H_2	1×10^{7}	0	110900
R33.	(C)-P + P-($C_{47}H_{36}$)-P → 1.92CHAR + 6.5H_2 + C_2H_2	1×10^{7}	0	110900
R34.	P-$(C=C)_2$-P + P-(C_8H_9Cl)-P → 0.67P-($C_{18}H_{15}$Cl)-P + 0.33HCl + 1.33H_2	2×10^{7}	0	115100
R35.	P-$(C=C)_2$-P + P-($C_{18}H_{15}$Cl)-P → 0.47P-($C_{47}H_{35}$Cl)-P + 0.57H_2 + 0.53HCl	1×10^{7}	0	115100
R36.	P-$(C=C)_2$-P + P-($C_{47}H_{35}$Cl)-P → 1.12CHAR + CHARC + 8.25H_2	1×10^{7}	0	115100
R37.	P-$(C=C)_2$-P → 0.5C_6H_6 + 0.5C_2H_2	2×10^{13}	0	173700
R38.	P-$(C=C)_2$-P → 0.3P-($C_{10}H_{10}$)-P + 0.5C_2H_2	2×10^{13}	0	173700
R39.	P-($C_{10}H_{10}$)-P → 0.55P-($C_{18}H_{14}$)-P + 1.11H_2	1×10^{12}	0	194600
R40.	P-($C_{18}H_{14}$)-P → 0.38P-($C_{47}H_{36}$)-P + 0.11H_2	0.5×10^{12}	0	203000
R41.	P-($C_{47}H_{36}$)-P → 1.96CHAR + 6.25H_2	0.1×10^{12}	0	217600
R42.	(•C)-P + P-($C_{10}H_{10}$)-P → P-(•$C_{10}H_9$)-P + (C)-P	1×10^{8}	0	37600
R43.	(•C)-P + P-($C_{18}H_{14}$)-P → P-(•$C_{18}H_{13}$)-P + (C)-P	2×10^{8}	0	33400
R44.	(•C)-P + P-($C_{47}H_{36}$)-P → P-(•$C_{47}H_{35}$)-P + (C)-P	4×10^{8}	0	29300
R45.	(•CC=CClC)-P + P-($C_{10}H_{10}$)-P → P-(•$C_{10}H_9$)-P + 0.25P-(MC=CCClC)-P + 0.25P-(MC_2=CClC)-P + 0.5H_2	1×10^{8}	0	83700

	Reaction	A	b	E_{act}
R46.	$(^{\bullet}CC{=}CClC)$-P + P-($C_{18}H_{14}$)-P → P-($^{\bullet}C_{18}H_{13}$)-P + 0.25P-(MC=CClC)-P + 0.25P-(MC_2=CClC)-P + 0.5H_2	2×10^8	0	79500
R47.	$(^{\bullet}CC{=}CClC)$-P + P-($C_{47}H_{36}$)-P → P-($^{\bullet}C_{47}H_{35}$)-P + 0.25P-(MC=CClC)-P + 0.25P-(MC_2=CClC)-P + 0.5H_2	3×10^8	0	75300
R48.	P-($M^{\bullet}CC{=}CClC$)-P + P-($C_{10}H_{10}$)-P → P-($^{\bullet}C_{10}H_9$)-P + P-(MC_2=CClC)-P	1×10^8	0	96200
R49.	P-($M^{\bullet}CC{=}CClC$)-P + P-($C_{18}H_{14}$)-P → P-($^{\bullet}C_{18}H_{13}$)-P + P-(MC_2=CClC)-P	2×10^8	0	92000
R50.	P-($M^{\bullet}CC{=}CClC$)-P + P-($C_{47}H_{36}$)-P → P-($^{\bullet}C_{47}H_{35}$)-P + P-(MC_2=CClC)-P	3×10^8	0	83700
R51.	P-($M^{\bullet}CC{=}CClC$)-P + P-($C_{10}H_{10}$)-P → P-($^{\bullet}C_{10}H_9$)-P + P-(MC=CCClC)-P	1×10^8	0	96200
R52.	P-($M^{\bullet}CC{=}CClC$)-P + P-($C_{18}H_{14}$)-P → P-($^{\bullet}C_{18}H_{13}$)-P + P-(MC=CCClC)-P	2×10^8	0	92000
R53.	P-($M^{\bullet}CC{=}CClC$)-P + P-($C_{47}H_{36}$)-P → P-($^{\bullet}C_{47}H_{35}$)-P + P-(MC=CCClC)-P	3×10^8	0	83700
R54.	$Cl^{\bullet}$ + P-($C_{10}H_{10}$)-P → P-($^{\bullet}C_{10}H_9$)-P + HCl	2×10^{10}	0	20900
R55.	$Cl^{\bullet}$ + P-($C_{18}H_{14}$)-P → P-($^{\bullet}C_{18}H_{13}$)-P + HCl	3×10^{10}	0	16700
R56.	$Cl^{\bullet}$ + P-($C_{47}H_{36}$)-P → P-($^{\bullet}C_{47}H_{35}$)-P + HCl	3×10^{10}	0	16700
R57.	$(^{\bullet}C)$-P + P-(C_8H_9Cl)-P → P-($^{\bullet}C_8H_8Cl$)-P + (C)-P	1×10^8	0	37600
R58.	$(^{\bullet}C)$-P + P-($C_{18}H_{15}Cl$)-P → P-($^{\bullet}C_{18}H_{13}$)-P + (C)-P	2×10^8	0	33400
R59.	$(^{\bullet}C)$-P + P-($C_{47}H_{35}Cl$)-P → P-($^{\bullet}C_{47}H_{36}Cl$)-P + (C)-P	4×10^8	0	29300
R60.	$(^{\bullet}CC{=}CClC)$-P + P-(C_8H_9Cl)-P → P-($^{\bullet}C_8H_8Cl$)-P + 0.25P-(MC=CClC)-P + 0.25P-(MC_2=CClC)-P + 0.5H_2	1×10^8	0	83700
R61.	$(^{\bullet}CC{=}CClC)$-P + P-($C_{18}H_{15}Cl$)-P → P-($^{\bullet}C_{18}H_{13}$)-P + 0.25P-(MC=CClC)-P + 0.25P-(MC_2=CClC)-P + 0.5H_2	2×10^8	0	79500
R62.	$(^{\bullet}CC{=}CClC)$-P + P-($C_{47}H_{35}Cl$)-P → P-($^{\bullet}C_{47}H_{36}Cl$)-P + 0.25P-(MC=CClC)-P + 0.25P-(MC_2=CClC)-P + 0.5H_2	3×10^8	0	75300
R63.	P-($M^{\bullet}CC{=}CClC$)-P + P-(C_8H_9Cl)-P → P-($^{\bullet}C_8H_8Cl$)-P + P-(MC_2=CClC)-P	1×10^8	0	96200
R64.	P-($M^{\bullet}CC{=}CClC$)-P + P-($C_{18}H_{15}Cl$)-P → P-($^{\bullet}C_{18}H_{13}$)-P + P-(MC_2=CClC)-P	2×10^8	0	92000
R65.	P-($M^{\bullet}CC{=}CClC$)-P + P-($C_{47}H_{35}Cl$)-P → P-($^{\bullet}C_{47}H_{36}Cl$)-P + P-(MC_2=CClC)-P	3×10^8	0	83700
R66.	P-($M^{\bullet}CC{=}CClC$)-P + P-(C_8H_9Cl)-P → P-($^{\bullet}C_8H_8Cl$)-P + P-(MC=CCClC)-P	1×10^8	0	96200
R67.	P-($M^{\bullet}CC{=}CClC$)-P + P-($C_{18}H_{15}Cl$)-P → P-($^{\bullet}C_{18}H_{13}$)-P + P-(MC=CCClC)-P	2×10^8	0	92000
R68.	P-($M^{\bullet}CC{=}CClC$)-P + P-($C_{47}H_{35}Cl$)-P → P-($^{\bullet}C_{47}H_{36}Cl$)-P + P-(MC=CCClC)-P	3×10^8	0	83700
R69.	$Cl^{\bullet}$+ P-(C_8H_9Cl)-P → P-($^{\bullet}C_8H_8Cl$)-P + HCl	2×10^{10}	0	20900
R70.	$Cl^{\bullet}$ + P-($C_{18}H_{15}Cl$)-P → P-($^{\bullet}C_{18}H_{13}$)-P + HCl	3×10^{10}	0	16700
R71.	$Cl^{\bullet}$+ P-($C_{47}H_{35}Cl$)-P → P-($^{\bullet}C_{47}H_{36}Cl$)-P + HCl	3×10^{10}	0	16700
R72.	P-($M^{\bullet}CC{=}CClC$)-P → $(^{\bullet}CC{=}CClC)$-P + P-(C=CCCl=C)	1×10^{13}	0	125500
R73.	P-(MC_2=CClC)-P → C_4H_5Cl + 0.5P-(MC_2=CClC)-P	5×10^{13} [a]	0	110900
R74.	P-($^{\bullet}C_{10}H_9$)-P → 0.6C_8H_8 + 0.09CHAR + $(^{\bullet}C)$-P + 0.05H_2 + C_2H_2	1×10^{13}	0	125500
R75.	P-($^{\bullet}C_{18}H_{13}$)-P → $C_{12}H_{10}$ + $(^{\bullet}C)$-P + 0.08CHAR + 1.5C_2H_2	1×10^{13}	0	129700
R76.	P-($^{\bullet}C_{47}H_{35}$)-P → 3$C_{14}H_{10}$ + $(^{\bullet}C)$-P + 2C_2H_2	1×10^{13}	0	129700
R77.	P-($^{\bullet}C_{53}H_{35}$)-P → 1.69CHAR + 1.12H_2 + $(^{\bullet}C)$-P + 5.75C_2H_2	1×10^{13}	0	133900
R78.	P-($^{\bullet}C_8H_8Cl$)-P → 0.8P-($C_{10}H_{10}$)-P + $Cl^{\bullet}$	6×10^{13}	0	71100
R79.	P-($^{\bullet}C_{18}H_{13}$)-P → P-($C_{18}H_{14}$)-P + $Cl^{\bullet}$	6×10^{13}	0	71100

	Reaction	A	b	E_{act}
R80.	P-($^{\bullet}C_{47}H_{36}Cl$)-P → P-($C_{47}H_{36}$)-P + $Cl^{\bullet}$	6×10^{13}	0	71100
R81.	P-($^{\bullet}C_8H_8Cl$)-P → C_6H_5Cl + $(^{\bullet}C)$-P + 0.5C_2H_2 + 0.5H_2	1×10^{13}	0	125500
R82.	P-($^{\bullet}C_{18}H_{13}$)-P → $(^{\bullet}C)$-P + $C_{11}H_9Cl$ + 0.25CHAR + 0.5H_2	1×10^{13}	0	129700
R83.	P-($^{\bullet}C_{47}H_{36}Cl$)-P → $C_{35}H_{11}Cl$ + 1.12CHAR + 3.25H_2 + $(^{\bullet}C)$-P + 2C_2H_2	1×10^{13}	0	129700
R84.	P-($^{\bullet}C_{53}H_{34}Cl$)-P → CHARC + 0.92CHAR + 2.5H_2 + $(^{\bullet}C)$-P + 3C_2H_2	1×10^{13}	0	133900
R85.	$(^{\bullet}C)$-P + P-(MC_2=CClC)-P → 0.8P-($C_{10}H_{10}$)-P + HCl + 0.75H_2 + 0.04CHAR + $Cl^{\bullet}$	1×10^8	0	25100
R86.	$(^{\bullet}C)$-P + (C)-P → 0.11 P-($^{\bullet}C_{10}H_9$)-P + 0.89 $(^{\bullet}C)$-P + 0.005C_2H_2 + 0.55H_2	1×10^8	0	25100
R87.	$(^{\bullet}C)$-P + P-($C{=}C)_2$-P → 0.4P-($^{\bullet}C_{10}H_9$)-P + 0.6$(^{\bullet}C)$-P + 0.02CHAR + 0.3H_2	1×10^8	0	25100
R88.	$(^{\bullet}C)$-P + P-($C_{10}H_{10}$)-P → 0.55P-($^{\bullet}C_{18}H_{13}$)-P + 0.45$(^{\bullet}C)$-P + 0.32C_2H_2 + 1.37H_2	1×10^8	0	29300
R89.	$(^{\bullet}C)$-P + P-($C_{18}H_{14}$)-P → 0.39P-($^{\bullet}C_{47}H_{35}$)-P + 0.61$(^{\bullet}C)$-P + 0.03C_2H_2 + 0.34H_2	1×10^8	0	33400
R90.	$(^{\bullet}C)$-P + P-($C_{47}H_{36}$)-P → 0.90P-($^{\bullet}C_{53}H_{35}$)-P + 0.1$(^{\bullet}C)$-P + 2.63H_2	1×10^8	0	37600
R91.	$(^{\bullet}C)$-P + P-(C_8H_9Cl)-P → 0.43P-($^{\bullet}C_{18}H_{14}Cl$)-P + 0.57$(^{\bullet}C)$-P + 0.32C_2H_2 + 1.08H_2 + 0.57HCl	1×10^8	0	29300
R92.	$(^{\bullet}C)$-P + P-($C_{18}H_{15}Cl$)-P → 0.38P-($^{\bullet}C_{47}H_{36}Cl$)-P + 0.62$(^{\bullet}C)$-P + 0.03C_2H_2 + 0.4H_2 + 0.01CHAR + 0.62HCl	1×10^8	0	33400
R93.	$(^{\bullet}C)$-P + P-($C_{47}H_{35}Cl$)-P → 0.9P-($^{\bullet}C_{53}H_{34}Cl$)-P + 0.1$(^{\bullet}C)$-P + 3.55H_2 + 0.1HCl	1×10^8	0	37600
R94.	P-($^{\bullet}C_{10}H_9$)-P + P-(MC_2=CClC)-P → P-($^{\bullet}C_{18}H_{13}$)-P + 2H_2 + 2HCl	1×10^8	0	29300
R95.	P-($^{\bullet}C_{10}H_9$)-P + (C)-P → 0.5P-($^{\bullet}C_{18}H_{13}$)-P + 0.5$(^{\bullet}C)$-P + 0.06CHAR + 1.625H_2	1×10^8	0	29300
R96.	P-($^{\bullet}C_{10}H_9$)-P + P-($C{=}C)_2$-P → 0.7P-($^{\bullet}C_{18}H_{13}$)-P + 0.3$(^{\bullet}C)$-P + 0.05CHAR + 1.525H_2	1×10^8	0	29300
R97.	P-($^{\bullet}C_{10}H_9$)-P + P-($C_{10}H_{10}$)-P → P-($^{\bullet}C_{18}H_{13}$)-P + 0.08CHAR + 2.5H_2	1×10^8	0	33400
R98.	P-($^{\bullet}C_{10}H_9$)-P + P-($C_{18}H_{14}$)-P → 0.58P-($^{\bullet}C_{47}H_{35}$)-P + 0.42$(^{\bullet}C)$-P + 0.01CHAR + 1.06H_2	0.7×10^8	0	37600
R99.	P-($^{\bullet}C_{10}H_9$)-P + P-($C_{47}H_{36}$)-P → P-($^{\bullet}C_{53}H_{35}$)-P + 0.17CHAR + 4H_2	0.7×10^8	0	41800
R100.	P-($^{\bullet}C_{18}H_{13}$)-P + P-(MC_2=CClC)-P → 0.46P-($^{\bullet}C_{47}H_{35}$)-P + 0.54P-($M^{\bullet}CC{=}CClC$)-P + 0.54H_2 + 0.92HCl	1×10^8	0	33400
R101.	P-($^{\bullet}C_{18}H_{13}$)-P + (C)-P → 0.35P-($^{\bullet}C_{47}H_{35}$)-P + 0.65$(^{\bullet}C)$-P + 0.08CHAR + 0.57H_2	1×10^8	0	33400
R102.	P-($^{\bullet}C_{18}H_{13}$)-P + P-($C{=}C)_2$-P → 0.4P-($^{\bullet}C_{47}H_{35}$)-P + 0.6$(^{\bullet}C)$-P + 0.08CHAR + 0.3C_2H_2 + 0.4H_2	1×10^8	0	33400
R103.	P-($^{\bullet}C_{18}H_{13}$)-P + P-($C_{10}H_{10}$)-P → 0.57P-($^{\bullet}C_{47}H_{35}$)-P + 0.42$(^{\bullet}C)$-P + 1.09H_2 + 0.02CHAR	0.7×10^8	0	37600
R104.	P-($^{\bullet}C_{18}H_{13}$)-P + P-($C_{18}H_{14}$)-P → 0.66P-($^{\bullet}C_{53}H_{35}$)-P + 1.61H_2 + 0.03CHAR + 0.34$(^{\bullet}C)$-P	0.7×10^8	0	41800
R105.	P-($^{\bullet}C_{18}H_{13}$)-P + P-($C_{47}H_{36}$)-P → P-($^{\bullet}C_{53}H_{35}$)-P + 0.5CHAR + 4H_2	0.5×10^8	0	46000
R106.	P-($^{\bullet}C_8H_8Cl$)-P + P-(MC_2=CClC)-P → 0.8 P-($^{\bullet}C_{18}H_{14}Cl$)-P + 0.2P-($M^{\bullet}CC{=}CClC$)-P + 1.6H_2+ 1.8HCl	1×10^8	0	29300

	Reaction	A	b	E_{act}
R107.	P-(•C_8H_8Cl)-P + (C)-P → 0.47P-(•$C_{18}H_{14}Cl$)-P + 0.53(•C)-P + 1.18H_2 + 0.53HCl	1×10^8	0	29300
R108.	P-(•C_8H_8Cl)-P + P-$(C{=}C)_2$-P → 0.5P-(•$C_{18}H_{14}Cl$)-P + 0.5(•C)-P + 0.10CHAR + 1.37H_2 + 0.5HCl	1×10^8	0	29300
R109.	P-(•C_8H_8Cl)-P + P-($C_{10}H_{10}$)-P → P-(•$C_{18}H_{14}Cl$)-P + 2H_2	1×10^8	0	33400
R110.	P-(•C_8H_8Cl)-P + P-($C_{18}H_{14}$)-P → 0.42P-(•$C_{47}H_{36}Cl$)-P + 1.41H_2 + 0.57HCl + 0.57(•C)-P + 0.23CHAR	0.7×10^8	0	37600
R111.	P-(•C_8H_8Cl)-P + P-($C_{47}H_{36}$)-P → P-(•$C_{53}H_{34}Cl$)-P + 0.08CHAR + 4.5H_2	0.7×10^8	0	41800
R112.	P-(•$C_{18}H_{14}Cl$)-P + P-($MC_2{=}CClC$)-P → 0.46P-(•$C_{47}H_{36}Cl$)-P + 0.54P-(M•CC=CClC)-P + 0.54H_2 + 1.46HCl	1×10^8	0	33400
R113.	P-(•$C_{18}H_{14}Cl$)-P + (C)-P → 0.35P-(•$C_{47}H_{36}Cl$)-P + 0.65(•C)-P + 0.08CHAR + 0.58H_2 + 0.64HCl	1×10^8	0	33400
R114.	P-(•$C_{18}H_{14}Cl$)-P + P-$(C{=}C)_2$-P → 0.4P-(•$C_{47}H_{36}Cl$)-P + 0.6HCl + 0.6(•C)-P + 0.11CHAR + 0.55H_2	1×10^8	0	33400
R115.	P-(•$C_{18}H_{14}Cl$)-P + P-($C_{10}H_{10}$)-P → 0.42P-(•$C_{47}H_{36}Cl$)-P + 1.91H_2 + 0.58HCl + 0.57(•C)-P + 0.31CHAR	0.7×10^8	0	37600
R116.	P-(•$C_{18}H_{14}Cl$)-P + P-($C_{18}H_{14}$)-P → 0.57P-(•$C_{53}H_{34}Cl$)-P + 0.44HCl + 2.55H_2 + 0.23CHAR + 0.43(•C)-P	0.7×10^8	0	41800
R117.	P-(•$C_{18}H_{14}Cl$)-P + P-($C_{47}H_{36}$)-P → P-(•$C_{53}H_{34}Cl$)-P + 0.5CHAR + 5.0H_2	0.5×10^8	0	46000
R118.	P-(•$C_{10}H_9$)-P + P-(C_8H_9Cl)-P → P-(•$C_{18}H_{14}Cl$)-P + 2H_2	1×10^8	0	29300
R119.	P-(•$C_{10}H_9$)-P + P-($C_{18}H_{15}Cl$)-P → 0.57P-(•$C_{47}H_{36}Cl$)-P + 0.42HCl + 0.42(•C)-P + 0.02CHAR + 1.09H_2	1×10^8	0	33400
R120.	P-(•$C_{10}H_9$)-P + P-($C_{47}H_{35}Cl$)-P → P-(•$C_{53}H_{34}Cl$)-P + 0.17CHAR + 5H_2	1×10^8	0	37600
R121.	P-(•$C_{18}H_{13}$)-P + P-(C_8H_9Cl)-P → 0.43P-(•$C_{47}H_{36}Cl$)-P + 1.41H_2+ 0.57HCl + 0.57(•C)-P + 0.23CHAR	1×10^8	0	33400
R122.	P-(•$C_{18}H_{13}$)-P + P-($C_{18}H_{15}Cl$)-P → 0.66P-(•$C_{53}H_{34}Cl$)-P + 0.44(•C)-P + 0.02CHAR + 2.24H_2 + 0.34HCl	1×10^8	0	37600
R123.	P-(•$C_{18}H_{13}$)-P + P-($C_{47}H_{35}Cl$)-P → P-(•$C_{53}H_{34}Cl$)-P + 0.5CHAR + 5.0H_2	1×10^8	0	37600
R124.	(•CC=CClC)-P + P-($MC_2{=}CClC$)-P → 0.5P-(•C_8H_8Cl)-P + P-($MC_2{=}CClC$)-P + 0.5Cl• + 0.5H_2	1×10^8	0	50200
R125.	(•CC=CClC)-P + P-$(C{=}C)_2$-P → P-(•C_8H_8Cl)-P + 0.5H_2	1×10^8	0	66900
R126.	(•CC=CClC)-P + P-($C_{10}H_{10}$)-P → 0.6P-(•$C_{18}H_{13}$)-P + 0.4(•CC=CClC)-P + 0.1P-($C_{20}H_{10}$)-P + 0.3C_2H_2 + 1.5H_2	1×10^8	0	74900
R127.	(•CC=CClC)-P + P-($C_{18}H_{14}$)-P → 0.4P-(•$C_{47}H_{36}Cl$)-P + 0.6(•CC=CClC)-P + 0.02CHAR + 0.5H_2 + 0.2C_2H_2	1×10^8	0	79100
R128.	(•CC=CClC)-P + P-($C_{47}H_{36}$)-P → 0.9P-(•$C_{53}H_{34}Cl$)-P + 0.1(•CC=CClC)-P + 0.08CHAR + 4H_2 + 0.45C_2H_2	1×10^8	0	83300
R129.	P-(M•CC=CClC)-P + P-($MC_2{=}CClC$)-P → 0.5P-(•C_8H_8Cl)-P + 1.5P-($MC_2{=}CClC$)-P + 0.5Cl•	3×10^7	0	58600
R130.	P-(M•CC=CClC)-P + P-$(C{=}C)_2$-P → P-(•C_8H_8Cl)-P + 0.5P-($MC_2{=}CClC$)-P	1×10^7	0	70700
R131.	P-(M•CC=CClC)-P + P-($C_{10}H_{10}$)-P → P-(•$C_{18}H_{13}$)-P + HCl + 2H_2	1×10^7	0	74900
R132.	P-(M•CC=CClC)-P + P-($C_{18}H_{14}$)-P → 0.45P-(•$C_{47}H_{36}Cl$)-P + 0.55P-(M•CC=CClC)-P + 0.45HCl + 0.02CHAR + 0.59H_2	1×10^7	0	79100
R133.	P-(M•CC=CClC)-P + P-($C_{47}H_{36}$)-P → P-(•$C_{53}H_{34}Cl$)-P + HCl + 0.08CHAR + 4.5H_2	1×10^7	0	83300
R134.	(•CC=CClC)-P + (•CC=CClC)-P → P-($MC_2{=}CClC$)-P	2.42×10^7	1	33500

