

Photo Villeneuve.

C.T.F.T. Division Chimie-Energie — Le four électrique et le gazomètre utilisés pour la carbonisation.

TECHNIQUES ANALYTIQUES APPLICABLES AUX LIQUIDES ET GAZ DE PYROLYSE DE LA BIOMASSE TROPICALE

par

Anne-Marie VERGNET et Francis VILLENEUVE
Division Chimie-Energie — Centre Technique Forestier Tropical.

SUMMARY

ANALYTICAL TECHNIQUES APPLICABLE TO LIQUIDS AND GASES RESULTING FROM THE PYROLYSIS OF THE TROPICAL BIOMASS

In order to be able to valorize the by-products of pyrolysis of the tropical biomass in chemical or energy-producing processes, it is essential to know the constituents of the gaseous fraction and the liquid fraction.

To this end, an analytical method has been developed which makes it possible to study this fraction. This analysis is based on a separation by chromatography in the gaseous phase, the parameters of which are described in this article. These techniques may be

used to study the carbonization of vegetation and the behaviour of various vegetable raw materials under the same conditions of carbonization.

RESUMEN

TECNICAS ANALITICAS APPLICABLES A LOS LIQUIDOS Y CASES DE PIROLISIS DE LA BIOMASA TROPICAL

Para poder valorizar los subproductos de pirólisis de la biomasa tropical, por aplicación de métodos químicos o energéticos, es de primordial importancia conocer los componentes de la fracción gaseosa y de la fracción líquida.

Se ha perfeccionado con tal objeto un método analítico que permite estudiar dicha fracción. Este análisis se funda en una separación por cromatografía en fase de gas, cuyos parámetros se describen en este artículo. Estas técnicas se pueden emplear para estudiar :

- la carbonización de un material vegetal,
- el comportamiento de diversas materias primas vegetales, en las mismas condiciones de carbonización.

INTRODUCTION

Le Centre Technique Forestier Tropical s'intéresse depuis de nombreuses années à la fabrication de charbon de bois car cette denrée constitue, avec le bois de feu, une des sources énergétiques de base des pays en développement (jusqu'à 90 % de l'énergie totale consommée dans certains pays).

Actuellement, le bois de feu est surtout utilisé par les ménagères vivant en milieu rural dans les zones boisées, tandis que le charbon de bois est le combustible des villes et des pays de régions sèches. Dans ce dernier cas, le charbon de bois, produit dans les pays de forêts, peut être transporté sur de longues distances.

Dans les pays en développement et principalement en Afrique, la majeure partie de la fabrication charbonnière reste le domaine des petits artisans. La technique employée est rudimentaire : fosse ou meule, et les rendements en charbon peu élevés. De plus, les sous-produits de carbonisation sont perdus dans la plupart des cas. Quelques essais de meules améliorées (meules casamançaises par ex.) ou de fours métalliques (four cornue béninois) ont cependant montré qu'il était possible de récupérer partiellement ces sous-produits (gaz et/ou pyroligneux).

Toutefois, l'augmentation de la population en général et de la population urbaine en particulier entraînant une demande en charbon de bois de plus en plus soutenue, la création et la mise en route d'unités de production de charbon, plus importantes et plus modernes, dans lesquelles les sous-produits pourraient être récupérés, devient envisageable.