	Reaction	A	b	E_{act}
R135.	P-(M•CC=CClC)-P + P-(M•CC=CClC)-P → 0.89P-($C_{18}H_{15}Cl$)-P + 3.12HCl + 0.78H_2	2.42×10^7	1	50200
R136.	(•C)-P + (•C)-P → 0.2P-($C_{10}H_{10}$)-P	2.03×10^7	1	26900
R137.	P-(M•CC=CClC)-P + (•CC=CClC)-P → P-(MCCClC$_2$C)-P + HCl + 0.17CHAR + 0.5H_2	2.42×10^7	1	50200
R138.	P-(M•CC=CClC)-P + (•C)-P →0.5P-($C_{18}H_{15}Cl$)-P + 1.5HCl + 0.5H_2	2.42×10^7	1	33400
R139.	(•CC=CClC)-P + (•C)-P → 0.62P-(C_8H_9Cl)-P + 0.37HCl	2.42×10^7	1	33400
R140.	Cl• + P-(•$C_{10}H_9$)-P →0.75P-(C_8H_9Cl)-P + 0.17CHAR + 0.25HCl	1.55×10^8	0.5	13200
R141.	Cl• + P-(•$C_{18}H_{13}$)-P → 0.6P-($C_{18}H_{15}Cl$)-P + 0.3CHAR + 0.4HCl	2.08×10^8	0.5	16400
R142.	Cl• + P-(•$C_{47}H_{35}$)-P → 0.7P-($C_{47}H_{35}Cl$)-P + 0.59CHAR + 0.3HCl + 0.87H_2	3.35×10^8	0.5	24200
R143.	Cl• + P-(•$C_{53}H_{35}$)-P → CHARC + 1.21CHAR + 4.75H_2	3.55×10^8	0.5	25500
R144.	P-(M•CC=CClC)-P + P-(•$C_{10}H_9$)-P → P-(C_8H_9Cl)-P + 0.25CHAR + 0.5H_2 + 0.5P-($MC_2{=}CClC$)-P	2.42×10^7	1	33400
R145.	P-(M•CC=CClC)-P + P-(•$C_{18}H_{13}$)-P → P-($C_{18}H_{15}Cl$)-P + 0.17CHAR + 0.5P-($MC_2{=}CClC$)-P	6.48×10^7	1	50200
R146.	P-(M•CC=CClC)-P + P-(•$C_{47}H_{35}$)-P → P-($C_{47}H_{35}Cl$)-P + 0.17CHAR + 0.5P-($MC_2{=}CClC$)-P	1.04×10^8	1	54400
R147.	P-(M•CC=CClC)-P + P-(•$C_{53}H_{35}$)-P → CHARC + 1.37CHAR + 5.75H_2 + 0.5P-($MC_2{=}CClC$)-P	1.1×10^8	1	58600
R148.	P-(M•CC=CClC)-P + P-(•C_8H_8Cl)-P → P-(C_8H_9Cl)-P + 0.17CHARC + 0.83HCl + 0.17H_2 + 0.5P-($MC_2{=}CClC$)-P	2.42×10^7	1	33400
R149.	P-(M•CC=CClC)-P + P-(•$C_{18}H_{13}$)-P → P-($C_{18}H_{15}Cl$)-P + 0.17CHARC + 0.83HCl + 0.17H_2 + 0.5P-($MC_2{=}CClC$)-P	6.48×10^7	1	50200
R150.	P-(M•CC=CClC)-P + P-(•$C_{47}H_{36}Cl$)-P → P-($C_{47}H_{35}Cl$)-P + 0.17CHARC + 0.83HCl + 0.17H_2 + 0.5P-($MC_2{=}CClC$)-P	1.04×10^8	1	54400
R151.	P-(M•CC=CClC)-P + P-(•$C_{53}H_{34}Cl$)-P → 0.7P-($C_{47}H_{35}Cl$)-P + CHARC + 0.3HCl + 0.36H_2 + 0.5P-($MC_2{=}CClC$)-P	1.10×10^8	1	58600
R152.	(•CC=CClC)-P + P-(•$C_{10}H_9$)-P → P-(C_8H_9Cl)-P + 0.20833CHAR + 0.25H_2 + (C)-P	2.42×10^7	1	29300
R153.	(•CC=CClC)-P + P-(•$C_{18}H_{13}$)-P → 0.8P-($C_{18}H_{15}Cl$)-P + 0.2HCl + 0.27CHAR + 0.25H_2 + (C)-P	6.48×10^7	1	33400
R154.	(•CC=CClC)-P + P-(•$C_{47}H_{35}$)-P → 0.9P-($C_{47}H_{35}Cl$)-P + 0.1HCl + 0.32CHAR + 0.37H_2 + (C)-P	1.04×10^8	1	37600
R155.	(•CC=CClC)-P + P-(•$C_{53}H_{35}$)-P → CHARC + 1.33CHAR + 5.5H_2 + (C)-P	1.1×10^8	1	37600
R156.	P-(•$C_{10}H_9$)-P + P-(•$C_{10}H_9$)-P → 1.11P-($C_{18}H_{14}$)-P + 1.22H_2	2.42×10^7	1	18900
R157.	P-(•$C_{10}H_9$)-P + P-(•$C_{18}H_{13}$)-P → 0.59P-($C_{47}H_{36}$)-P + 0.27H_2	6.48×10^7	1	22100
R158.	P-(•$C_{10}H_9$)-P + P-(•$C_{47}H_{35}$)-P → 2.37CHAR + 7.75H_2	1.04×10^8	1	29900
R159.	P-(•$C_{10}H_9$)-P + P-(•$C_{53}H_{35}$)-P → 2.62CHAR + 6.25H_2	1.10×10^8	1	31200
R160.	P-(•$C_{18}H_{13}$)-P + P-(•$C_{18}H_{13}$)-P → 1.5CHAR + 4H_2	4.34×10^7	1	25300
R161.	P-(•$C_{18}H_{13}$)-P + P-(•$C_{47}H_{35}$)-P → 2.71CHAR + 7.75H_2	1.38×10^8	1	33100
R162.	P-(•$C_{18}H_{13}$)-P + P-(•$C_{53}H_{35}$)-P → 2.96CHAR + 6.25H_2	1.48×10^8	1	34400
R163.	P-(•$C_{47}H_{35}$)-P + P-(•$C_{47}H_{35}$)-P → 3.92CHAR + 11.5H_2	1.12×10^8	1	40900
R164.	P-(•$C_{47}H_{35}$)-P + P-(•$C_{53}H_{35}$)-P → 4.17CHAR + 10H_2	2.38×10^8	1	42200
R165.	P-(•$C_{53}H_{35}$)-P + P-(•$C_{53}H_{35}$)-P → 4.42CHAR + 8.5H_2	1.26×10^8	1	42000
R166.	P-(•$C_{10}H_9$)-P + P-(•C_8H_8Cl)-P → P-($C_{18}H_{15}Cl$)-P + H_2	2.42×10^7	1	18900
R167.	P-(•$C_{10}H_9$)-P + P-(•$C_{18}H_{14}Cl$)-P → 0.6P-($C_{47}H_{35}Cl$)-P + 0.4HCl + 0.28H_2	6.48×10^7	1	22100
R168.	P-(•$C_{10}H_9$)-P + P-(•$C_{47}H_{36}Cl$)-P → CHARC + 1.37CHAR + 8.75H_2	1.04×10^8	1	29900
R169.	P-(•$C_{10}H_9$)-P + P-(•$C_{53}H_{34}Cl$)-P → CHARC + 1.62CHAR + 6.25H_2	1.10×10^8	1	31200

	Reaction	A	b	E_{act}	Reference
R170.	P-(•$C_{18}H_{13}$)-P + P-(•C_8H_8Cl)-P → 0.55 P-($C_{47}H_{35}Cl$)-P + 0.44HCl + 0.04H_2	6.48×10^7	1	22100	(b)
R171.	P-(•$C_{18}H_{13}$)-P + P-(•$C_{18}H_{14}Cl$)-P → CHARC + 0.5CHAR + 5H_2	4.34×10^7	1	25300	(b)
R172.	P-(•$C_{18}H_{13}$)-P + P-(•$C_{47}H_{36}Cl$)-P → CHARC + 1.71CHAR + 8.75H_2	1.4×10^8	1	33100	(b)
R173.	P-(•$C_{18}H_{13}$)-P + P-(•$C_{53}H_{34}Cl$)-P → CHARC + 1.96CHAR + 6.25H_2	1.48×10^8	1	34400	(b)
R174.	P-(•$C_{47}H_{35}$)-P + P-(•C_8H_8Cl)-P → CHARC + 1.29CHAR + 8.25H_2	1.04×10^8	1	29900	(b)
R175.	P-(•$C_{47}H_{35}$)-P + P-(•$C_{18}H_{14}Cl$)-P → CHARC + 1.71CHAR + 8.75H_2	1.4×10^8	1	33100	(b)
R176.	P-(•$C_{47}H_{35}$)-P + P-(•$C_{47}H_{36}Cl$)-P → CHARC + 2.92CHAR + 12.5H_2	1.12×10^8	1	40900	(b)
R177.	P-(•$C_{47}H_{35}$)-P + P-(•$C_{53}H_{34}Cl$)-P → CHARC + 3.17CHAR + 10H_2	2.38×10^8	1	42200	(b)
R178.	P-(•$C_{53}H_{35}$)-P + P-(•C_8H_8Cl)-P → CHARC + 1.54CHAR + 6.75H_2	1.10×10^8	1	31200	(b)
R179.	P-(•$C_{53}H_{35}$)-P + P-(•$C_{18}H_{14}Cl$)-P → CHARC + 1.96CHAR + 7.25H_2	1.48×10^8	1	34400	(b)
R180.	P-(•$C_{53}H_{35}$)-P + P-(•$C_{47}H_{36}Cl$)-P → CHARC + 3.17CHAR + 11H_2	2.38×10^8	1	42200	(b)
R181.	P-(•$C_{53}H_{35}$)-P + P-(•$C_{53}H_{34}Cl$)-P → CHARC + 3.47CHAR + 8.5H_2	1.26×10^8	1	42000	(b)
R182.	P-(•C_8H_8Cl)-P + P-(•C_8H_8Cl)-P → 0.8P-(C_8H_9Cl)-P + 0.53P-($C_{18}H_{15}Cl$)-P + 0.67HCl + 0.06H_2	2.42×10^7	1	18900	(b)
R183.	P-(•C_8H_8Cl)-P + P-(•$C_{18}H_{14}Cl$)-P → P-(C_8H_9Cl)-P + 0.75CHARC + 0.25HCl + 2.25H_2	6.48×10^7	1	22100	(b)
R184.	P-(•C_8H_8Cl)-P + P-(•$C_{47}H_{36}Cl$)-P → 2CHARC + 0.29CHAR + 9.25H_2	1.04×10^8	1	29900	(b)
R185.	P-(•C_8H_8Cl)-P + P-(•$C_{53}H_{34}Cl$)-P → 2 CHARC + 0.54CHAR + 6.75H_2	1.1×10^8	1	31200	(b)
R186.	P-(•$C_{18}H_{14}Cl$)-P + P-(•$C_{18}H_{14}Cl$)-P → 1.5CHARC + 5.5H_2 + 0.5HCl	4.34×10^7	1	25300	(b)
R187.	P-(•$C_{18}H_{14}Cl$)-P + P-(•$C_{47}H_{36}Cl$)-P → 2CHARC + 0.71CHAR + 9.75H_2	1.4×10^8	1	33100	(b)
R188.	P-(•$C_{18}H_{14}Cl$)-P + P-(•$C_{53}H_{34}Cl$)-P → 2CHARC + 0.96CHAR + 7.25H_2	1.48×10^8	1	34400	(b)
R189.	P-(•$C_{47}H_{36}Cl$)-P + P-(•$C_{47}H_{36}Cl$)-P → 2CHARC + 1.92CHAR + 13.5H_2	1.12×10^8	1	40900	(b)
R190.	P-(•$C_{47}H_{36}Cl$)-P + P-(•$C_{53}H_{34}Cl$)-P → 2CHARC + 2.17CHAR + 11H_2	2.38×10^8	1	42200	(b)
R191.	P-(•$C_{53}H_{34}Cl$)-P + P-(•$C_{53}H_{34}Cl$)-P → 2CHARC + 2.42CHAR + 8.5H_2	1.26×10^8	1	42000	(b)

(a) Frequency factor is considered as a function of primary radicals concentration side degradation (see Section 2.4).
(b) This work.

Annexe 3

Protocoles de récupération et analyse des goudrons de pyrolyse et des gaz permanents

La première étape est la récupération des goudrons par : a) lavage à l'isopropanol (IPA) des parties des tubes où les goudrons ont condensés ainsi que du tube laveur, b) filtration des suies et c) séparation du solvant à l'aide d'un évaporateur rotatif.

La deuxième étape est l'analyse des gaz permanents collectés dans des sacs en Tedlar (20 L) par leur analyse dans un micro chromatographe de marque « Agilent », modèle « 3000 A ». Le détecteur utilisé est un détecteur universel des gaz : le TCD (catharomètre). Son principe, basé sur le fonctionnement du pont de Wheatson, réside sur la différence entre les conductivités thermiques des gaz émis en comparaison au gaz vecteur. L'appareil est équipé de quatre colonnes et un séparateur gaz liquide ainsi qu'un réducteur de pression. Les colonnes sont comme suit, dans l'ordre : colonne A (tamis moléculaire), colonne B (PLOT U), colonne C (alumine), colonne D (OV-1). Les différences entre eux sont données par la phase stationnaire : tamis moléculaire pour A, divinylbenzène/éthylène glycol diméthacrylate pour B (colonne polaire), alumine pour C et 100% dimethylpolysiloxane pour D (colonne apolaire). Les gaz vecteurs sont l'argon, pour la colonne A et l'hélium pour toutes les autres.

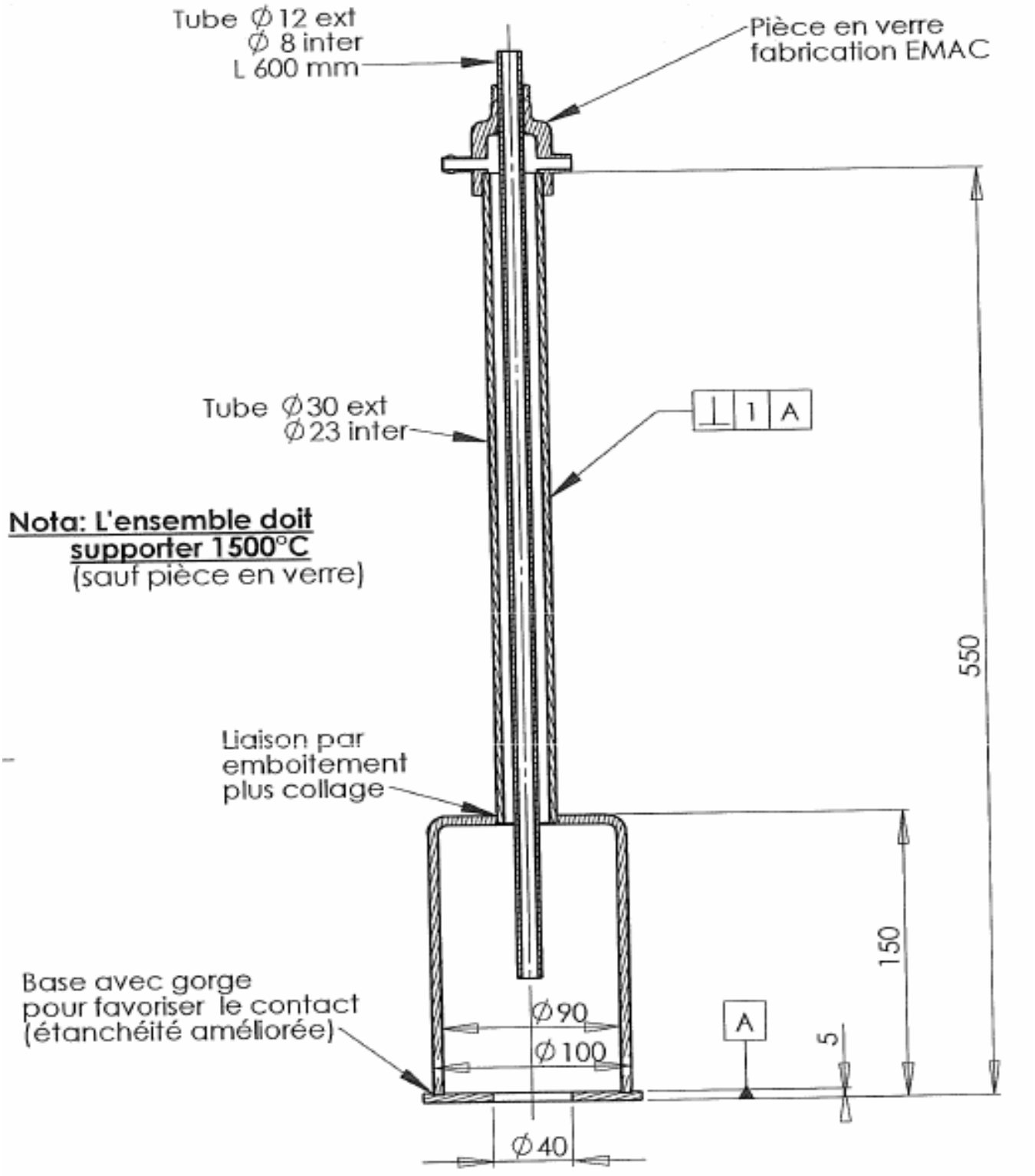
La méthode d'analyse des gaz permanents à l'aide de ce micro chromatographe s'appelle « SS-16-02-2009 » et elle présente les caractéristiques suivantes :

- 110 °C température de la colonne A,
- 70 °C température des colonnes B, C et D

- 100 °C température de l'injection de l'échantillon dans colonne A
- 70 °C température de l'injection de l'échantillon dans colonnes B, C, D
- 2,5 min temps d'analyse
- 50 Hz la fréquence du détecteur
- les temps de rétention des quelques gaz identifiés par cette méthode pour chacune des colonnes utilisées sont :
    - colonne A : H_2 (0,82 min), CH_4 (1,610 min), CO (2,1 min),
    - colonne B : CO_2 (0,859 min), C_2H_4 (0,963 min), C_2H_6 (1,052 min), C_2H_2 (1,347 min)
    - colonne C : C_3H_8 (1,2 min)
    - colonne D : C_6H_6 (2,185 min).