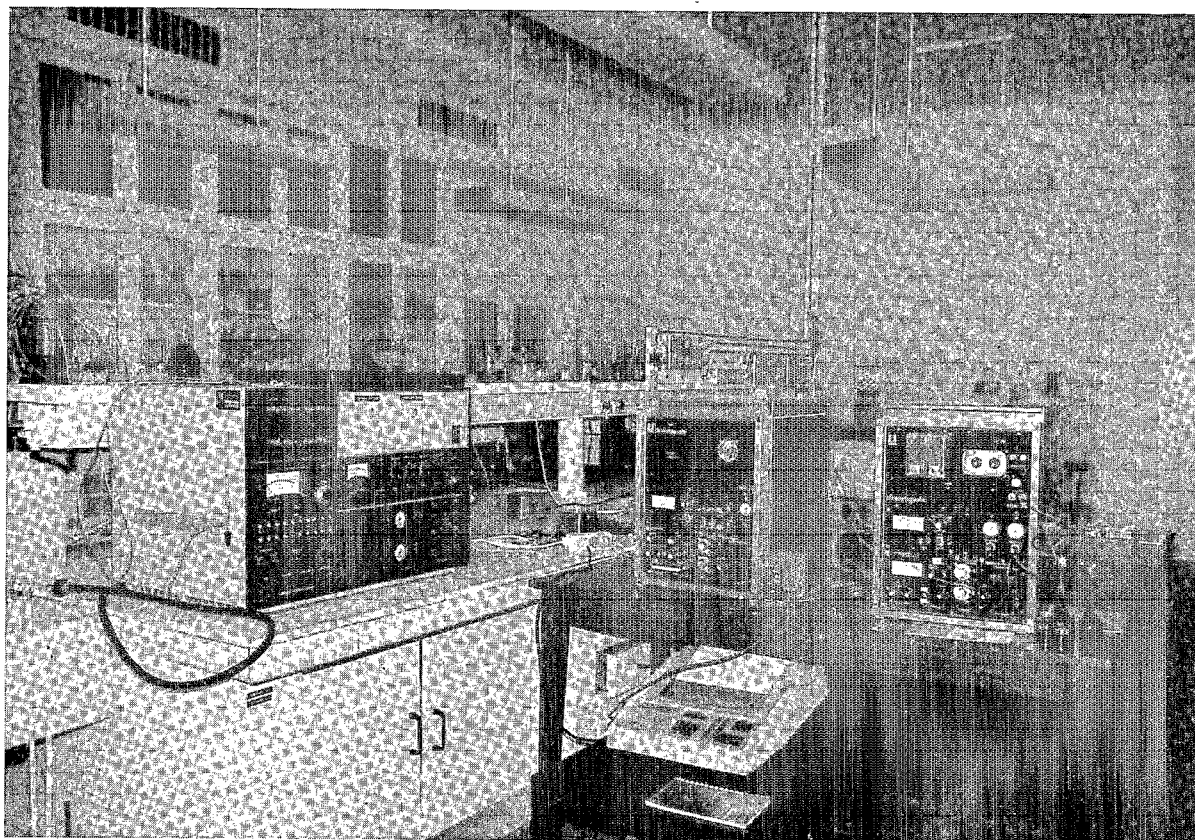
Il faut également rappeler qu'à côté de l'usage traditionnel il existe d'autres emplois pour le charbon de bois, l'un des plus intéressants étant l'utilisation comme réducteur en sidérurgie et métallurgie. Dans ce type d'industrie, les tonnages mis en œuvre sont évidemment élevés et l'implantation d'une unité industrielle de carbonisation serait alors nécessaire.

Dans le cas de pyrolyse industrielle, l'amélioration des bilans énergétiques et économiques des processus passe par l'emploi des produits de distillation qui peuvent être soit recyclés dans le système, soit isolés et valorisés séparément comme source de chaleur ou de produits chimiques, comme produits de préservation, etc... Rappelons que la pyrolyse, conduite dans des conditions de laboratoire ou dans des cornues industrielles modernes, donne en masse environ :

- 30 % de charbon,
- 50 % de pyroligneux,
- 20 % de gaz.

La connaissance de la composition qualitative et quantitative des pyroligneux et des gaz apparaît donc comme nécessaire. C'est ce qui nous a conduits à mettre au point une méthode d'analyse et à définir un mode opératoire pour l'étude du pyroligneux et des gaz. Le résultat de ce travail fait l'objet de l'article suivant qui sera présenté en deux parties :

- Analyse des gaz de pyrolyse.
- Analyse des jus de pyrolyse.



C.T.F.T. Les chromatographes en phase gazeuse.

Photo Villeneuve.

ANALYSE DES GAZ DE PYROLYSE

DIFFÉRENTS PROCÉDÉS D'ANALYSE

Les gaz de carbonisation du matériel végétal sont composés de gaz dits permanents : H_2 , O_2 , N_2 , CO , CO_2 ainsi que d'hydrocarbures légers. Plusieurs méthodes peuvent être employées pour le dosage de ceux-ci : les méthodes classiques utilisant les appareils d'Orsat, les burettes de Bunte, de Hempel ou de Winkler, assez polyvalentes mais d'une précision limitée, sont toujours en vigueur ; ceci est dû en grande partie à leur mobilité qui permet des contrôles volants. Les méthodes chromatographiques plus récentes prennent toutefois une place prépondérante en raison de leur rapidité et de la précision obtenue par chromatographie en phase gazeuse d'autant que des chromatographes portables apparaissent actuellement. C'est la méthode qui a été retenue.

Généralement le mélange est analysé à l'aide de deux colonnes. Pour la séparation des constituants principaux de l'air, de l'oxyde de carbone et du méthane, la

chromatographie gaz-solide est obligatoire ; on emploie couramment des tamis moléculaires de zéolites présentant l'avantage de pouvoir opérer au voisinage de la température ambiante. La principale difficulté provient alors du caractère alcalin de la zéolite utilisée ce qui contrarie l'élution du CO_2 à cette température.

Pour cette raison, l'emploi d'une seconde colonne s'avère nécessaire. Cette colonne est remplie d'un polymère poreux, ne séparant pas les constituants de l'air du CO mais convenant à l'analyse du CH_4 , CO_2 , C_2H_4 , C_2H_6 (4), (11), (12), (20).

A côté des méthodes entièrement chromatographiques, certaines analyses font appel au « couplage » appareil d'Orsat-chromatographe (13) ou bien encore spectromètre infra-rouge-chromatographe (17), (15). Si certaines publications font mention d'analyses avec une seule colonne (3), le problème du dosage de l'hydrogène reste malgré tout posé (11), (16). Le détecteur catharo-

métrique est peu sensible à l'hydrogène si on utilise l'hélium comme gaz vecteur. De plus ce détecteur répond d'une façon inhabituelle au mélange hydrogène-hélium.

Une autre possibilité serait de faire appel à trois chromatographes, permettant de doser les différents gaz dans les conditions optimales (5), (6) ; mais l'appareillage, plus complexe, s'avère aussi beaucoup plus lourd.

TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

Matériel de carbonisation

Nos essais sont effectués dans un four électrique Hermann-Moritz dont les caractéristiques et le schéma de montage sont donnés à la figure 1.

Différentes températures de carbonisation peuvent être retenues, par exemple : 380 °C, 500 °C, 660 °C et 800 °C,

Le traitement appliqué est le suivant :

- montée de 20° à 110 °C : 3 h,
- palier de séchage à 110 °C : 18 h,

— montée de 110 °C à la température de carbonisation : de 4 h à 8 h selon les températures atteintes 380 à 800°,

— palier de cuisson : 5 h.

Les gaz non condensables formés au cours de la pyrolyse sont récupérés en totalité dans un gazomètre Zodiac réf. 503 152E de 1 m³ avec double paroi.

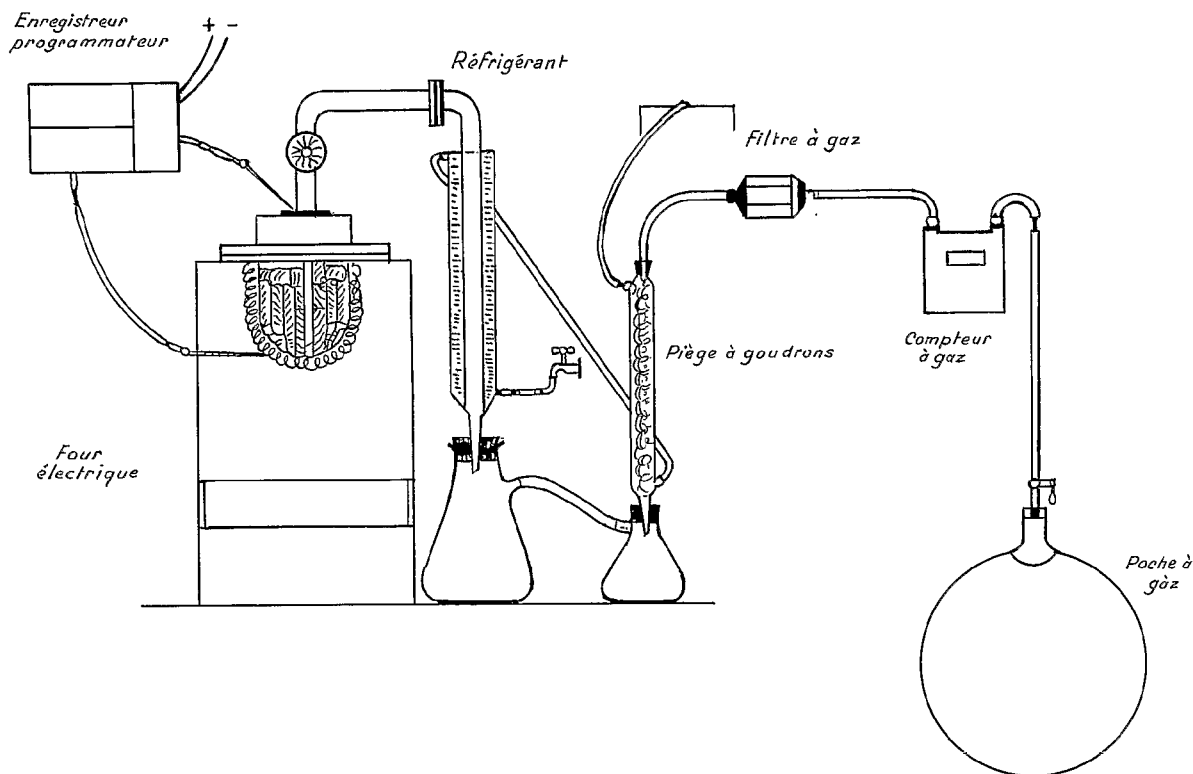
Le pyroligneux condensé par passage dans un réfrigérant à eau est recueilli dans un flacon de verre de 3 l.

Appareillage utilisé pour l'analyse

L'appareil utilisé est un chromatographe phase gazeuse Girdel série 30 à détection catharométrique

(mesure de la variation de conductibilité thermique). Le gaz vecteur employé est de l'hélium U.

FIG. 1. — Appareil de carbonisation utilisé au laboratoire.



L'enregistrement et l'intégration du signal analytique sont réalisés grâce à un enregistreur intégrateur Enica 10.