Annexe 4

Schéma de la cloche en alumine



Annexe 5

Caractérisation des matériaux pour les expériences en TG-ATD

Nom	**Forme**	**Dimensions (mm)**	**Taille des particules (µm)**	**Masse volumique ($kg.m^{-3}$)**		**Porosité (PA)*** $\varepsilon = 1 - (\rho_{app} / \rho_{reel})$ **(%)**
				ρ_{app}	**$\rho_{réel}$**	
Purs						
Cellulose	pa mpa	Ø13 x H2 pa/5	17,9 17,5 (après séchage)	1417	1519	15,5
Hémicellulose	mpa	pa/5	189,9	1236	1595	34,0
Lignine	mpa	pa/5	14,1	1246	1398	5,2
Polychloroprène	p	-	-	-	-	-
Mélanges deux à deux						
CL 2575	mpa	pa/5	-	1121	-	-
CL 5050	mpa	pa/5	-	1393	1429	5,9
CL 7525	mpa	pa/5	-	1425	-	-
CH 2575	mpa	pa/5	-	1042	-	-
CH 5050	mpa	pa/5	-	1168	1509	34,7
CH 7525	mpa	pa/5	-	1358	-	-
LH 2575	mpa	pa/5	-	1315	-	-
LH 5050	mpa	pa/5	-	1236	1426	12,1
LH 7525	mpa	pa/5	-	1278	-	-
Mélanges à trois (bois modèle) et bois réel						
CLH 402139	mpa	pa/5	-	1221	1501	12,2
Bois naturel no 1	mpa	pa/5	-	-	-	-
Bois naturel no 2	mpa	pa/5	-	-	-	-

* mesurée avec un pycnomètre à Hg

Annexe 6

Caractéristiques de l'analyseur TG-DTA 92 16 {SETARAM}

Nom de la caractéristique	Spécification / Valeur
Producteur	Setaram groupe sfim
Catégorie de l'instrument	Thermogravimétre et analyseur différentiel thermique (techniques simultanées)
Modèle	TG-DTA 92 16
Paramètres spécifiques au design	Résistances électriques à l'extérieur de la chemise du four Entrée de gaz auxiliaire Circulation des gaz de haut vers le bas Possibilité de travail en TG seule (sans ATD)
Intervalle de température (˚C)	Ambiante – 1600˚C Ambiante – 1000˚C (TG seule)
Échantillon : dimensions maximales (mm) portée maximale (g)	 Ø 14 – H 20 20
Limite de détection balance (µg)	1
Volume creusets (mm^3) Platine, Alumine	 20 – 100
Volume creusets (mm^3) Silice Alumine Platine Mailles iridiées	TG seule 60 – 1500 200 – 1300 130 – 1500 200 mL
Place du thermocouple du four	En bas du four
Place des thermocouples échantillon / référence (ATD)	Sur la canne ATD, en dessous des creusets à échantillon / référence
Atmosphère	Inerte (He, Ar, N_2 etc.) Active (O_2, H_2 etc.)
Vitesse de chauffage / refroidissement ($K.min^{-1}$)	0-30 (usuelle)
Temps refroidissement four (min)	45 de 1600˚C à l'ambiante 80 de 1000˚C à l'ambiante (TG seule)
Constante de refroidissement four (min)	12 45 (TG seule)
Bruit de fond (mW)	100
Type des thermocouples	Pt-PtRh 10%

Annexe 7

Lignes de base et filtration des données expérimentales

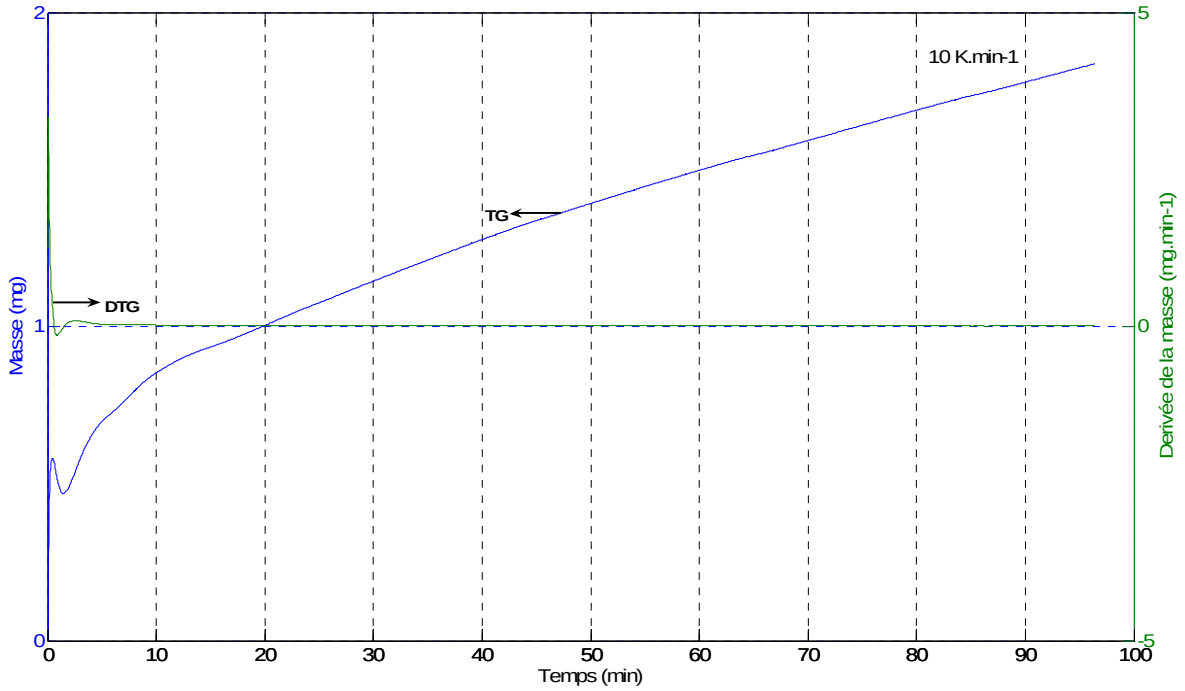


Figure 0.1. Ligne de base pour la pyrolyse en TG-ATD (TG et DTG, 10 K.min^{-1})

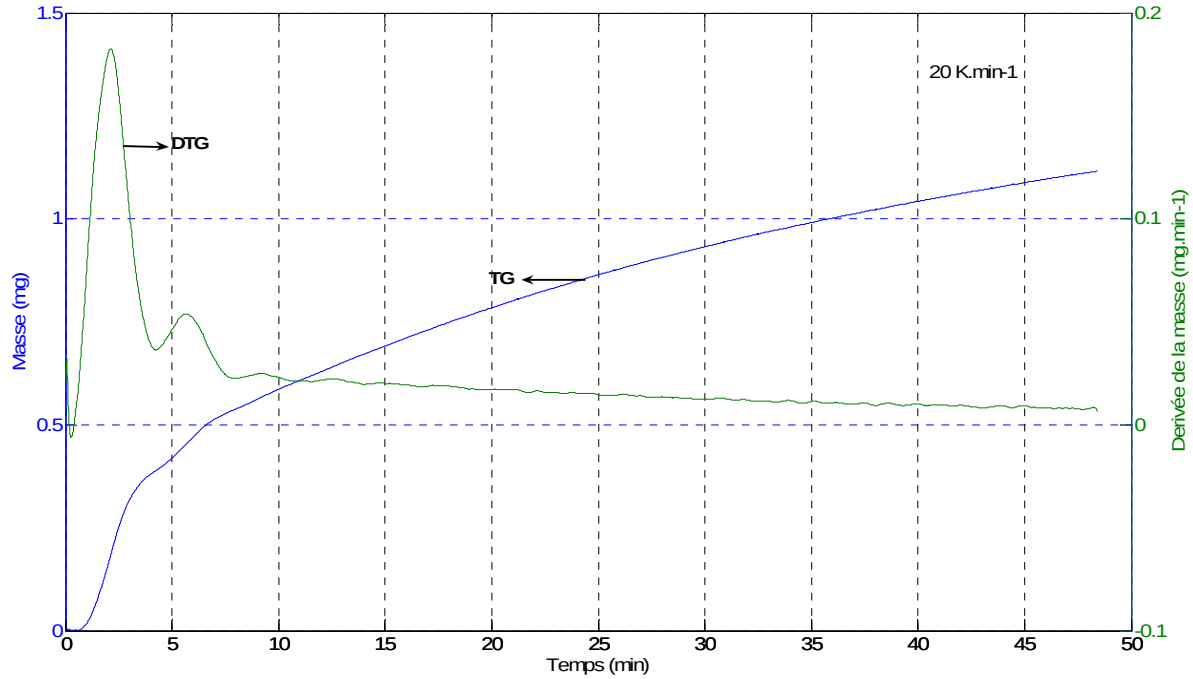


Figure 0.2 Ligne de base pour la pyrolyse en TG-ATD (TG et DTG, 20 K.min^{-1})

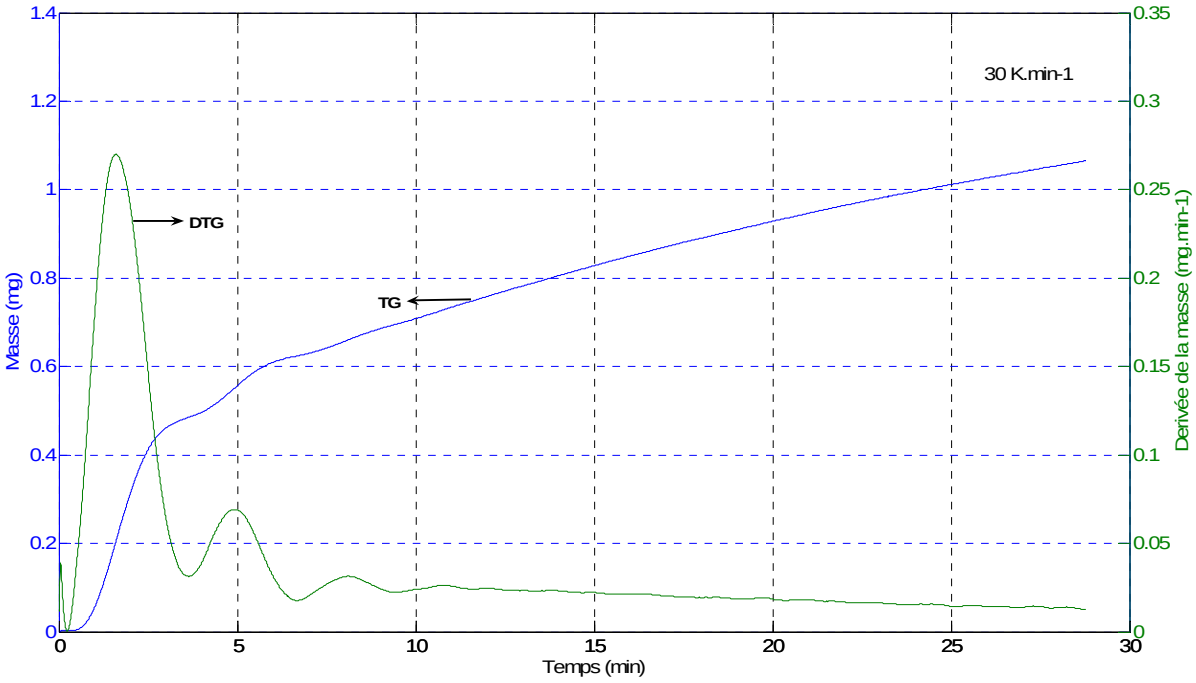


Figure 0.3. Ligne de base pour la pyrolyse en TG-ATD (TG et DTG, 30 K.min^{-1})

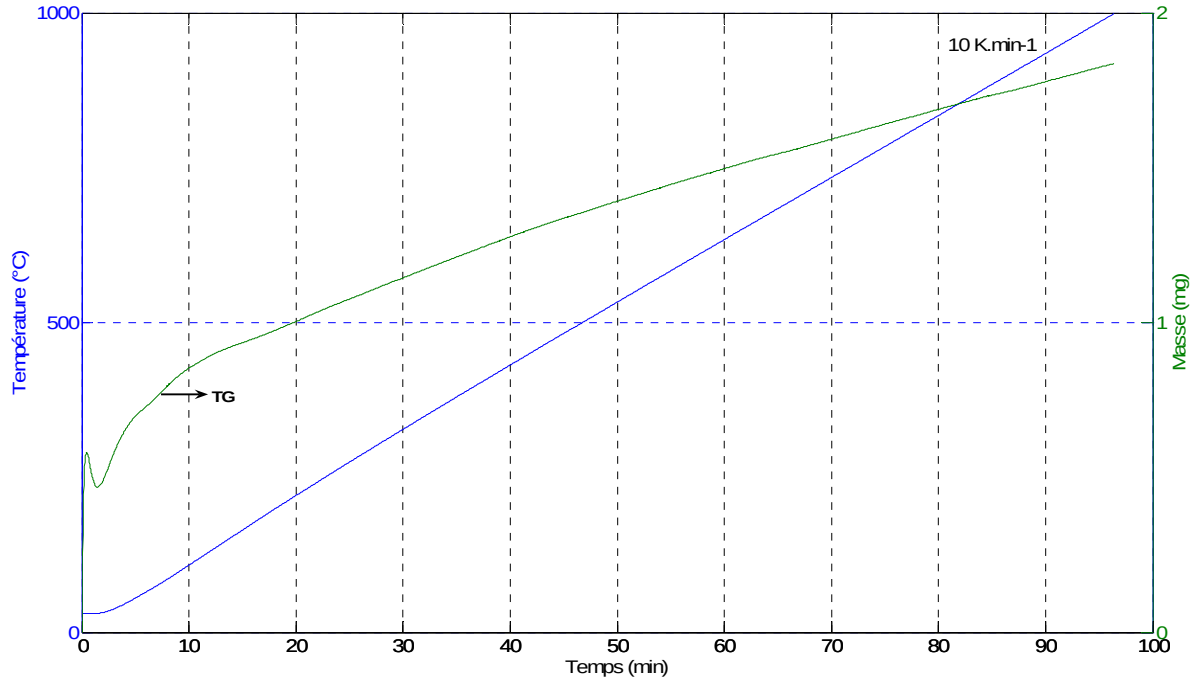


Figure 0.4. Ligne de base pour la pyrolyse en TG-ATD (Température et TG, 10 K.min^{-1})

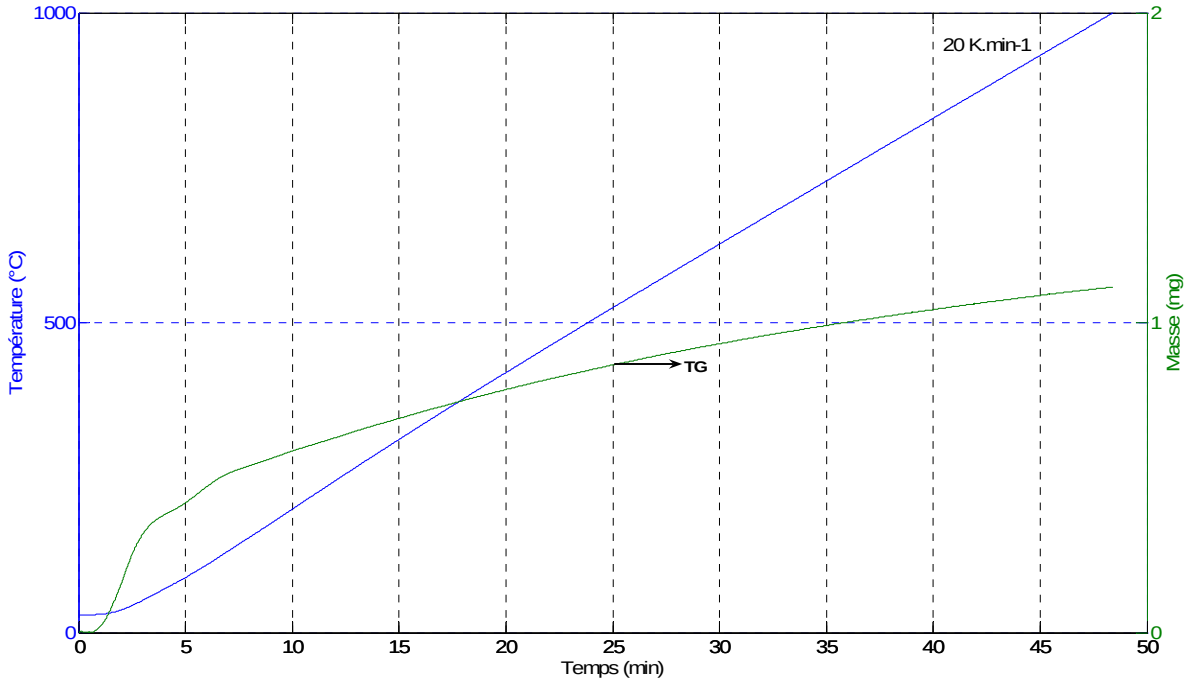


Figure 0.5. Ligne de base pour la pyrolyse en TG-ATD (Température et TG, 20 K.min^{-1})

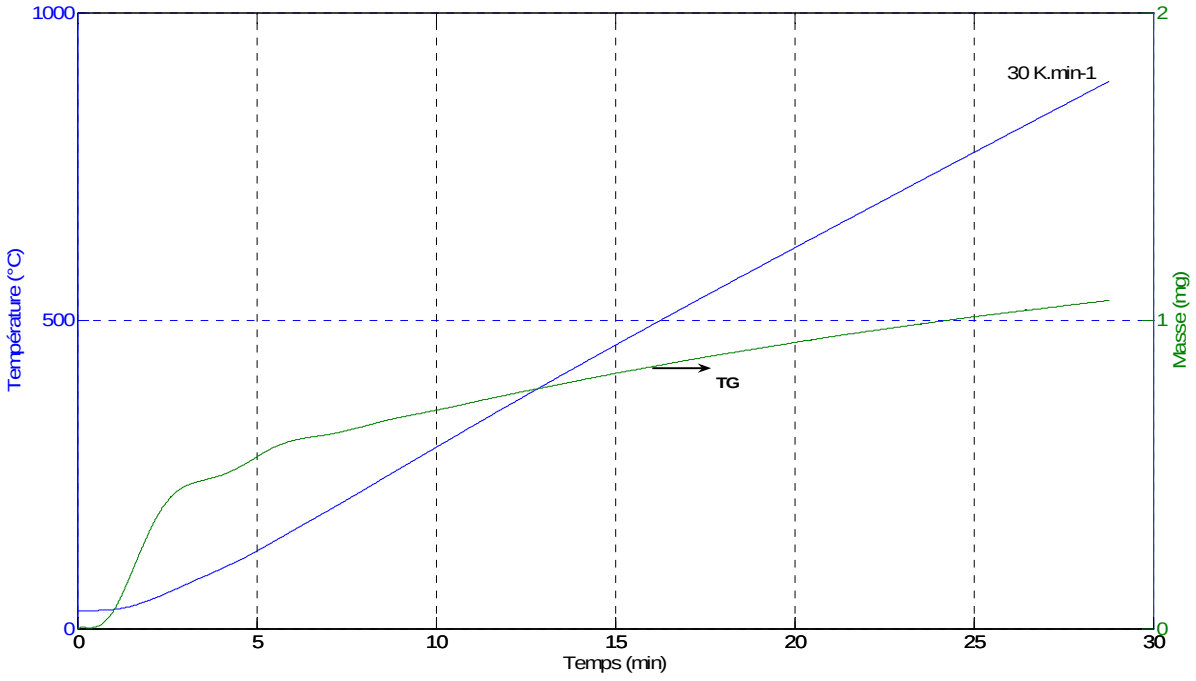


Figure 0.6. Ligne de base pour la pyrolyse en TG-ATD (Température et TG, 30 K.min^{-1})

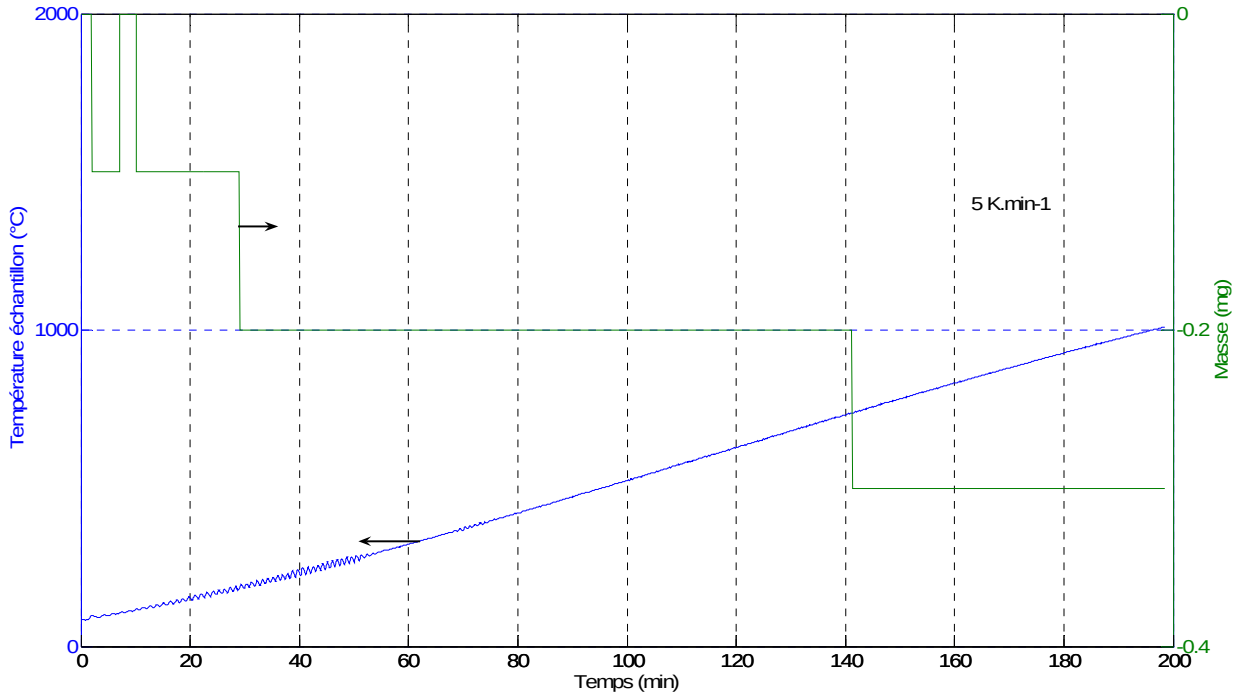


Figure 0.7. Ligne de base pour la pyrolyse en four Aubry (Température et TG, 5 K.min^{-1})

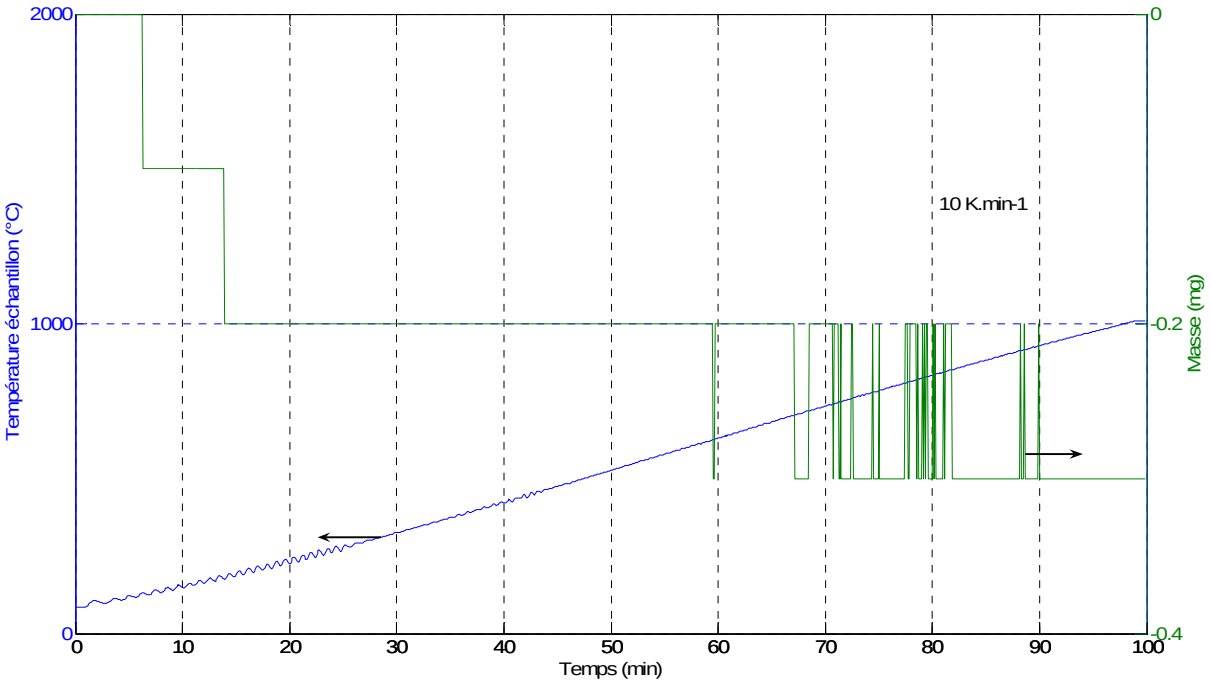


Figure 0.8. Ligne de base pour la pyrolyse en four Aubry (Température et TG, 10 K.min^{-1})

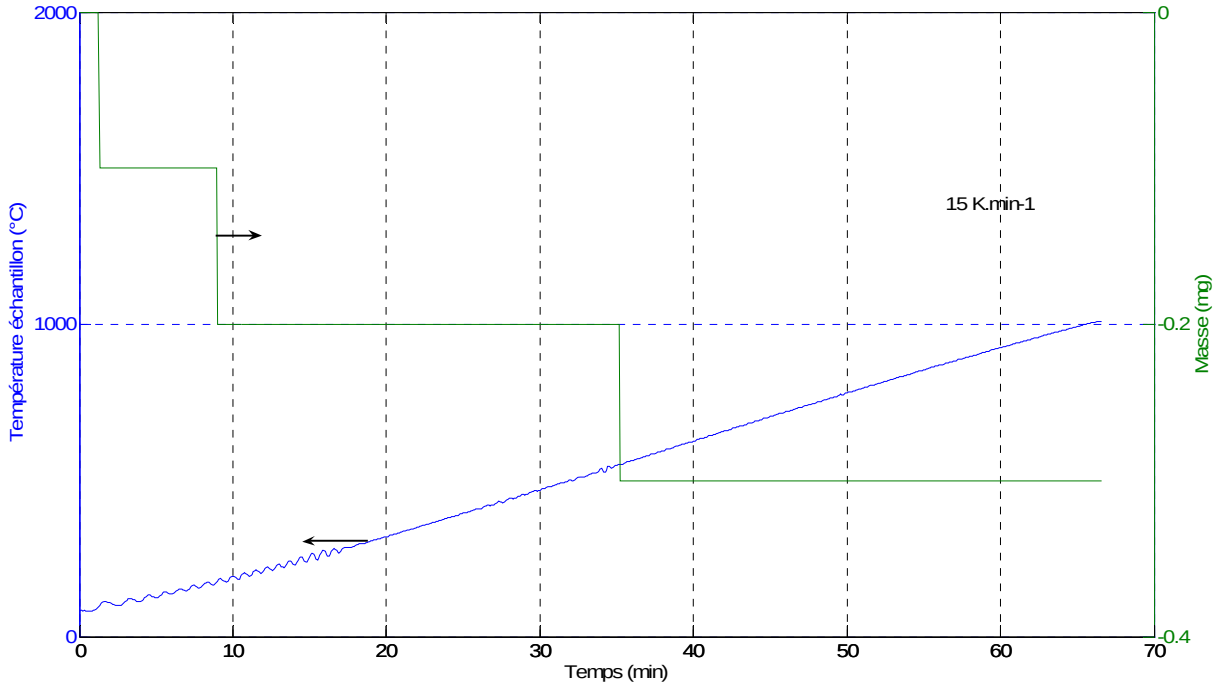


Figure 0.9. Ligne de base pour la pyrolyse en TG-ATD (Température et TG, 15 K.min^{-1})

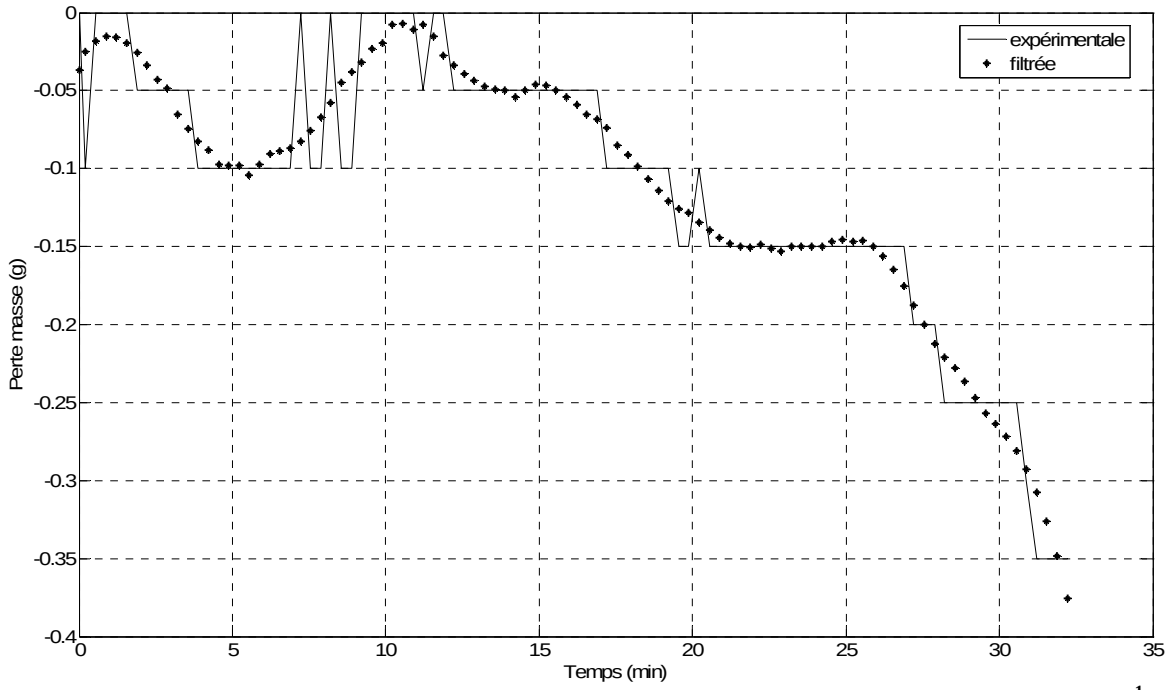


Figure 0.10. Filtration de la perte de masse pour l'étape A (polychloroprène, four Aubry, 10 K.min^{-1})

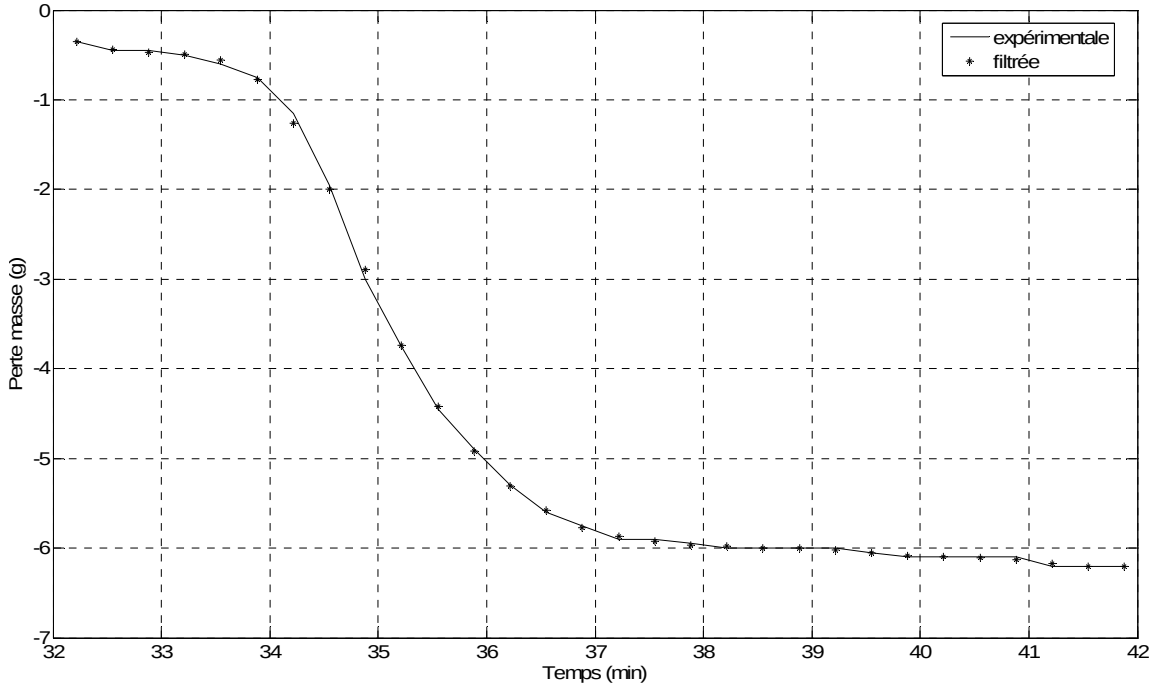


Figure 0.11. Filtration de la perte de masse pour l'étape B (polychloroprène, four Aubry, 10 K.min^{-1})

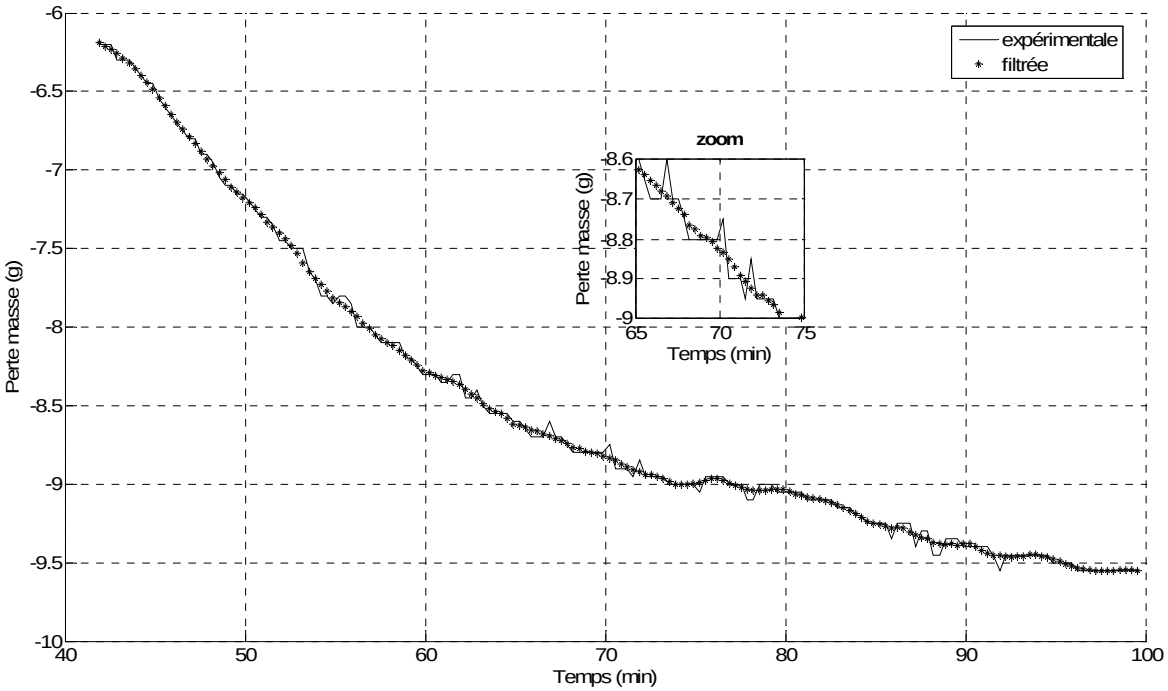


Figure 0.12. Filtration de la perte de masse pour les étapes C et D (polychloroprène, four Aubry, 10 K.min^{-1})

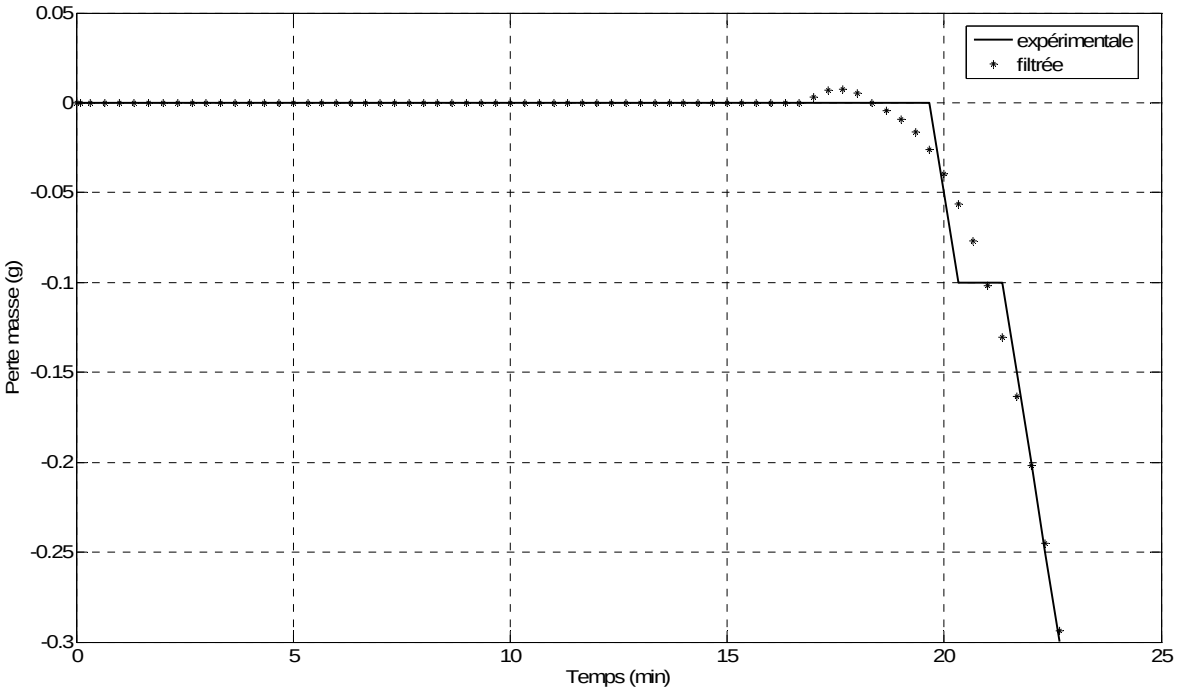


Figure 0.13. Filtration de la perte de masse pour l'étape A (polychloroprène, four Aubry, 15 K.min^{-1})

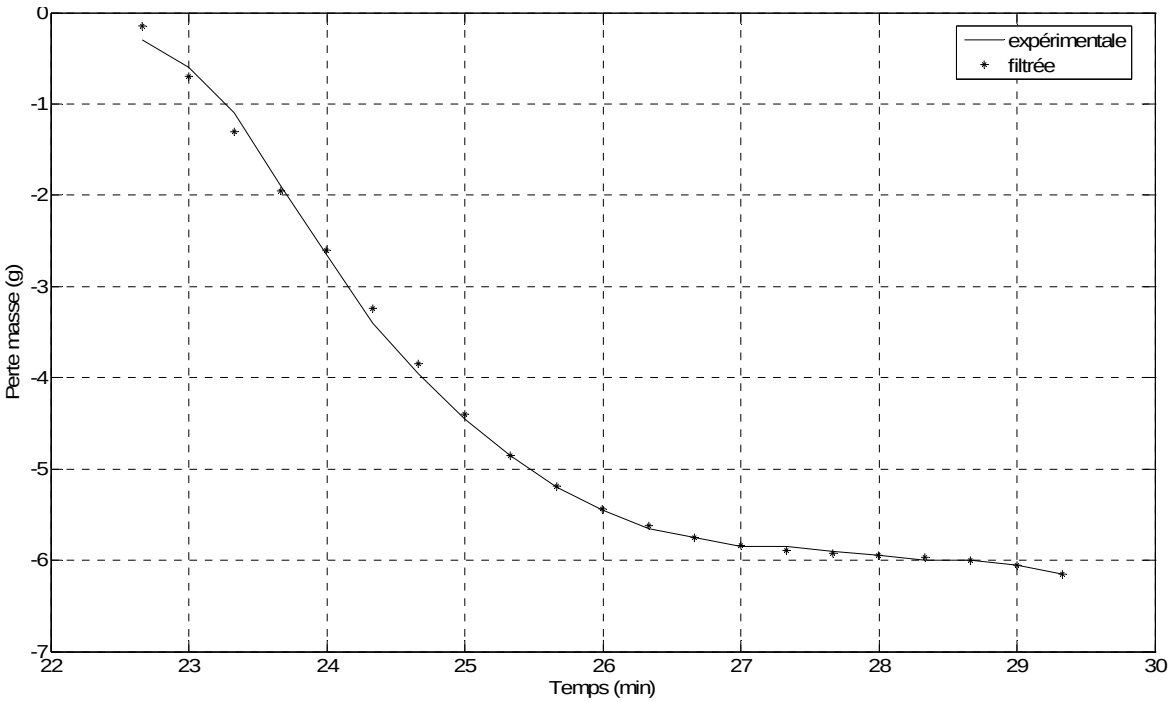


Figure 0.14. Filtration de la perte de masse pour l'étape B (polychloroprène, four Aubry, 15 K.min^{-1})

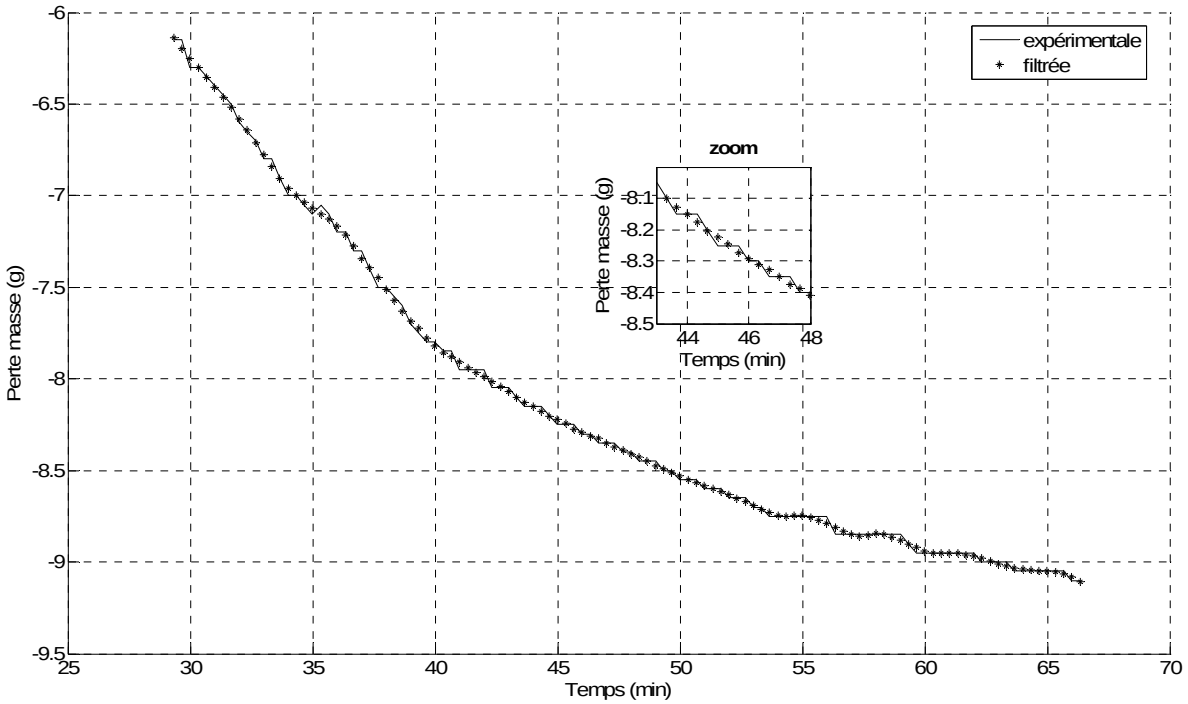


Figure 0.15. Filtration de la perte de masse pour les étape C et D (polychloroprène, four Aubry, 15 K.min^{-1})