Les paramètres de l'analyse sont les suivants :

ÉCHANTILLON :

produit : gaz de carbonisation
 volume injecté : 0,3 ml
 type d'injection : vanne à gaz 6 voies

COLONNES :

	1 ^{re} colonne	2 ^e colonne
Longueur :	2 m	2 m
Diamètre intérieur :	1/8 pouce	1/8 pouce
Nature du tube :	Acier inoxydable	Acier inoxydable

Remplissage : Tamis Porapak Q
 moléculaire 5 A 80/100 mesh

Montage des colonnes : en parallèle

DÉTECTEUR catharométrique
 intensité dans les filaments : 220 mA

CONDITIONS OPÉRATOIRES :

Températures : injecteur : 50 °C
 four : 30 °C
 détecteur : 100 °C

Gaz vecteur : hélium U

	Colonne n° 1	Colonne n° 2
pression :	1 bar	1 bar
débit :	24 ml/min	20 ml/min

Méthode de dosage

En raison de l'état gazeux de l'échantillon, le dosage par étalonnage externe s'impose : on compare le mélange à analyser avec un mélange de référence de concentration connue. Le mélange étalon contient les solutés à des concentrations proches de celles attendues dans l'échantillon.

Cette méthode présente l'avantage de minimiser l'incidence sur les résultats d'un accident de prélèvement (entrée d'air).

Le volume injecté est constant de façon à limiter les incertitudes liées à sa mesure.

Le résultat est calculé d'après la relation :

$$x_i = x_e \cdot \frac{Ax}{Ae}$$

Ae : aire du constituant i sur le chromatogramme du mélange **étalon**

Ax : aire du constituant i sur le chromatogramme du mélange **échantillon**

xe : pourcentage du composé i dans les mélanges **étalons**

xi : pourcentage du composé i dans le mélange à **analyser**

RÉSULTATS

Paramètres

Ces paramètres, appliqués à un mélange gazeux de référence, permettent de définir les équations donnant la réponse du détecteur en fonction du volume de mélange injecté dans la gamme de 0,15 à 0,90 ml (tableau 1).

Le coefficient de corrélation linéaire est calculé selon la méthode des moindres carrés. Trois analyses sont effectuées à cinq concentrations différentes.

Les unités d'intégration sont arbitraires comme c'est toujours le cas avec les calculateurs-intégrateurs.

Ce tableau amène plusieurs remarques. Tout d'abord les coefficients de corrélation linéaire montrent qu'il y a une excellente corrélation entre ces valeurs. D'autre part, les points expérimentaux sont bien alignés sur la droite. Ceci signifie que, dans la gamme de volume considérée, le choix de l'étalonnage externe est parfaitement justifié puisqu'aucune dispersion des points n'est constatée. Comme le facteur constant est très petit face à la pente, nous pouvons estimer que la droite passe par l'origine.

TABLEAU 1

ÉQUATION DE LA DROITE —
 RÉPONSE DU DÉTECTEUR
 EN FONCTION DU VOLUME INJECTÉ

Composés	Equation de la régression linéaire	Coefficient de corrélation linéaire
O ₂	$y \times 10^{-3} = 6\ 059 x + 4,4$	0,998 7
N ₂	$y \times 10^{-3} = 6\ 784 x + 23$	0,998 6
CO	$y \times 10^{-3} = 7\ 344 x + 117$	0,997 8
CO ₂	$y \times 10^{-3} = 12\ 512 x + 11$	0,997 0
CH ₄	$y \times 10^{-3} = 5\ 737 x + 34$	0,998 4
C ₂ H ₄	$y \times 10^{-3} = 12\ 351 x + 2$	0,997 1
C ₂ H ₆	$y \times 10^{-3} = 17\ 069 x + 6$	0,975 9

En ce qui concerne le problème posé par le dosage de l'hydrogène, nous avons tenté de le résoudre de la façon suivante :

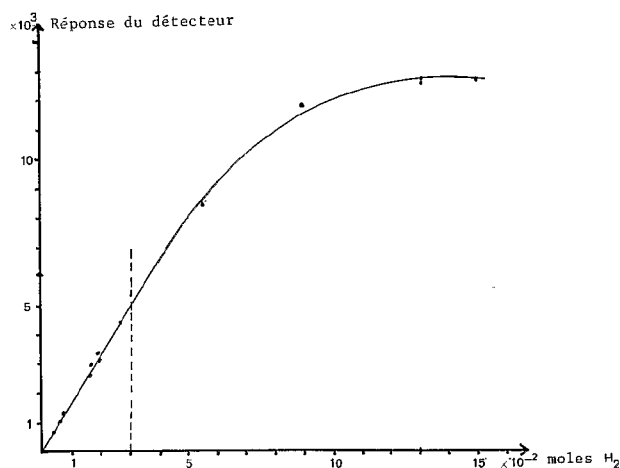


FIG. 2. — Réponse du détecteur en fonction du nombre de moles d'hydrogène injectées.