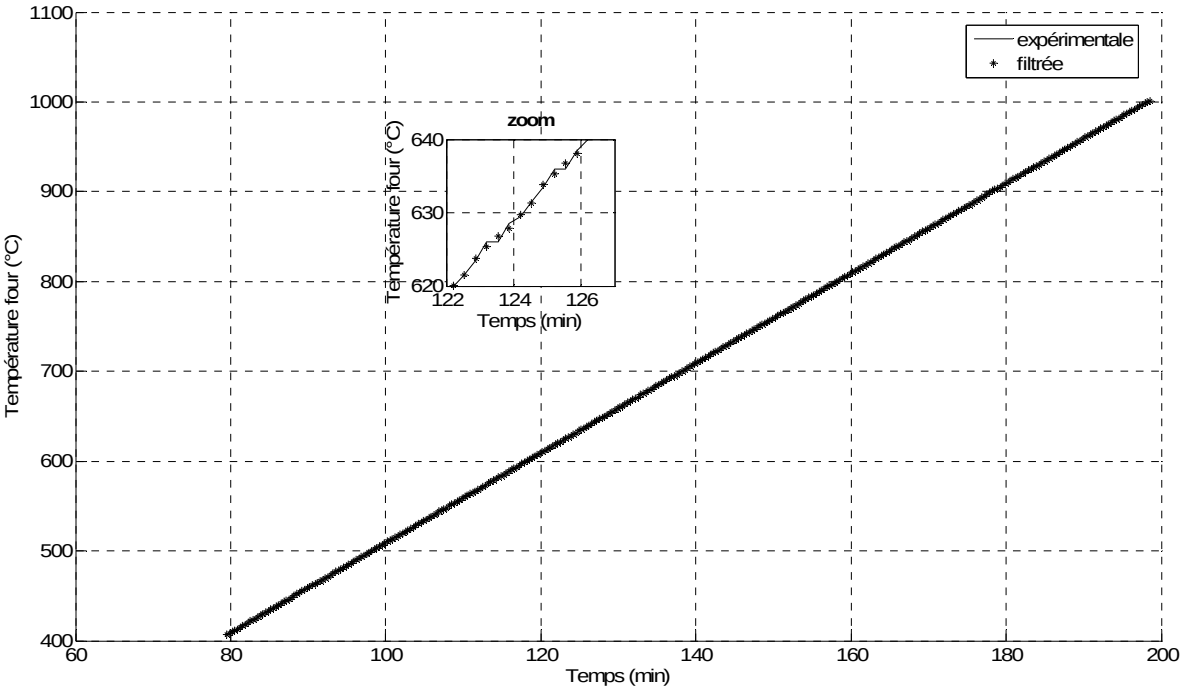


Figure 0.16. Filtration de la température pour les étapes C et D (polychloroprène, four Aubry, 5 K.min^{-1})

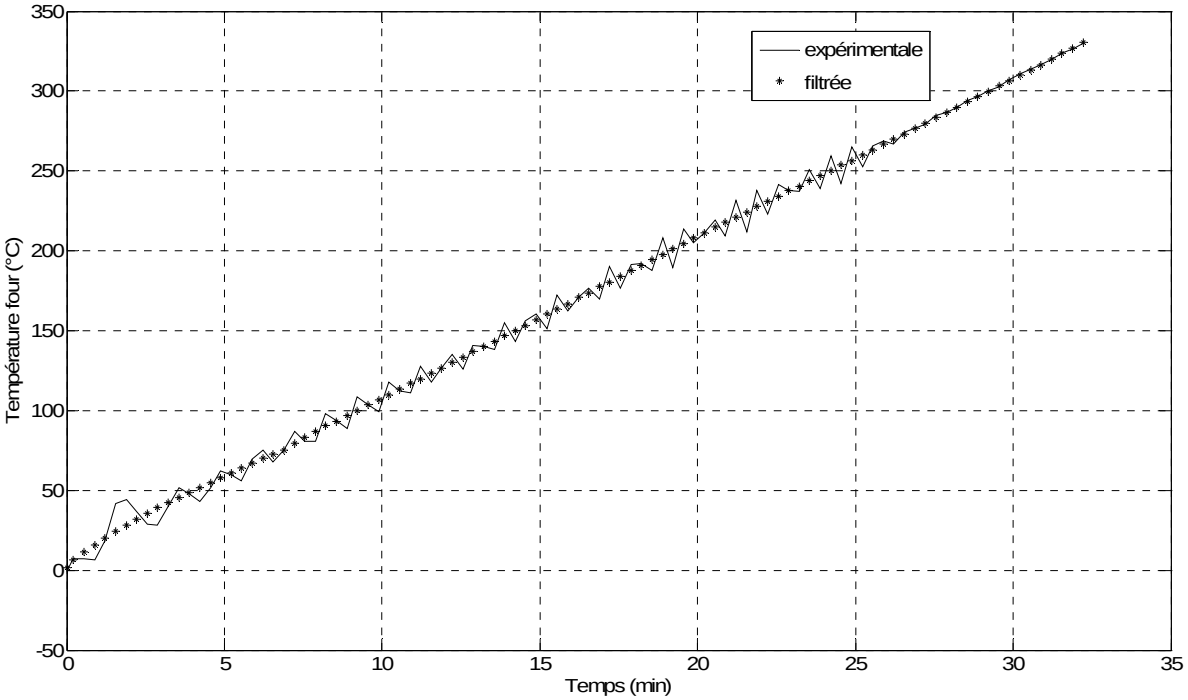


Figure 0.17. Filtration de la température pour l'étape A (polychloroprène, four Aubry, 10 K.min^{-1})

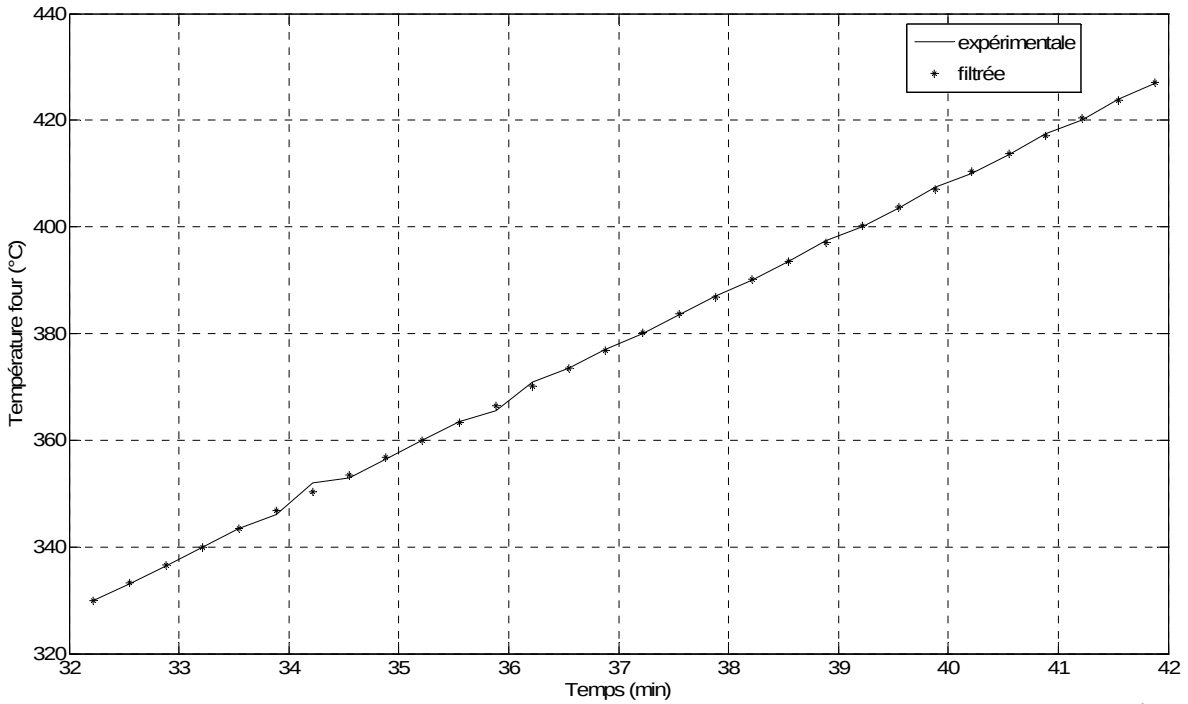


Figure 0.18. Filtration de la température pour l'étape B (polychloroprène, four Aubry, 10 K.min^{-1})

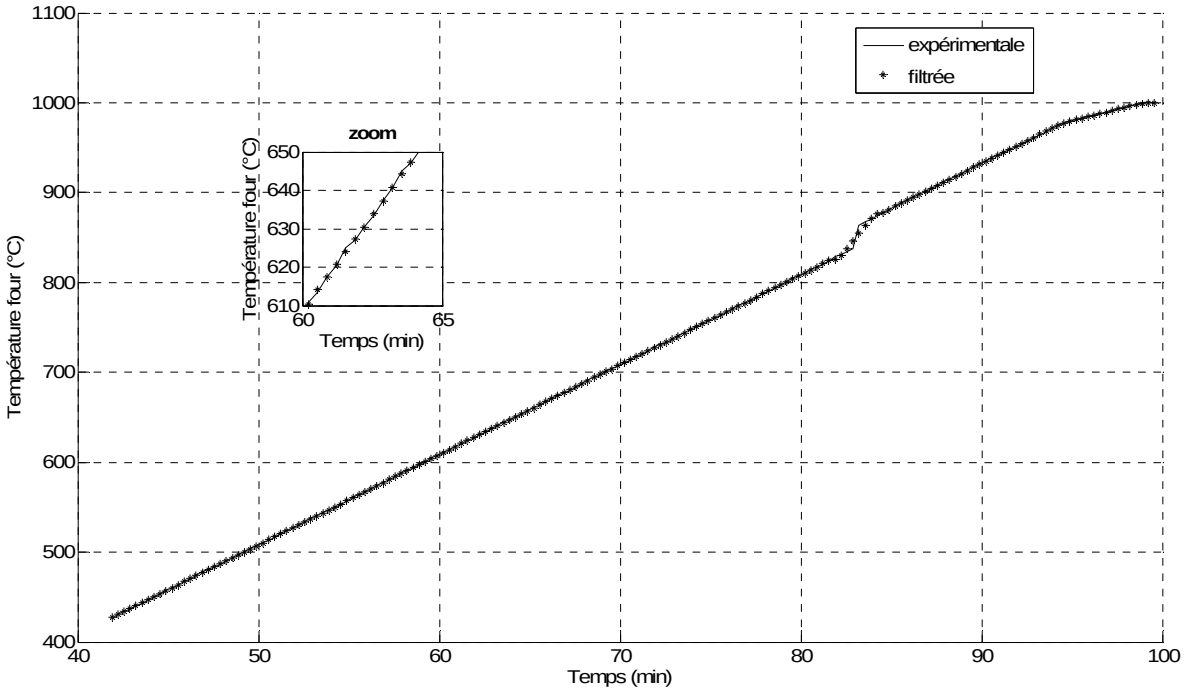


Figure 0.19. Filtration de la température pour les étapes C et D (polychloroprène, four Aubry, 10 K.min^{-1})

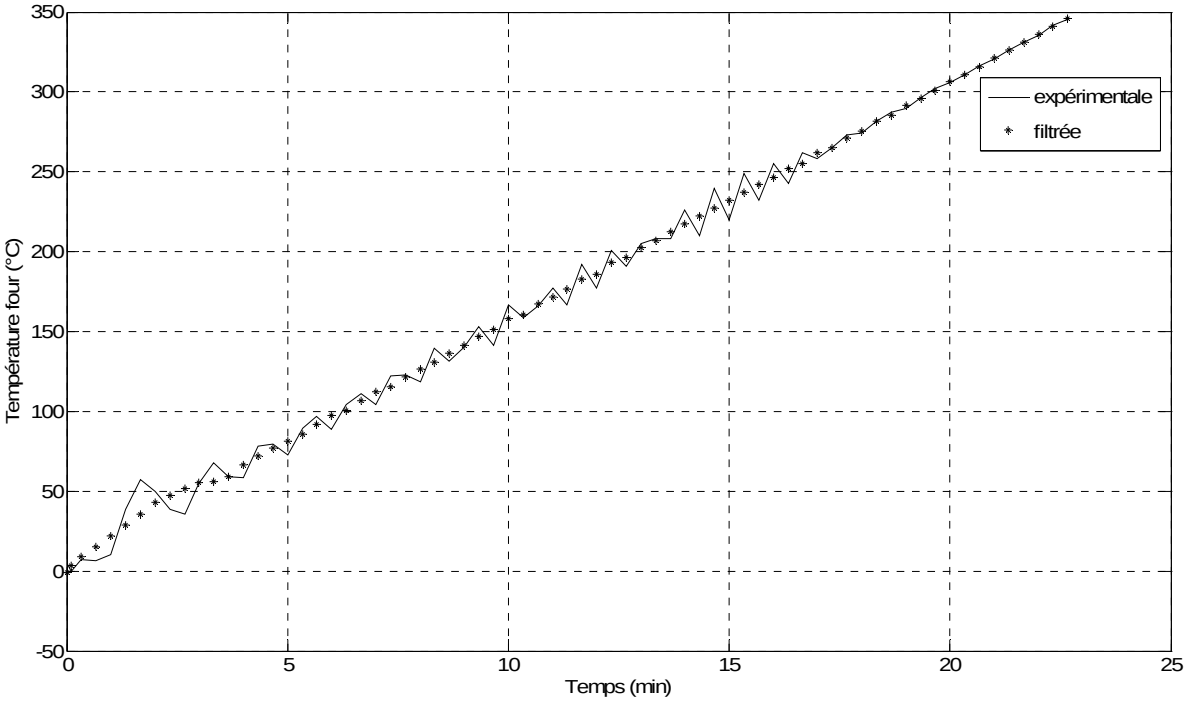


Figure 0.20. Filtration de la température pour l'étape A (polychloroprène, four Aubry, 15 K.min^{-1})

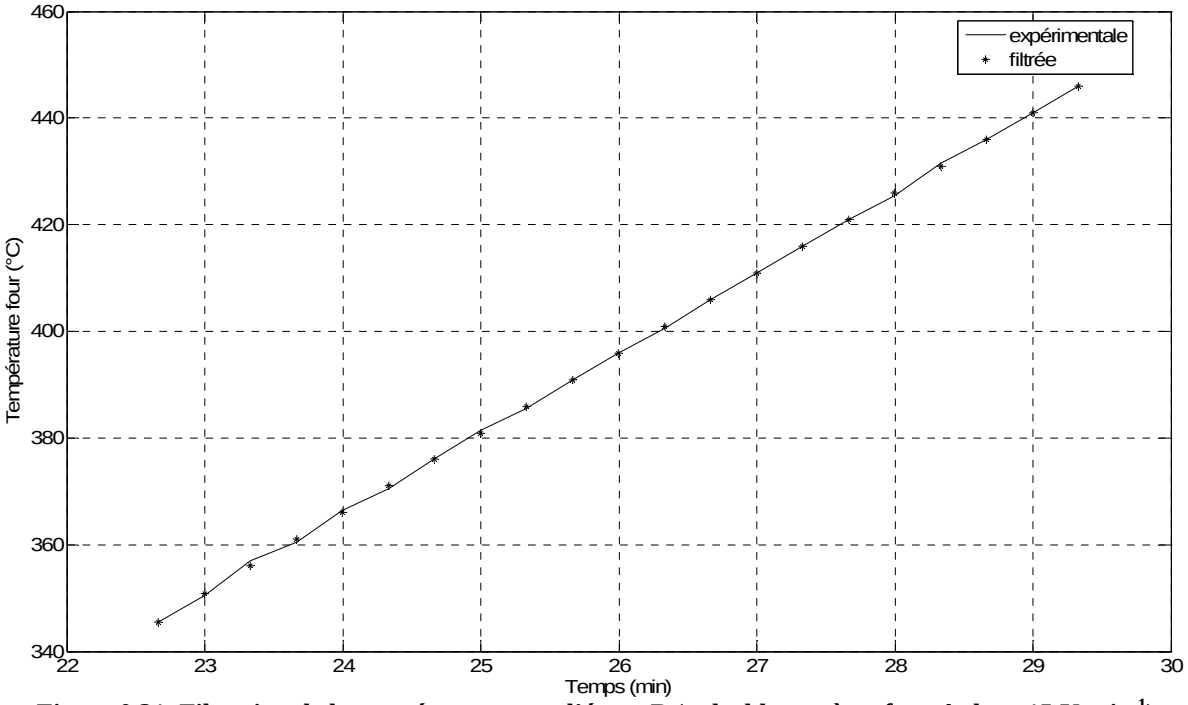


Figure 0.21. Filtration de la température pour l'étape B (polychloroprène, four Aubry, 15 K.min^{-1})

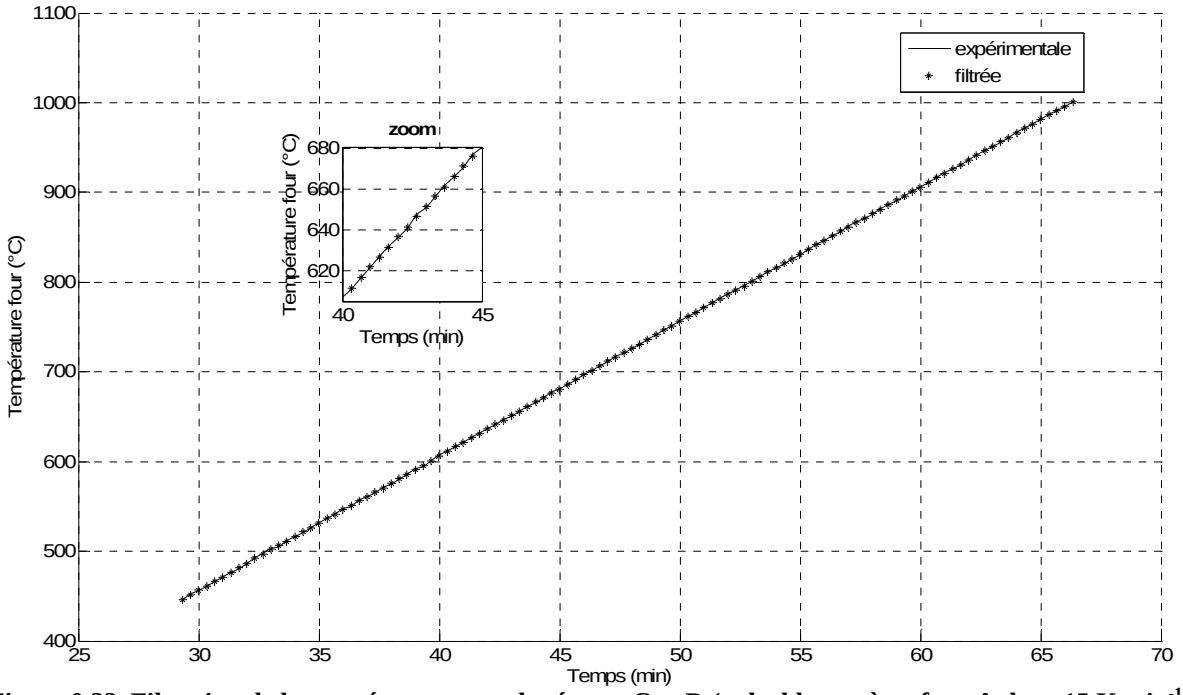


Figure 0.22. Filtration de la température pour les étapes C et D (polychloroprène, four Aubry, 15 K.min^{-1})

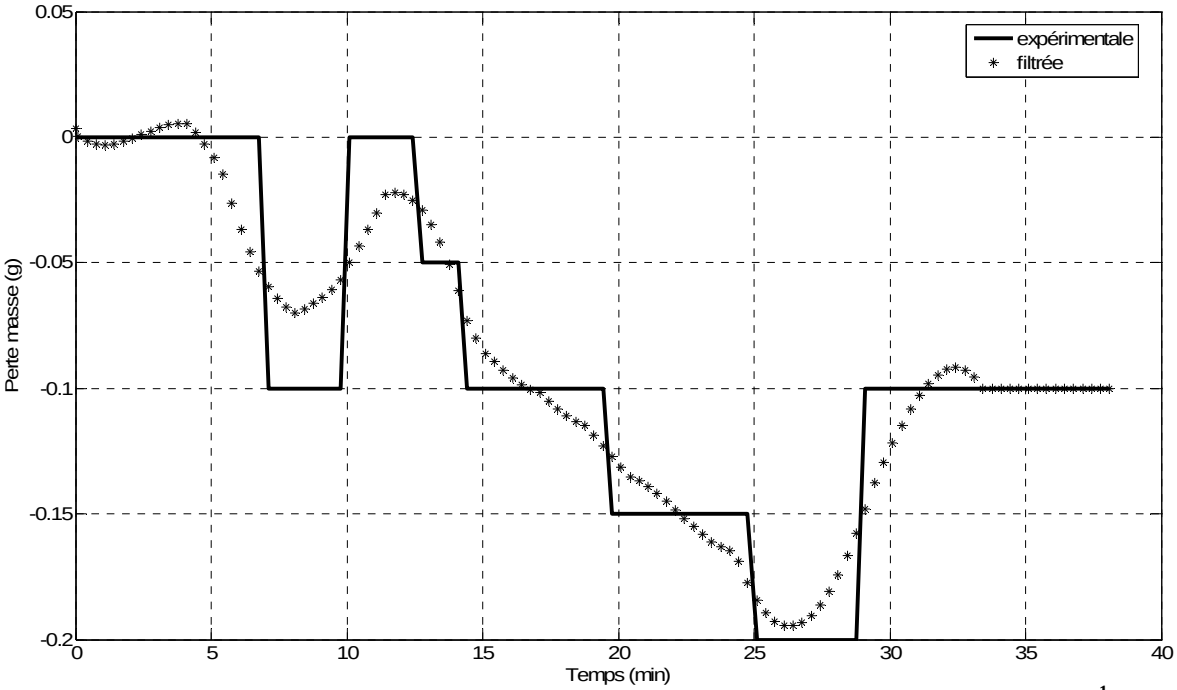


Figure 0.23. Filtration de la perte de masse pour l'étape A (cellulose, four Aubry, 5 K.min^{-1})

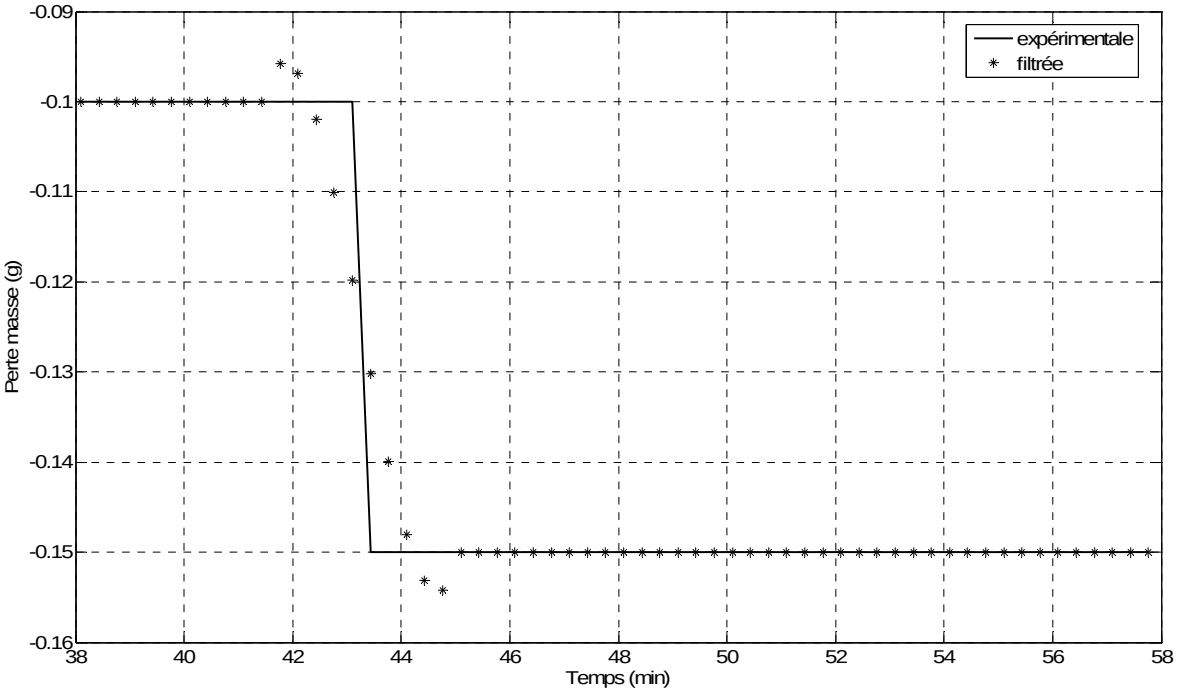


Figure 0.24. Filtration de la perte de masse pour l'étape B (cellulose, four Aubry, 5 K.min^{-1})

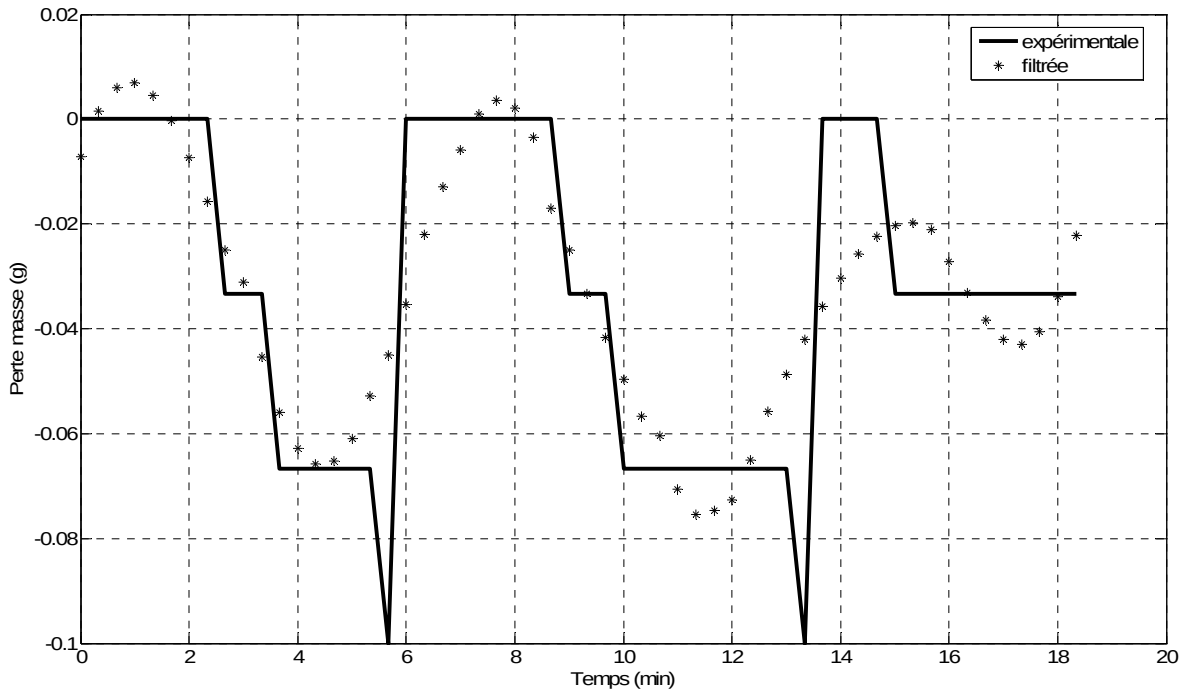


Figure 0.25. Filtration de la perte de masse pour l'étape A (cellulose, four Aubry, 10 K.min^{-1})

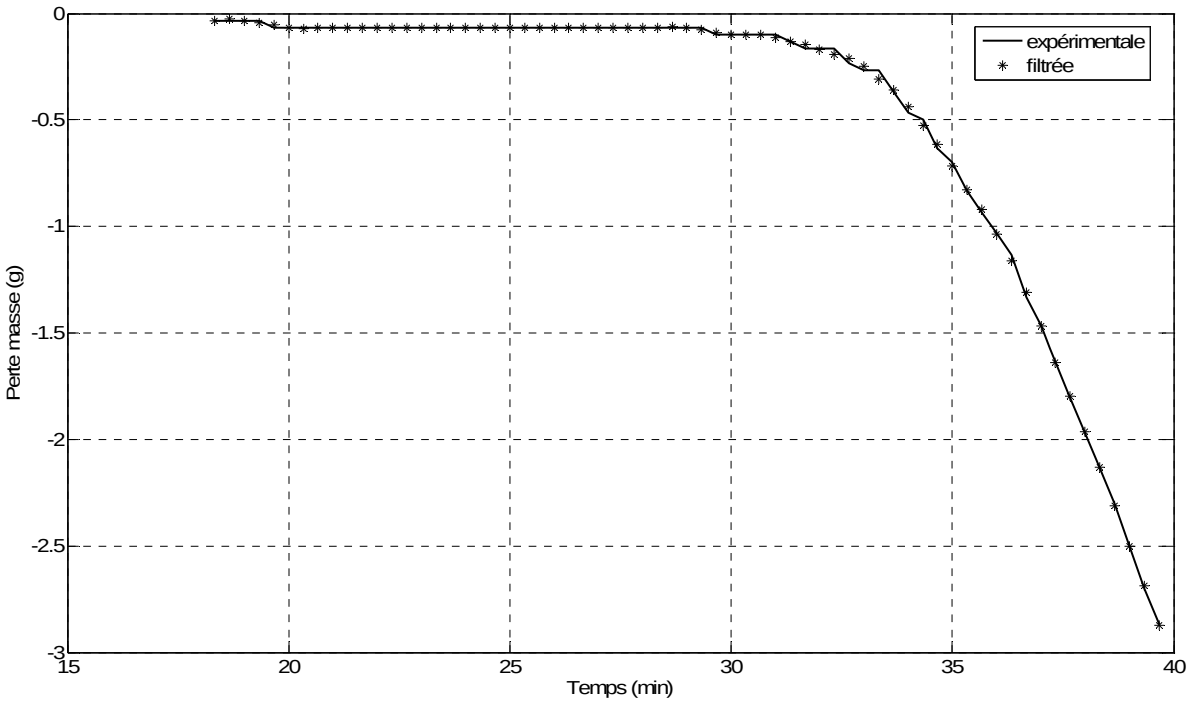


Figure 0.26. Filtration de la perte de masse pour l'étape B (cellulose, four Aubry, 10 K.min^{-1})

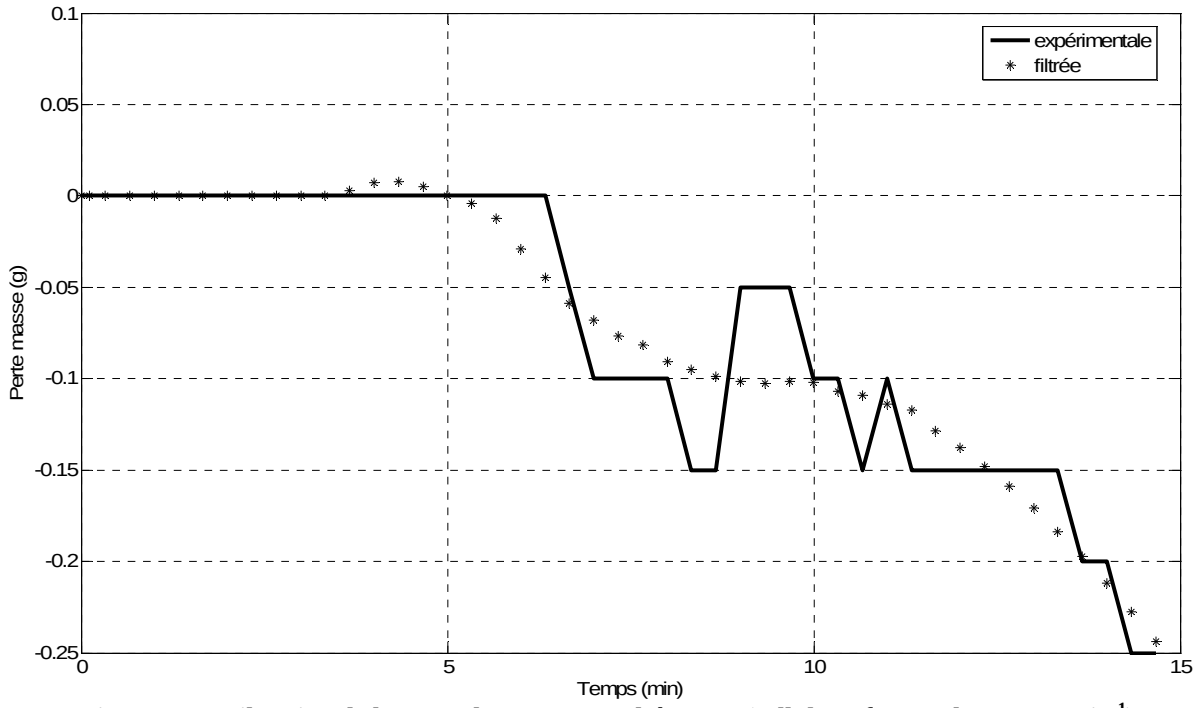


Figure 0.27. Filtration de la perte de masse pour l'étape A (cellulose, four Aubry, 15 K.min^{-1})

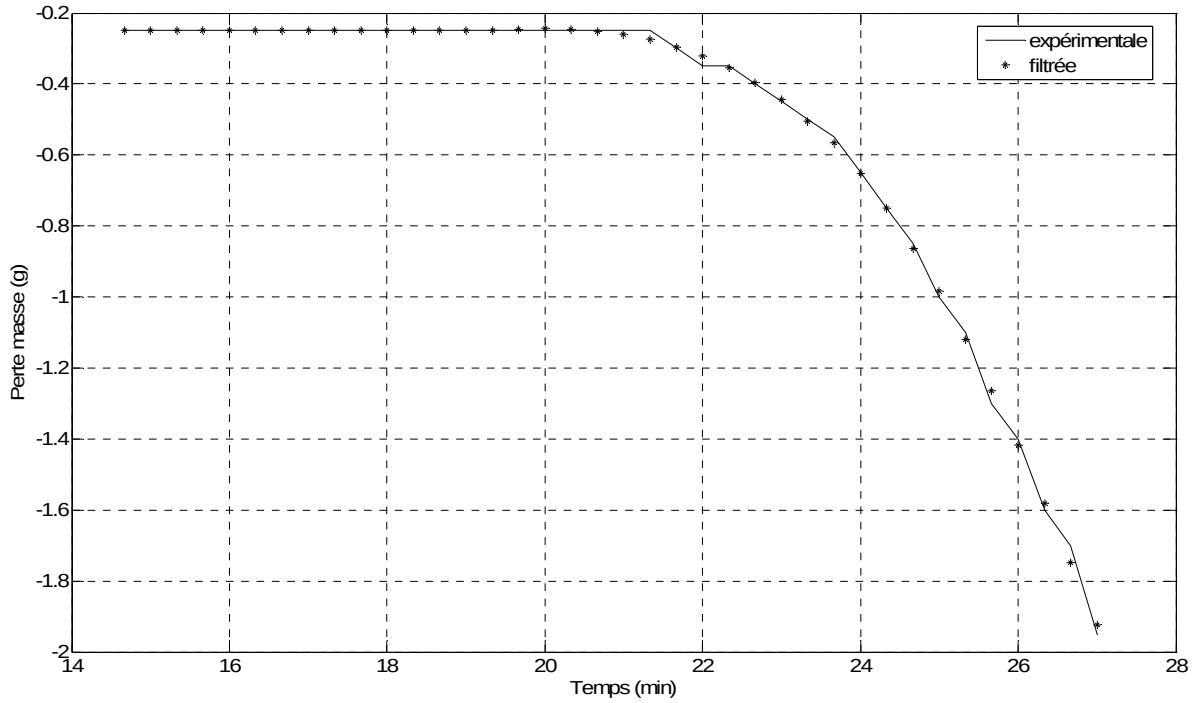


Figure 0.28. Filtration de la perte de masse pour l'étape B (cellulose, four Aubry, 15 K.min^{-1})

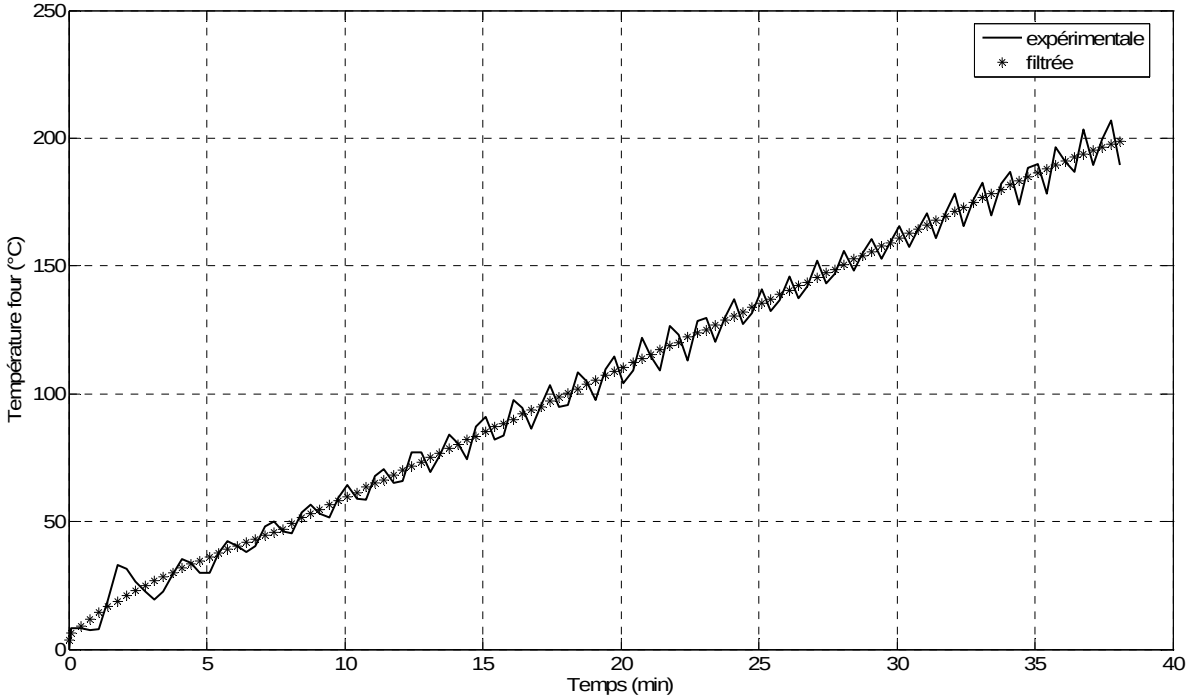


Figure 0.29. Filtration de la température pour l'étape A (cellulose, four Aubry, 5 K.min^{-1})

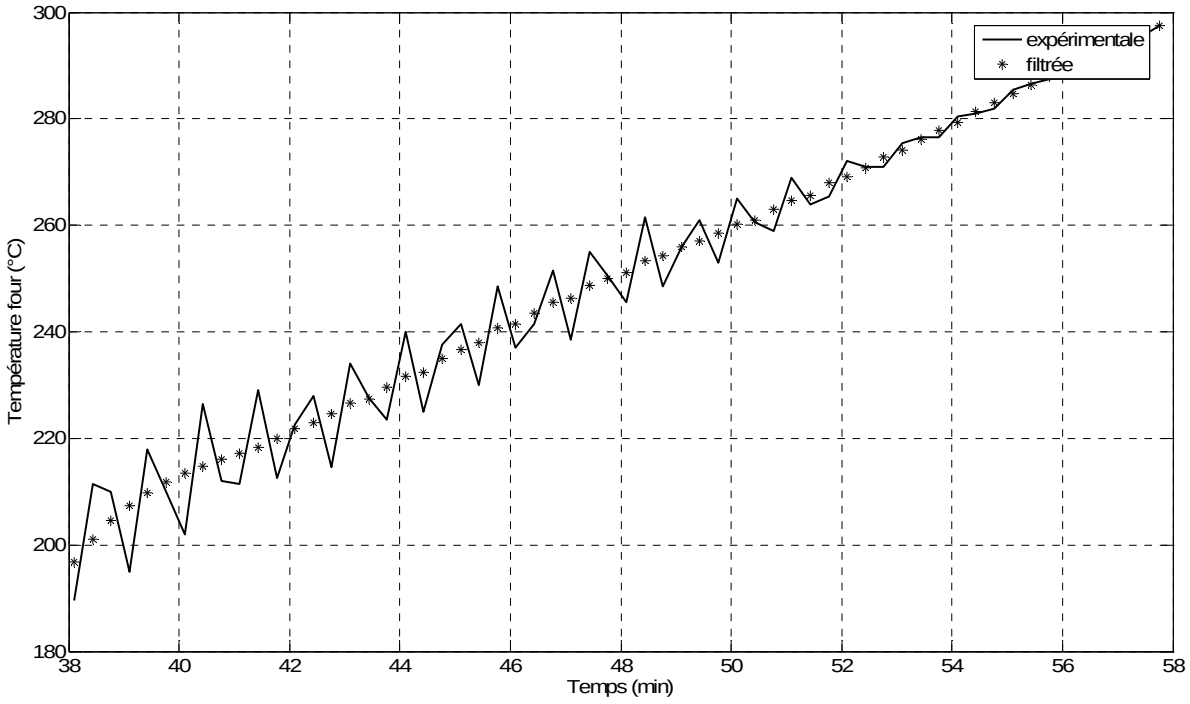


Figure 0.30. Filtration de la température pour l'étape B (cellulose, four Aubry, 5 K.min^{-1})

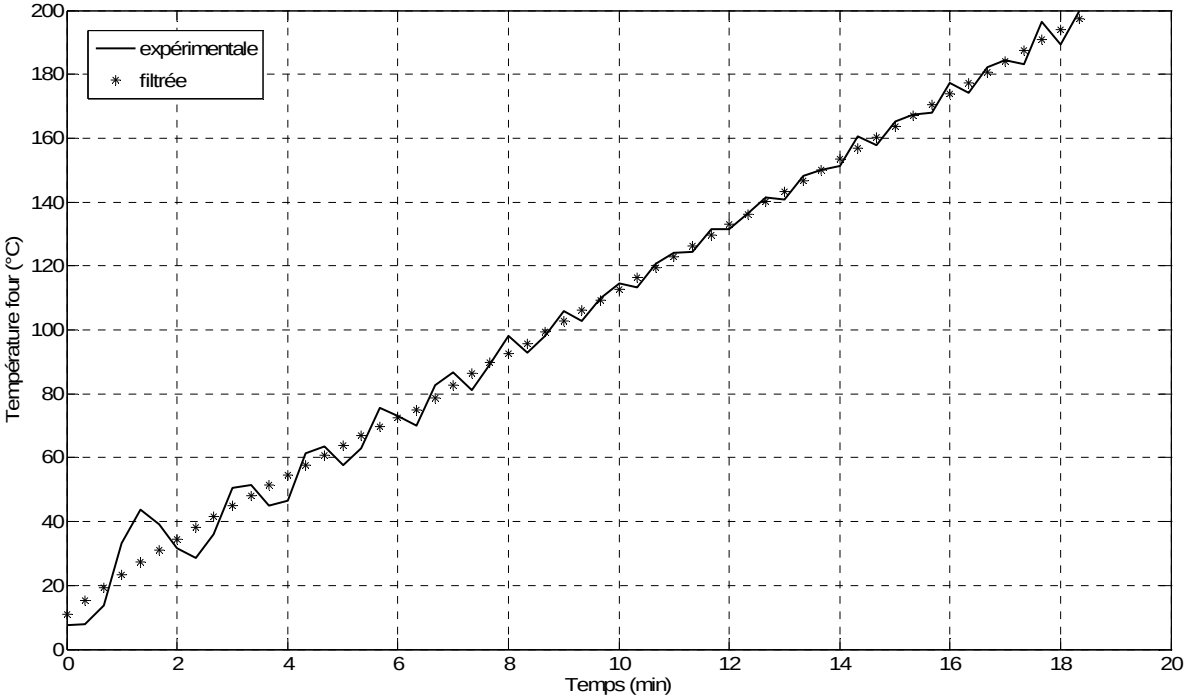


Figure 0.31. Filtration de la température pour l'étape A (cellulose, four Aubry, 10 K.min^{-1})