1) de 0 à 0,03 mole d'hydrogène (soit 10 % en volume) la réponse du détecteur est sensiblement proportionnelle à la quantité de soluté comme nous le montre l'équation de la droite établie entre ces valeurs pour trois mesures à sept concentrations différentes :

$$y \cdot 10^{-3} = 164x + 0,15 \quad r = 0,9970$$

Les carbonisations ne dépassant pas 500 °C produisent généralement une quantité d'hydrogène correspondant au domaine de linéarité ainsi défini (12, 16).

2) Au-delà de cette valeur limite nous avons établi expérimentalement une abaque spécifique à notre analyse (fig. 2) et pour ces raisons les valeurs que nous indiquons pour l'hydrogène produit par des carbonisations supérieures à 500 °C n'ont pas la même précision que toutes les autres valeurs.

L'allure générale des chromatogrammes que nous avons obtenus est donnée par la figure 3.

Les pics sont bien résolus et leur quantification ne pose pas de problèmes particuliers.

Exploitation

Ainsi défini, le dosage des composés d'un mélange gazeux peut être appliqué :

- 1) aux gaz de pyrolyse de divers matériels végétaux,
- 2) à l'étude proprement dite de la carbonisation d'un végétal donné.

Pour illustrer ces possibilités, le tableau 2 regroupe quelques résultats que nous avons obtenus lors de l'étude de la carbonisation à 500 °C des différents bois ou résidus tropicaux.

Ces résultats sont exprimés en moles pour 100 g de bois (ou de matière première) initial anhydre.

Sur ces exemples nous pouvons constater que la composition des gaz de pyrolyse est sensiblement la même

pour les différents bois y compris le cocotier ; par contre on ne peut leur comparer les gaz de carbonisation de résidus comme le marc de café ou la bourre de noix de coco qui donnent des résultats nettement différents.

D'autre part, les gaz oxygénés sont proportionnellement majoritaires dans tous les cas, ce qui est logique à 500 °C. Il faut enfin remarquer que seul le marc de café conduit à une production notable d'oxygène au cours de la carbonisation. Dans tous les autres cas, la proportion d'oxygène mesurée correspondait, par rapport à celle de l'azote, à la composition moyenne de l'air.

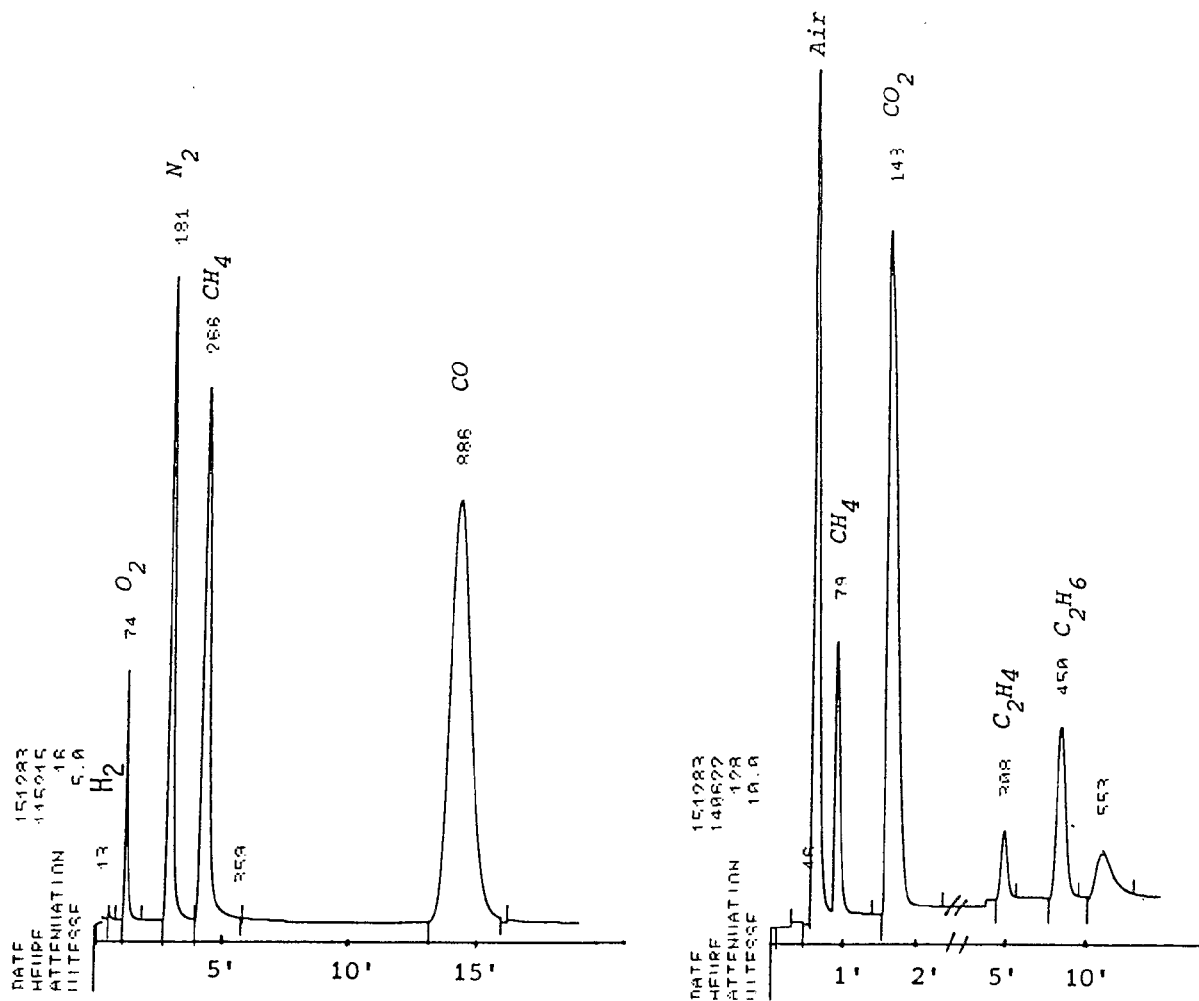
Ce type d'étude en fonction du végétal apporte de

TABLEAU 2

ÉTUDE DE LA CARBONISATION À 500 °C DE DIFFÉRENTES MATIÈRES PREMIÈRES

Matière première (cf. annexe)	H ₂	O ₂	CO	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆
Courbaril	0,07	0,006	0,20	0,19	0,15	0,002	0,008
Grignon franc	0,05	—	0,19	0,19	0,11	0,003	0,005
Wapa	0,05	traces	0,19	0,23	0,11	0,002	0,006
Balata rouge	0,07	0,003	0,19	0,25	0,13	0,002	0,007
<i>Acacia auriculiformis</i>	0,08	—	0,21	0,29	0,14	0,003	0,008
<i>Eucalyptus urophylla</i>	0,08	—	0,21	0,25	0,12	0,002	0,005
Coques noix de coco	0,08	—	0,17	0,26	0,12	0,002	0,006
Cocotier*	0,09	—	0,16	0,30	0,11	0,003	0,009
Bourres noix de coco	0,03	—	0,04	0,14	0,04	traces	0,004
Marc de café	0,04	0,05	0,11	0,27	0,08	0,006	0,020

* : Moyenne sur des essais faits à différentes hauteurs dans le stipe.



Analyse sur tamis moléculaire

Analyse sur Porapak Q

FIG. 3. — Chromatogramme d'un mélange de gaz de pyrolyse.

TABLEAU 3

ÉVOLUTION DES GAZ PRODUITS AU COURS DE LA CARBONISATION DU COURBARIL

Température de carbonisation	H ₂	O ₂	CO	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆
380 °C	0,02	—	0,16	0,25	0,08	0,003	0,008
500 °C	0,07	0,006	0,20	0,19	0,15	0,002	0,008
660 °C	0,15	0,003	0,21	0,26	0,19	0,003	0,009

nombreux renseignements mais la bibliographie rapporte surtout les résultats obtenus lors de différentes carbonisations réalisées sur un végétal donné (1, 7, 8).

Nous fournissons au tableau 3 et à la figure 4 un

exemple de nos résultats exprimés en moles pour 100 g de bois initial anhydre pour différentes températures de pyrolyse.