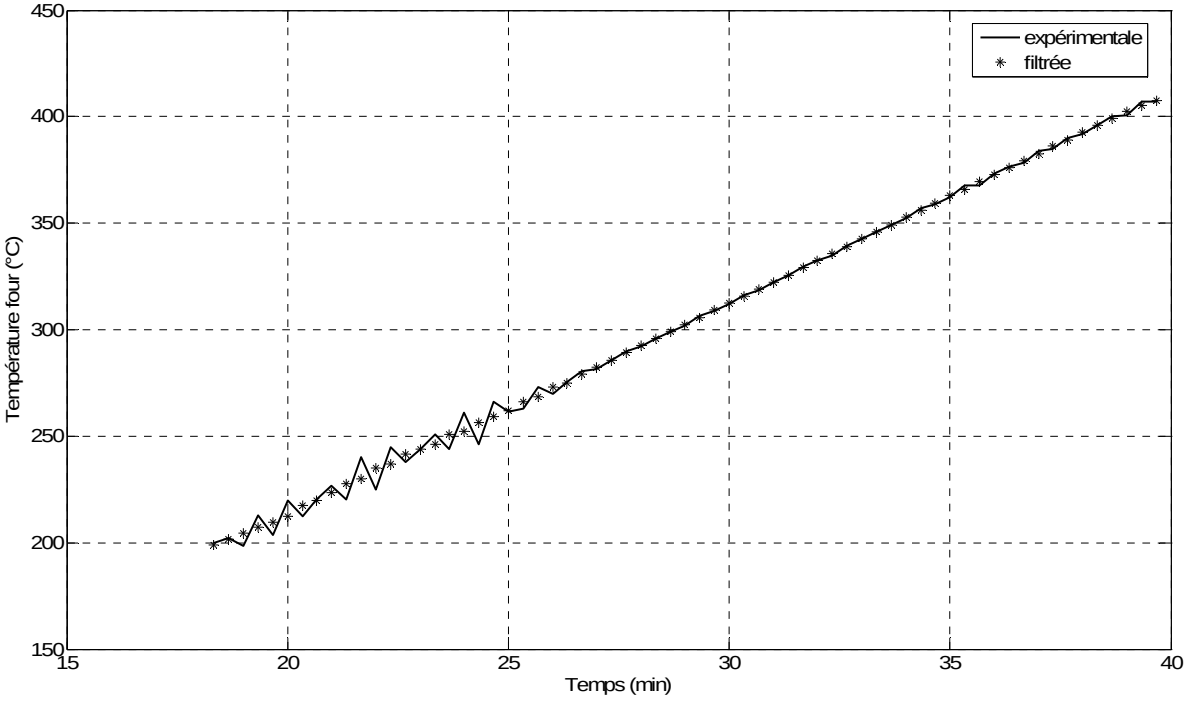


Figure 0.32. Filtration de la température pour l'étape B (cellulose, four Aubry, 10 K.min^{-1})

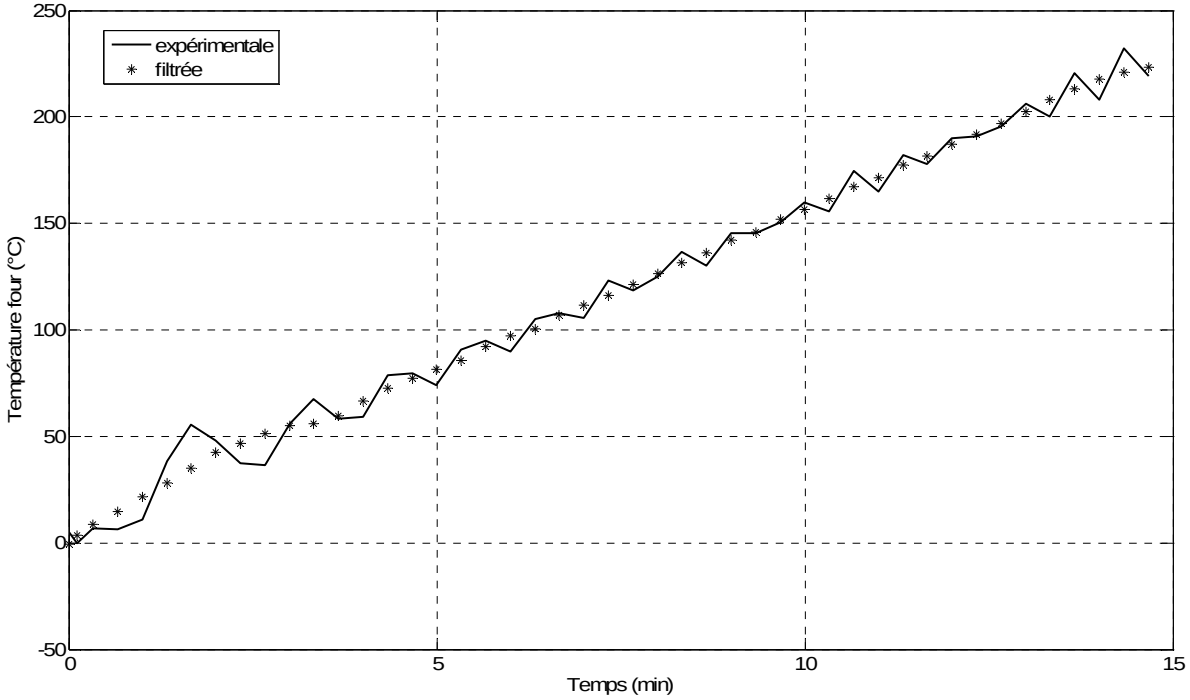


Figure 0.33. Filtration de la température pour l'étape A (cellulose, four Aubry, 15 K.min^{-1})

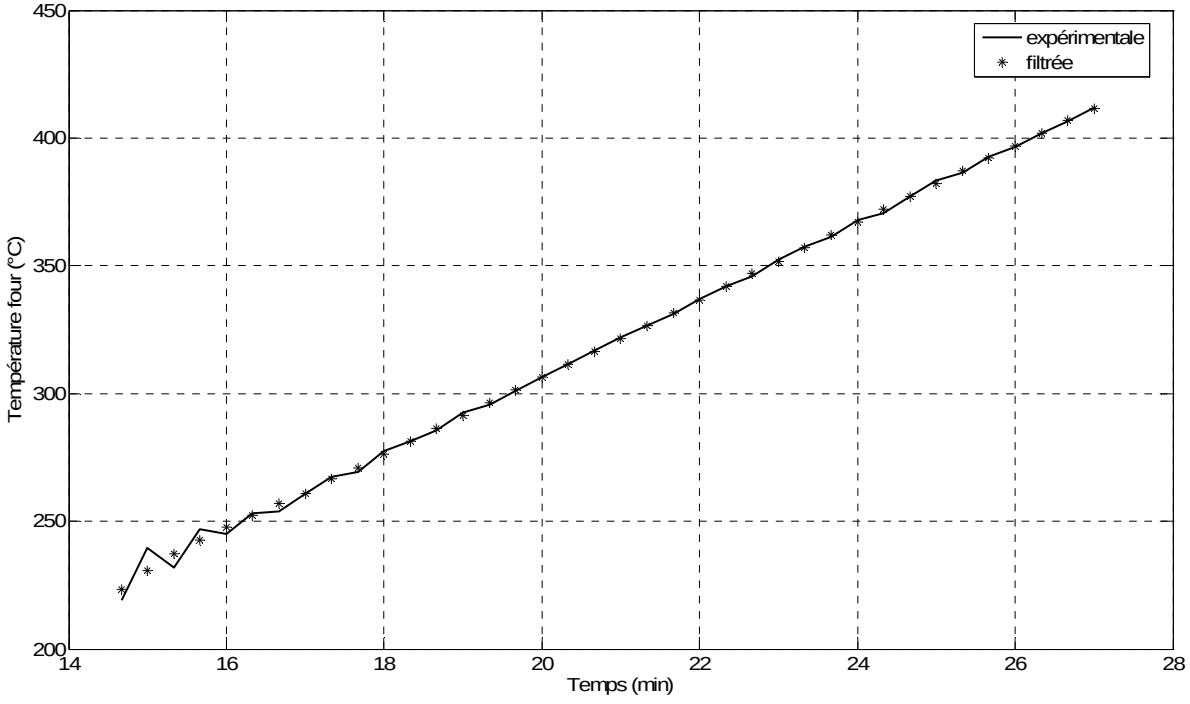


Figure 0.34. Filtration de la température pour l'étape B (cellulose, four Aubry, 15 K.min^{-1})

-

VIII. Références

(1990). Génie Industriel **186:** 18-25.

(2002). Pyrolysis and gasification. Friends of Earth **October**.

(2003, 26/05/2010). "Rubber." 2003, from http://pslc.ws/macrog/kidsmac/rubber.htm.

(2003). Le point sur la gazéification de la biomasse. Bois énergie. **1:** 25-28.

ADIT (2010). "La Chine première en termes d'investissement dans le domaine des énergies propres en 2009.". Retrieved 20/04/2010, from http://www.bulletins-electroniques.com/actualites/063/63010.htm.

(2010). "Polychloroprène (CR), chloroprene rubber.". from http://www.iisrp.com/WebPolymers/04FinalPolychloropreneIISRP.pdf.

ADEME (2010). "Inauguration d'une réalisation biomasse financée par le fonds chaleur en Haute-Normandie.". 29/04/2010, from http://www2.ademe.fr/servlet/getDoc?cid=96&m=3&id=69766&ref=23980&p1=B.

Agrawal, R. K. (1988). "Kinetics of reactions involved in pyrolysis of cellulose. II. The modified Kilzer-Broido model." The Canadian Journal of Chemical Engineering **66**(June): 413-418.

Ahmed, I. I. and A. K. Gupta (2009). "Hydrogen production from polystyrene pyrolysis and gasification: characteristics and kinetics." International Journal of Hydrogen Energy **34**(-): 6253-6264.

Ahmed, I. I. and A. K. Gupta (2010). "Pyrolysis and gasification of food waste: Syngas characteristics and char gasification kinetics." Applied Energy **87**(-): 101-108.

Ahn, D. H., B. M. Gibbs, et al. (2001). "Gasification kinetics on an Indonesian sub-bituminous coal-char with CO_2 at elevated pressure." Fuel **80**(-): 1651-1658.

Angermann, H. H., F. K. Yang, et al. (1992). "Catalytic Effects during binder removal from metal power compacts." The International Journal of Powder metallurgy **28**(4): 361-367.

Antonini, G. (2003). Traitements thermiques des déchets - Processus thermochimiques. Techniques de l'ingénieur. **G2050**.

Antonini, G. (2005). Traitements thermiques des déchets - Procédés et technologies associées. Techniques de l'ingénieur. **G2051**.

Aracil, I., R. Font, et al. (2007). "TG-MS analysis of the thermo-oxidative decomposition of polychloroprene." J. Anal. Appl. Pyrolysis **79**: 327-336.

Baitalow, F., H.-G. Schmidt, et al. (1999). "Formal kinetic analysis of processes in the solid state." Thermochimica Acta **337**: 111-120.

Bate, D. M. and R. S. Lehrle (1997). "The effect of blending on polymer stability: kinetics and mechanisms." Polymer Degradation and Stability **62**: 57-66.

Beckman, I. N., A. V. Zheleznov, et al. (1991). "Evaluation of thermal analysis experimental data. I Computer modeling and interpretation of thermal decomposition of solids studied by evolved gas analysis and thermogravimetry." Journal of Thermal Analysis **37**: 1479-1495.

Beenackers, A. A. C. M. and A. V. Bridgwater (1989). Gasification and pyrolysis of biomass in Europe. London, Elsevier Applied Science.

Biba, V., J. Macak, et al. (1978). "Mathematical model for the gasification of coal under pressure." Ind Eng Chem Process Des Dev **17**(1): 92-98.

Blackwood, J. D. and A. J. Ingeme (1960). "The reaction of carbon with carbon dioxide at high pressure." Australian Journal of Chemistry **13**(2): 194-209.

Blackwood, J. D. and F. McGrory (1958). "The carbon-steam reaction at high pressure." Australian Journal of Chemistry **11**(1): 16-33.

Blaga, A., M. Popescu, et al. (1983). Tehnologie chimica generala si procese tip. Bucarest, "Didactica si Pedagogica"

Blaga, A., M. Popescu, et al. (1983). Tehnologie chimica generala si procese tip. Bucarest, "Didactica si Pedagogica"

Blazek, J. (2005). Study of the reaction kinetics of the thermal degradation of polymers. Toulouse, Institut national Polytechnique de Toulouse. **PhD**.

Bockhorn, H., A. Hornung, et al. (1999). "Mechanisms and kinetics of thermal decomposition of plastics from isothermal and dynamic measurements." Journal of Analytical and Applied Pyrolysis **50**: 77-101.

Bonal, J. and P. Rosetti (2007). Energies alternatives, Ecrin.

Boswell, D. R., C. W. Williford, et al. (1988). "Steam gasification of Mississippi lignite in a fixed bed gasifier." Fuel Processing Technology **18**(-): 37-50.

Bounaceur, R., V. Warth, et al. (2002). "Modeling of hydrocarbons pyrolysis at low temperature." J. Anal. Appl. Pyrolysis **64**: 103-122.

Brignon, J.-M. and E. Martinez (2006). Chloroprene, INERIS.

Broido, A. (1969). "A simple, sensitive graphical method of treating thermogravimetric analysis data." Journal of Polymer Science. Part A **7**(2): 1761-1773.

Brown, M. E. (1988). Introduction to thermal analysis. Techniques and applications. New York, Chapman and Hall Ltd

Brown, M. E. (1998). Handbook of thermal analysis and calorimetry, Elsevier Science

Brown, M. E., M. Maciejewski, et al. (2000). "Computational aspects of kinetic analysis. Part A: the ICTAC kinetics project-data, methods and results." Thermochimica Acta **355**: 125-143.

Burnham, A. K. (2000). "Computational aspects of kinetic analysis. Part D: the ICTAC kinetics project – multi-thermal history model-fitting methods and their relation to isoconversional methods." Thermochimica Acta **355**: 165-170.

Bussche, K. M. V. and G. F. Froment (1996). "A Steady-State Kinetic Model for Methanol Synthesis and the Water Gas Shift Reaction on a Commercial Cu/ZnO/Al2O3 Catalyst." Journal of Catalysis **161**(1): 1-10.

Caballero, J. A. and J. A. Conesa (2005). "Mathematical considerations for noisothermal kinetics in thermal decomposition." J. Anal. Appl. Pyrolysis **73**: 85-100.

Cao, J. (1999). "Mathematical studies of modulated differential scanning calorimetry-II. Kinetic and non-kinetic components." Thermochimica Acta **329**: 89-95.

CEInstruments Instruction Manual. NA2100 Protein. Nitrogen Analyser.

Chen, J. S. (1987). "Modeling and simulation of co-current moving bed gasification reactors. Part II. A detailed gasifier model." Biomass **14**(-): 75-98.

Chen, S., L. Bi, et al. (2009). Model-free kinetic analysis of thermal decomposition of sweet sorghum bagasse. Shanghai, Shanghai Jiao Tong University. **32:** 1-7.

Clicquot, C. (1996). Pyrolyse : effet de mode ou réelle alternative ? Entreprises & techniques **1545:** 40-42.

Coats, A. W. and J. P. Redfern (1964). "Kinetic parameters from thermogravimetric data." Nature **201**(4): 68-69.

Conesa, J. A., J. A. Caballero, et al. (1995). "Analysis of different kinetic models in the dynamic pyrolysis of cellulose." Thermochimica Acta **254**(-): 175-192.

Conesa, J. A., A. Marcilla, et al. (1996). "Kinetic study of the thermogravimetric behavior of different rubbers. ." Journal of Analytical and Applied Pyrolysis **37**: 95-110.

Conesa, J. A., A. Marcilla, et al. (2001). "Comments on the validity and utility of the different methods for kinetic analysis of thermogravimetric data." Journal of Annalytical and Applied Pyrolysis **58-59**(-): 617-633.

Couhert, C., J.-M. Commandre, et al. (2009). "Is it possible to predict gas yields of any biomass after rapid pyrolysis at high temperature from its composition in cellulose, hemicellulose and lignin?" Fuel **88**: 408-417.

Cuthrell, J. E. and L. T. Biegler (1987). "On the optimization of differential-algebraic process systems." AIChE Journal **33**(8): 1257-1270.

Dasappa, S., P. J. Paul, et al. (1998). "Wood-char gasification: experiments and analysis on single particles and packed beds." Twenty-Seventh Symposium (International) on Combustion/The Combustion Institute **-**(-): 1335–1342.

Dick, C. M., J. J. Liggat, et al. (2001). "Solid state 13C NMR study of the char forming processes in polychloroprene." Polymer Degradation and Stability **74**: 397-405.

Dupont, C., G. Boissonnet, et al. (2007). "Study about the kinetic processes of biomass steam gasification." Fuel **86**(-): 32-40.

Elder, J. P. (1996). "Reconciliation of Arrhenius and iso-conversional analysis kinetics parameters of non-isothermal data. ." Thermochimica Acta **272**: 41-48.

Elmer, P. (1995). FT-IR Spectroscopy. Spectrum 2000. Maintenance Guide.

Epst (2005). Encyclopedia of Polymer Science and Technology, John Wiley & Sons.

Faravelli, T., M. Mehl, et al. (2004). "A kinetic modeling study of the thermal degradation of halogenated polymers." J. Anal. Appl. Pyrolysis **72**: 253-272.

Feng, B. and S. K. Bhatia (2002). "On the validity of thermogravimetric determination of

carbon gasification kinetics." Chemical Engineering Science **57**(-): 2907 – 2920.

Fernando, M. D., A. Antunes, et al. (2006). "A sliding window solution for the on-line implementation of the Levenberg-Marquardt algorithm." Engineering Applications of Artificial Intelligence **19**(1): 1-7.

Ferrand, D., B. Roduit, et al. (2006). "Methodology for lifetime prediction. A study to evaluate the thermal stability of polymeric structures using thermogravimetry.".

Floarea, O., G. Jinescu, et al. (1980). Operatii si utilaje in industria chimica. Probleme. Bucarest, Editura Didactica si Pedagogica.

Flynn, J. H. (1997). "The 'temperature Integral'-its use and abuse." Thermochimica Acta **300**: 83-92.

Font, R., J. A. Caballero, et al. (2005). "Kinetic study of the pyrolysis of neoprene." J. Anal. Appl. Pyrolysis **74**: 231-237.

Font, R., A. Marcilla, et al. (1995). "Kinetic models for the thermal degradation of heterogeneous materials." Journal of Analytical and Applied Pyrolysis **32**: 29-39.

Fontana, A., P. Laurent, et al. (2001). "Municipal waste pyrolysis: 2. Chlorie capture by addition of calcium and sodium-based sorbents." Erdol Erdgas Kohle **117**(-): 362-366.

Friedman, H. C. (1965). "Errors in vacuum thermogravimetry." Analytical Chemistry: 768-769.

Galwey, A. K. and M. E. Brown (1997). "Arrhenius parameters and compensation behaviour in solid-state decompositions." Thermochimica Acta **300**: 107-115.

Garcia, A. N. and R. Font (1995). "Application of the transition state theory to the pyrolysis of biomass and tars." Journal of Analytical and Applied Pyolysis **35**: 249-258.

Garcia, A. N., A. Marcilla, et al. (1995). "Thermogravimetric kinetic study of the pyrolysis of municipal solid waste. ." Thermochimica Acta **254**: 277-304.

Gardner, D. L. and I. C. McNeill (1971). "The thermal degradation of polychloroprene - II Study of the products of degradation." European Polymer Journal **7**(6): 593-602

Gardner, G. L. and I. C. McNeill (1971). "The thermal degradation of polychloroprene-I. Thermal analysis studies of the stability of polychloroprene samples and measurements of the kinetics of degradation." European Polymer Journal **7**(6): 569-591.

Gomes, C. J., E. Meszaros, et al. (2007). "Thermogravimetry/mass spectrometry study of woody residues and an herbaceous biomass crop using PCA techniques." Journal of Analytical and Applied Pyrolysis **80**(-): 416-426.

Green, A. E. S. and M. Zanardi (1997). "Cellulose pyrolysis and quantum chemistry." International Journal of Quantum Chemistry **66**: 219-227.

Gumz, W. (1950). Gas producers and blast furnaces. Theory and methods of calculation. New York, John Wiley & Sons.

Gunes, M. and S. Gunes (1999). "The influences of various parameters on the numerical solution of nonisothermal DAEM equation." Thermochimica Acta **336**: 93-96.

Gunkel, W. W. (1987). "Modeling and simulation of co-current moving bed gasification reactors. Part I. A non isothermal particle model." Biomass **14**(-): 51-72.

Gururajan, V. S., P. K. Agarwal, et al. (1992). "Mathematical modelling of fluidised bed coal gasifiers." Trans I Chem E **70**(A): 211-238.

Hatakeyama, T. and Z. Liu (1998). Handbook of thermal analysis. Chichester, John Wiley & Sons Ltd

Hatakeyama, T. and F. X. Quinn (1999). Thermal analysis. Fundamentals and applications to polymer science. Chichester, John Wiley & Sons Ltd

Heal, G. R. (1999). "Evaluation of the integral of the Arrhenius function by a series of Chebyshev polynomials-use in the analysis of non-isothermal kinetics." Thermochimica Acta **340/341**: 69-76.

Heikkinen, J. M., J. C. Hordijk, et al. (2004). "Thermogravimetry as a tool to classify waste components to be used for energy generation." Journal of Analytical and Applied Pyrolysis(Article in Press): 1-18.

Helsen, L. and E. V. D. Bulck (2000). "Kinetics of the low-temperature pyrolysis of chromated copper arsenate-treated wood." Journal of Analytical and Applied Pyrolysis **53**: 51-79.

HESPUL (2010). "Bois-énergie." 2010, from http://www.hespul.org/-Bois-energie-.html.

Hirning, J. (2009). Evolution de la conception d'un réacteur de gazéification et la caractérisation de la décomposition. Villingen- Schwenningen, HOCHSCHULE FURTWANGEN UNIVERSITY.

Hobbs, M. L., P. T. Radulovic, et al. (1993). "Combustion and gasification of coals in fixed-beds." Progress in Energy and Combustion Science **19**(-): 505-586.

Hosoya, T., H. Kawamoto, et al. (2007). "Cellulose-hemicellulose and cellulose-lignin interactions in wood pyrolysis at gasification temperature." J. Anal. Appl. Pyrolysis **80**(1): 118-125.

Houser, T. J. (1966). "Kinetics of polymer pyrolysis from surface regression rates." The Journal of Chemical Physics **45**(3): 1031-1037.

Ioitescu, A. I. (2007). Studiul descompunerii termice a unor precursori. Departement de Chimie. Timsoara, Roumanie, Universite d'Ouest**:** 223.

Jaroszynska, D., T. Kleps, et al. (1980). "Investigation of thermal degradation of polymers containing chlorine by thermogravimetry." Journal of Thermal Analysis **19**: 69-78.

Kameda, T., Y. Watabe, et al. (2008). "Dehydrochlorination behaviour of polychloroprene during thermal degradation." Thermochimica Acta **476**: 28-32.

Kayal, T. K. and M. Chakravarty (1994). "Mathematical modelling of continuous updraft gasification of bundled juste stick-a low ash content woody biomass." Bioresource technology **49**(-): 61-73.