La production d'hydrogène augmente avec la tempé-

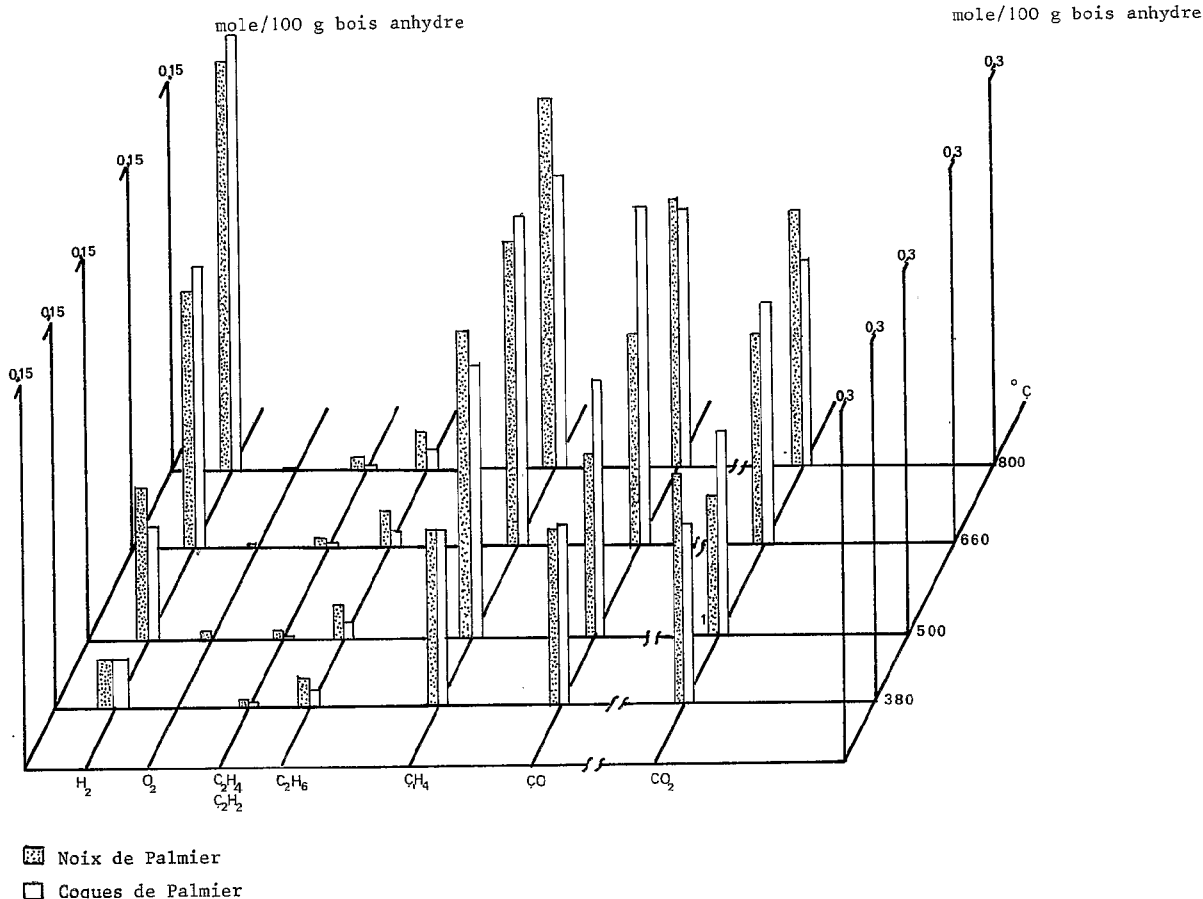


FIG. 4. — Evolution des gaz produits à différentes températures au cours de la carbonisation de coques et de noix de Palmier à huile.

rature de carbonisation alors que l'éthane et l'éthylène n'évoluent pas.

La variation de la production de méthane et des gaz oxygénés est plus complexe ; en effet la matière pre-

mière influence cette production. Elle augmente jusqu'à 660 °C dans tous les cas mais alors qu'elle continue de croître pour les noix de palmier, elle diminue pour les coques.