Keattch, C. J. and D. Dollimore (1999). "The history and development of thermogravimetry. VII. The influence of the French school on the development of thermogravimetry." Thermochimica Acta **340-341**(-): 31-35.

Keck, G. and E. Vernus (2000). Dechets et risques pour la sante. Techniques de l'ingénieur. **G2450**.

Khelfa, A. (2006). Biomass: control structure, thermal conditions and reactivity. Journée Scientifique. E. L. d. C. e. P. m. (SESAMES). Université Paul Verlaine - Metz.

Khezami, L. and R. Capart (2003). Evaluation de différents modèles cinétiques appliqués à la pyrolyse de la cellulose. 9eme Congrès SFG. St Nazare.

Kifani-Sahban, F., A. Kifani, et al. (1997). "Variations dimensionnelles accompagnant le traitement thermique de la cellulose sous atmosphère inerte." Thermochimica Acta **307**(2): 135-141.

Kim, S., J. K. Park, et al. (1995). "Pyrolysis knetics of scrap tire rubbers. Using DTG and TGA." Journal of Environmental Engineering **July**: 507-514.

Knoef, H. A. M. (2005). Handbook of biomass gasification. Hollande.

Koenig, P. C., R. G. Squires, et al. (1985). "Evidence for two-site model of char gasification by carbon dioxide." Carbon **23**(5): 531-536.

Korobov, A. (1996). "Heterogeneous chemical kinetics in two dimensions: two ways of discrete description." Thermochimica Acta **279**: 191-204.

Kovacs, T., I. G. Zsely, et al. (2007). "Kinetic analysis of mechanisms of complex pyrolytic reactions." J. Anal. Appl. Pyrolysis **79**: 252-258.

Krevelen, D. W. V., C. V. Heerden, et al. (1951). "Physicochemical aspects of the pyrolysis of coal and related organic compounds." Fuel: 253-259.

Laurent, P., C. Kestement, et al. (2000). "Municipal waste pyrolysis: 1. The behaviour of chlorine with cellulose and lignin." Erdol Erdgas Kohle **116**(-): 89-92.

Lausanne, E. P. F. (2010, 26/05/2010). "Notice TPA. Analyses thermiques.". 2004, from http://sbsrv2.epfl.ch/tp3/notices/AnalyseThermique.pdf.

Lehrle, R. S., N. Dadvand, et al. (2000). "Pyrolysis-GC-MS used to study the thermal degradation of polymers containing chlorine. III. Kinetics and mechanisms of polychloroprene pyrolysis. Selected ion current plots used to evaluate rate constants for the evolution of HCl and other degradation products." Polymer Degradation and Stability **70**: 395-407.

Libby, P. A. and T. R. Blake (1979). "Theoretical Study of Burning Carbon Particles." COMBUSTION AND FLAME **36**(-): 139-169.

Libby, P. A. and T. R. Blake (1981). "Burning Carbon Particles in the Presence of Water Vapor." COMBUSTION AND FLAME **41**(-): 123-147.

Libby, P. A. and T. R. Blake (1991). "Combustion of a Spherical Carbon Particle in Slow Viscous Flow." COMBUSTION AND FLAME **86**(-): 147-161.

Liu, J.-S., X.-C. Zeng, et al. (1996). "Development and applications of a method for kinetic analysis of consecutive reactions under isothermal conditions." Thermochimica Acta **273**: 53-60.

Liu, N. A., W. Fan, et al. (2002). "Kinetic modeling of thermal decomposition of natural cellulosic materials in air atmosphere." Journal of Analytical and Applied Pyrolysis **63**(-): 303-325.

Liu, N. A. and W. C. Fan (1999). "Critical consideration on the Freeman and Carroll method for evaluating global mass loss kinetics of polymer thermal degradation. ." Thermochimica Acta **338**: 85-94.

Locatelli, J. L. Polychloroprene. Techniques de l'ingénieur. **J6530**.

Lyon, R. E. (1997). "Pyrolysis kinetics of char forming polymers." Polymer Degradation and Stability **61**: 201-210.

Maciejewski, M. (2000). "Computational aspects of kinetic analysis. Part B: The ICTAC kinetics project-the decomposition kinetics of calcium carbonate revisited, or some tips on survival in the kinetics minefield." Thermochimica Acta **355**: 145-154.

Malek, J., J. M. Criado, et al. (1998). "Some comments about a correct estimation of the kinetic exponent for non-isothermal solid-state processes using Augis and Bennett method." Thermochimica Acta **322**: 77-82.

Manolis, I. A. L. (2005). A brief description of the Levenberg-Marquardt algorithm implemented by levmar. Crete, Greece, Institute of Computer Science.

Marcilla, A., J. A. Reyes-Labarta, et al. (2001). "DSC kinetic study of the transitions involved in the thermal treatment of polymers. Methodological considerations." Polymer Degradation and Stability **42**: 5343-5350.

Maria, G. (1999). Metode de estimare a parametrilor modelelor matematice ale proceselor chimice Bucarest, Université « Politehnica » de Bucarest, Faculté de Chimie Industrielle.

Martin-Gullon, I., M. Asensio, et al. (1996). "Steam activation of a bituminous coal in a multistage pilot plant: operation and simulation model." Industrial and Engineering Chemistry Research **35**(11): 4139-4146.

Martin-Gullon, I., M. F. Gomez-Rico, et al. (2003). "Interrelation between the kinetic constant and the reaction order in pyrolysis." Journal of Analytical and Applied Pyrolysis **68-69**: 645-655.

Matsuzawa, Y., M. Ayabe, et al. (2004). "Evaluation of char fuel ratio in municipal pyrolysis waste." Fuel **Article in Press**: 1-13.

McCarthy, D. J. and R. C. Close (1988). "A preliminary study of the gasification kinetics of the residue from retorting a lignitic oil shale." Fuel **67**(-): 1083-1090.

McKetta, J. J. (1987). Encyclopedia of chemical processing and design. M. D. Inc.

Meijer, R., H.-J. Muhlen, et al. (1991). "Burn-off behaviour in alkali-catalysed CO_2 gasification of bituminous coal char: A comparison of TGA and fixed-bed reactor." Fuel Processing Technology **28**(-): 5-17.

Menczel, J. D. and R. B. Prime (2009). Thermal analysis of polymers. Fundamentals and applications. New Jersey, John Wiley & Sons.

Mermoud, F. (2006). Gazéification de charbon de bois à la vapeur d'eau : de la particule isolée au lit fixe continu. ENERGETIQUE ET TRANSFERTS. Toulouse, L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE TOULOUSE **:** 256.

Messerer, A., R. Niessner, et al. (2006). "Comprehensive kinetic characterization of the oxidation and gasification of model and real diesel soot by nitrogen oxides and oxygen under engine exhaust conditions: measurement, Langmuir-Hinshelwood, and Arrhenius parameters." Carbon **44**(-): 307-324.

Morell, J. I., N. R. Amundson, et al. (1990). "Dynamics of a single particle during char gasification." Chemical Engineering Science **45**(2): 387-401.

NF-ISO (1994). *Détermination de la teneur pondérale en matière sèche et en eau - Méthode gravimétrique.* **NF-ISO 11465**.

NF-M (1974). *Combustibles minéraux solides – Détermination de l'indice de matières volatiles du charbon.* **NF M 03-004**.

NF-M (1994). *Combustibles minéraux solides – Détermination du taux de cendre.* **NF M 03-003**.

Ozawa, T. (1965). "A new method of analyzing thermogravimetric data." Bulletin of the Chemical Society of Japan **38**(11): 1881-1886.

Ozawa, T. (2000). "Thermal analysis-review and prospect." Thermochimica Acta **355**(-): 35-42.

Peters, B. and C. Bruch (2001). "A flexible and stable numerical method for simulating the thermal decomposition of wood particles." Chemosphere **42**(-): 481-490.

Podisca, N. (2009). "Pe scurt, despre biomasa." 2008, from http://www.biodieselmagazin.ro/revista/utile/338/pe-scurt-despre-biomasa.

Popescu, C. (1996). "Integral method to analyze the kinetics of heterogeneous reactions under non-isothermal conditions. A variant on the Ozawa-Flynn-Wall method." Thermochimica Acta **285**: 309-323.

Reich, L. (1964). "A rapid estimation of activation energy from thermogravimetric traces." Polymer Letters **2**: 621-623.

Reich, L. (1996). "Use of spreadsheets in the kinetic analysis of two consecutive first-order reactions." Thermochimica Acta **273**: 113-118.

Reich, L. (1997). "Use of databases in the kinetic analysis of two competitive, consecutive second-order reactions." Thermochimica Acta **293**: 179-183.

Reich, L. and S. S. Stivala (1983). "Computer-determined kinetic parameters from TG curves. Part IX." Thermochimica Acta **71**: 281-285.

Reich, L. and S. S. Stivala (1983). "Computer-determined kinetic parameters from TG curves. Part VIII." Thermochimica Acta **68**: 379-381.

Reich, L. and S. S. Stivala (1984). "Computer analysis of non-isothermal TG data for mechanism and activation energy. Part I." Thermochimica Acta **73**: 165-172.

Reid, R. C., J. M. Prausnitz, et al. (1987). The properties of gases and liquids. New York, McGraw-Hill Inc.

REN21 (2007). Renewables 2007. Global status report.

Reverte, C. (2007). Stratégie expérimentale pour la détermination de modèles stoechio-cinétiques des réactions de dégradation thermique. . MEGeP. Toulouse, Institut National Polytechnique de Toulouse. **PhD:** 233.

Ribet, J. (2003). Fonctionnalisation des excipients : Application à la comprimabilité des celluloses et des saccharoses. Ecole Doctorale Science Technologie Santé. Limoges, Faculté de Pharmacie.

Roduit, B. (2000). "Computational aspects of kinetic analysis. Part E: The ICTAC Kinetics Project – numerical techniques and kinetics of solid state processes." Thermochimica Acta **355**: 171-180.

Sahimi, M., G. R. Gavalas, et al. (1990). "Statistical and continuum models of fluid-solid reactions in porous media." Chemical Engineering Science **45**(6): 1443-1502.

SESAMES (2006). Ed Lorraine de chimie et physique moléculaires

Sestak, J. (1966). "Errors of kinetic data obtained from thermogravimetric curves at increasing temperature." Talanta **13**: 567-579.

SETARAM TGA 92 16 / 92 18 ; TG-DTA 92 16 / 92 18 ; TG-DSC 92 16 / 92 18 ; Mise en service.

Shafizadeh, F. (1982). "Introduction to pyrolysis of biomass." Journal of Analytical and Applied Pyrolysis **3**: 283-305.

Shah, N. and J. M. Ottino (1987). "Transport and reaction in evolving, disordered composites. I. Gasification of porous solids." Chemical Engineering Science **42**(1): 63-72.

Simon, P. (1994). "Kinetics of polymer degradation involving the splitting off of small molecules: part 11-concluding remarks." Polymer Degradation and Stability **47**: 265-273.

Standish, N. and A. F. A. Tanjung (1988). "Gasification of single wood charcoal particles in CO_2." Fuel **67**(May): 666-672.

Starink, M. J. (1996). "A new method for the derivation of activation energies from experiments performed at constant heating rate." Thermochimica Acta **288**: 97-104.

Tanaka, H. (1995). "Thermal analysis and kinetics of solid state reactions." Thermochimica Acta **267**(-): 29-44.

TrelleborgElastomerLaminates (11/03/2010). "CR-Polychloroprene." Retrieved 1/05/2010, 2010, from http://www.trelleborg.com/fr/Elastomer-Laminates/Gamme-Elastomeres/Chloroprene/.

Trouy-Triboulot, M.-C. and P. Triboulot Matériau bois. Structure et caractéristiques Techniques de l'ingénieur **C925**.

Ullmann's (1989). Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, D-6940 Weinheim (Federal Republic of Germany) **A12:** 214-300.

V.Kirubakaran, V. Sivaramakrishnan, et al. (2009). "A review on gasification of biomass." Renewable and Sustainable Energy Reviews **13**(-): 179-186.

Varhegi, G., P. Szabo, et al. (2001). "Least squares criteria for the kinetic evaluation of thermoanalytical experiments. Examples from a char reactivity study." J. Anal. Appl. Pyrolysis **57**: 203-222.

Vyazovkin, S. (1996). "Mechanism and kinetics of epoxy-amine cure studied by differential scanning calorimetry." Macromolecules **29**: 1867-1873.

Vyazovkin, S. (2000). "Computational aspects of kinetic analysis. Part C. The ICTAC kinetics project-the light at the end of the tunnel?" Thermochimica Acta **355**: 155-163.

Vyazovkin, S. (2000). "Computational aspects of kinetic analysis. Part C. The ICTAC kinetics project-the light at the end of the tunnel?" Thermochimica Acta **355**: 155-163.

Wang, F. Y. and S. K. Bhatia (2001). "A generalised dynamic model for char particle gasification with structure evolution and peripheral fragmentation." Chemical Engineering Science **56**(-): 3683–3697.

Weeda, M., H. H. Abcouwer, et al. (1993). "Steam gasification kinetics and burn-off behaviour for a bituminous coal derived char in the presence of H_2." Fuel Processing Technology **36**(-): 235-242.

Wendlandt, W. W. (1986). Thermal analysis of polymers, John Wiley & Sons Ltd

Wilburn, F. W. (1999). "The determination of kinetic parameters from DTG curves – fact or fiction?" Thermochimica Acta **340/341**: 77-87.

Wilburn, F. W. (2000). "Kinetics of overlapping reactions." Thermochimica Acta **354**: 99-105.

Wu, S., J. Gu, et al. (2006). "The reactivity and kinetics of Yanzhou coal chars from elevated pyrolysis temperatures during gasification in steam at 900-1200 ^{o}C." Process Safety and Environmental Protection **84**(B6): 420-428.

X. Deglise, A. D. Bois énergie. Techniques de l'ingénieur **BE 8535**.

Y.Wu and D. Dollimore (1998). "Kinetic studies of thermal degradation of natural cellulosic materials." Thermochimica Acta **324**: 49-57.

Yang, Y. B., V. N. Sharifi, et al. (2006). "Substoichiometric conversion of biomass and solid wastes to energy in packed beds." AIChE Journal **52**(2): 809-815.

Ye, D. P., J. B. Agnew, et al. (1998). "Gasification of a South Australian low-rank coal with carbon dioxide and steam: kinetics and reactivity studies." Fuel **77**(11): 1209-1219.

Zeng, X.-C., Y. Chen, et al. (1999). "Thermo-kinetic research method for faster reactions: modifier method of distorted thermoanalytical curve." Thermochimica Acta **332**: 97-102.

Zou, J. H., Z. J. Zhou, et al. (2007). "Modeling reaction kinetics of petroleum coke gasification with CO_2." Chemical Engineering and Processing **46**(-): 630-636.

RÉSUMÉ

La pyrolyse et la gazéification sont les deux procédés les plus prometteurs pour une valorization thermique des déchets organiques solides en réponse aux objectifs énergetiques environnementaux actuels et futurs. Si pour la pyrolyse, les déchets traités sont aussi synthétiques (plastiques, composites) que naturels (biomasse), pour la gazéification c'est la biomasse qui est la matière première la plus rencontrée. Les travaux expérimentaux de cette thèse ont été réalisés dans deux types d'installations : une installation à échelle laboratoire (analyseur thermique : TG, ATD, EGA) et une installation à échelle pilote (nommée four « Aubry »). Les traitements thermiques ont été effectués dans les conditions spécifiques pour la pyrolyse (atmosphère d'azote) et la gazéification (vapeurs d'eau). Les matériaux testés ont été le polychloroprène, les composés de la biomasse (hémicellulose, lignine, cellulose), seuls où en mélange, ainsi qu'un bois naturel (le bouleau) et son « modèle » (mélange en proportions équivalents de ses constituants). Deux modèles cinétiques pour la pyrolyse du polychloroprène ont été choisis de littérature et testés. La différence primordiale entre les deux modèles est leur dégré de complexité. Le premier est un modèle empirique simplifié, tandis que le deuxième, très détaillé, est un modèle radicalaire Le modèle cinétique utilisé pour modéliser le processus de pyrolyse de la cellulose, pris aussi de la littérature, a montré une concordance très bonne avec nos résultats expérimentaux. L'étude ote de la gazéification à la vapeur d'eau a nécessité des modifications de nos installations expérimentales, tout particulièrement à l'échelle pilote, pour assurer une atmosphère confinée en vapeur d'eau. Les expériences réalisées en conditions expérimentales spécifiques ont données des résultats excellents pour la composition finale du gaz de synthèse. La simulation, à l'échelle pilote, de la gazéification a été obtenue par adaptation d'un modèle existant, à la réalisation de nos conditions opératoires, prenant en compte les transferts matières et basé sur l'évolution de la porosité d'une particule sphérique équivalente. Le modèle a montré une concordance raisonnable avec nos données expérimentales. La dernière partie de cette thèse présente une étude dans lequel on compare les analyses thermiques pour les constituants purs, un modèle de bois et un bois naturel afin d'établir les interactions possibles entre ces composants lors de la dégradation thermique du bois naturel. Les résultats ont montré que pour les mélanges cellulose-lignine et lignine-hémicellulose, le premier composé inhibe la dégradation du dernier tandis que, pour les mélanges cellulose-hémicellulose, cet effet se manifeste à l'inverse. Tous les modèles testés et les résultats enregistrés dans cette thèse représentent des instruments très utiles pour l'aide au dimensionnement des installations de pyrolyse à échelle laboratoire ainsi que pour des installations de gazéification à la vapeur d'eau à échelle pilote.

Résumé

La pyrolyse et la gazéification sont les deux procédés les plus prometteurs pour une valorization thermique des déchets organiques solides en réponse aux objectifs énergetiques environnementaux actuels et futurs. Si pour la pyrolyse, les déchets traités sont aussi synthétiques (plastiques, composites) que naturels (biomasse), pour la gazéification c'est la biomasse qui est la matière première la plus rencontrée. Les travaux expérimentaux de cette thèse ont été réalisés dans deux types d'installations : une installation à échelle laboratoire (analyseur thermique : TG, ATD, EGA) et une installation à échelle pilote (nommée four « Aubry »). Les traitements thermiques ont été effectués dans les conditions spécifiques pour la pyrolyse (atmosphère d'azote) et la gazéification (vapeurs d'eau). Les matériaux testés ont été le polychloroprène, les composés de la biomasse (hémicellulose, lignine, cellulose), seuls où en mélange, ainsi qu'un bois naturel (le bouleau) et son « modèle » (mélange en proportions équivalents de ses constituants). Deux modèles cinétiques pour la pyrolyse du polychloroprène ont été choisis de littérature et testés. La différence primordiale entre les deux modèles est leur dégré de complexité. Le premier est un modèle empirique simplifié, tandis que le deuxième, très détaillé, est un modèle radicalaire Le modèle cinétique utilisé pour modéliser le processus de pyrolyse de la cellulose, pris aussi de la littérature, a montré une concordance très bonne avec nos résultats expérimentaux. L'étude ote de la gazéification à la vapeur d'eau a nécessité des modifications de nos installations expérimentales, tout particulièrement à l'échelle pilote, pour assurer une atmosphère confinée en vapeur d'eau. Les expériences réalisées en conditions expérimentales spécifiques ont données des résultats excellents pour la composition finale du gaz de synthèse. La simulation, à l'échelle pilote, de la gazéification a été obtenue par adaptation d'un modèle existant, à la réalisation de nos conditions opératoires, prenant en compte les transferts matières et basé sur l'évolution de la porosité d'une particule sphérique équivalente. Le modèle a montré une concordance raisonnable avec nos données expérimentales. La dernière partie de cette thèse présente une étude dans lequel on compare les analyses thermiques pour les constituants purs, un modèle de bois et un bois naturel afin d'établir les interactions possibles entre ces composants lors de la dégradation thermique du bois naturel. Les résultats ont montré que pour les mélanges cellulose-lignine et lignine-hémicellulose, le premier composé inhibe la dégradation du dernier tandis que, pour les mélanges cellulose-hémicellulose, cet effet se manifeste à l'inverse. Tous les modèles testés et les résultats enregistrés dans cette thèse représentent des instruments très utiles pour l'aide au dimensionnement des installations de pyrolyse à échelle laboratoire ainsi que pour des installations de gazéification à la vapeur d'eau à échelle pilote.

Abstract

The pyrolysis and gasification are the most actual techniques used for valorization of organic wastes. If for pyrolysis the raw materials are both synthetic (plastics) and natural (biomass), in the case of gasification mainly the biomass is used. The experiments presented in this thesis were carried out in two type of plants: a laboratory scale plant (thermal analyses: TGA, DTA, EGA) and a pilot scale plant (so-called "Aubry" furnace). The thermal treatments implemented both the conditions of pyrolysis (nitrogen atmosphere) and gasification (water vapors). The materials tested in the experimental part were: polychloroprene, biomass constituents (hemicelluloses, lignin and cellulose), alones and in mixture, and a natural wood (the birch) with it's "model" (a mixture of it's components in different proportions). For the polychloroprene pyrolysis, two kinetic models chosen from the published literature were tested. The difference in the two models is given by their degree of complexity. The first one was a simplified empirical model. The second one was a free-radical model. For the cellulose pyrolysis was also tested a model proposed in the literature and the model showed a good accuracy in representing our experimental data. The study of gasification at pilot scale needed an appropriate modification of the experimental set-up to create a saturated atmosphere in water vapor inside the Aubry furnace. The experimental work concerning the gasification followed a specific protocol and gave excellent results for the syngas composition. A gasification mathematical model for pilot scale was proposed and tested. This model, based on the evolution of equivalent spherical particles porosity, take supplementary into account the mass transfer. The results given by the last model were in reasonable agreement with our experimental results. The last part of this thesis presents a comparative study of the thermal analyses of pure biomass components, of a wood model and also of a natural wood. The goal is to identify the interactions that could take place between these compounds during the thermal degradation of the natural wood. Our results showed that for the mixtures cellulose-lignin and lignin-hemicelluloses the first compound inhibits the second one. For the mixtures cellulose-hemicelluloses this effect is inverse. All the kinetic models tested in this thesis are useful tools for dimensioning laboratory scale pyrolysis plants and pilot scale set-up for water vapors gasification.