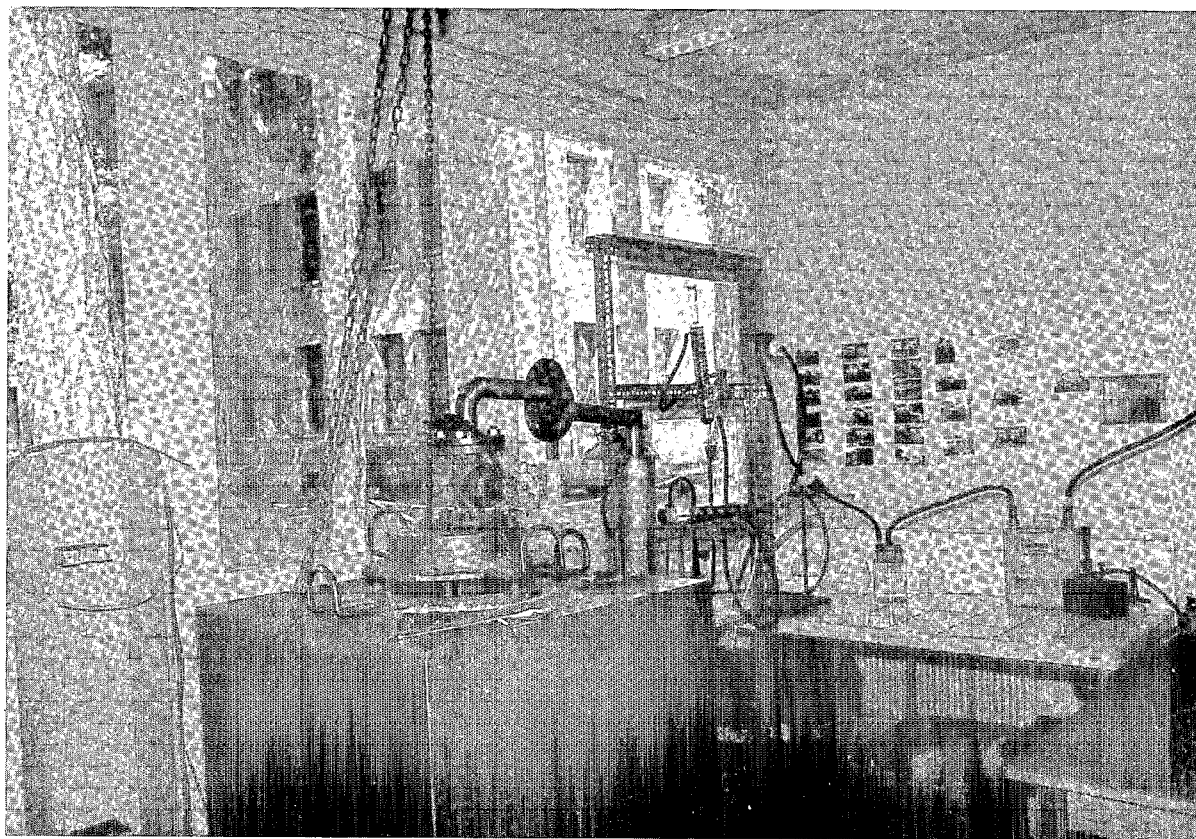
CONCLUSION

Ces quelques exemples montrent que l'analyse des gaz mise au point est rapide, fiable et reproductible. Les résultats ainsi obtenus permettent de mieux définir, malgré les petites imperfections de l'appareillage de carbonisation, le bilan de la transformation du végétal. Nous sommes ainsi en mesure d'apprécier par le calcul la valeur énergétique du gaz de pyrolyse. De même nous pouvons éventuellement définir les essences sus-

ceptibles de fournir un gaz de synthèse intéressant.

Ce type d'analyse s'intègre dans un ensemble de mesures ayant pour but de mieux valoriser les ressources de la biomasse. En particulier la connaissance de la phase liquide résultant de la pyrolyse s'avère absolument complémentaire.

La mise au point de l'analyse de ce sous-produit fera l'objet de la deuxième partie de cet article.



Détail du four de pyrolyse.

Photo Villeneuve.

ANALYSE DES JUS DE PYROLYSE

GÉNÉRALITÉS

Le « jus pyroligneux » est un mélange complexe, liquide à température ordinaire, ne présentant pas une grande stabilité dans le temps. Généralement il est constitué de deux phases : une phase aqueuse et une phase organique. Chacune de ces deux phases se sature en l'autre, aboutissant ainsi à un mélange liquide hétérogène.

Ce jus pyroligneux est la matière première la plus anciennement connue de la chimie artisanale. C'est une des raisons qui ont conduit très tôt divers chercheurs à s'intéresser en détail à la composition de ce « liquide ». Les études les plus récentes font apparaître encore mieux la complexité de ce sous-produit. En effet, différents auteurs travaillant sur les bois tempérés ont montré que la composition du pyroligneux variait avec la matière première et le mode de carbonisation (2, 13).

Les produits décrits dans la littérature appartiennent aux espèces chimiques suivantes :

- alcools,
- cétones,
- aldéhydes,
- acides carboxyliques,
- composés aromatiques,
- composés hétérocycliques.

SHAFIZADEH (18, 19), GALCERAN et BEK (9), BEAUMONT (1, 2) décrivent en détail la composition de différents pyroligneux obtenus dans des conditions particulières.

Le but de ces études était de mieux connaître les produits initiaux de la pyrolyse. Pour cela les techniques de carbonisation ont été adaptées aux conditions du labo-

ratoire afin de limiter le temps de séjour de ces produits dans le réacteur.

Les produits identifiés peuvent présenter un intérêt économique en raison de leur importance relative ou au contraire de leur rareté. Ainsi est-il possible de tirer du jus pyroligneux de l'acide acétique et du méthanol (longtemps appelé alcool de bois) en quantité non négligeable. de même l'acide formique présent dans les jus pyroligneux peut présenter un intérêt certain. Ces produits sont, en pratique, extraits par distillation directe du jus, mais de plus en plus, cette filière est abandonnée au profit des produits de synthèse en raison du coût énergétique de la distillation (14) et de la rentabilité économique assez marginale dans les pays développés.

Par ailleurs, de nombreux projets ont vu le jour ces dernières années ayant pour but d'utiliser le méthanol et l'éthanol récupérés comme additif de carburant mais les techniques préconisées ne sont pas la voie pyrolitique mais la gazéification ou l'hydrolyse.

A l'heure actuelle l'une des voies de valorisation les plus rentables est celle qui fait intervenir la récupération de produits rares. Ainsi les usines LAMBIOTTE récupèrent-elles la créosote du bois, des huiles dont quelques-unes sont d'usage vétérinaire et surtout des additifs alimentaires (14) :

— le diacétyl qui confère aux margarines le goût de beurre,

— l'acétyl propionyle qui a les mêmes propriétés que le précédent,

— la méthyl-cyclopentenolone au goût de réglisse et de caramel,

— l'oxy-méthylpyrone au goût de fraises des bois.

Schématiquement nous pouvons résumer l'utilisation du jus pyroligneux comme présentée fig. 6 (10).

Les méthodes d'analyse utilisées font largement appel à la chromatographie en phase gazeuse couplée, dans le cas des tentatives d'identification, à la spectrométrie de masse.

Dans tous les cas il s'est avéré indispensable de procéder à un fractionnement préliminaire et quelquefois même à une dérivatisation chimique de l'une des sous-fractions ainsi obtenues. A titre d'illustration la figure 5 regroupe les composés décrits par BEAUMONT (1). Cet auteur a étudié la carbonisation du hêtre avec un balayage à l'azote de la masse carbonisée.

FIG. 5. — Composés du pyroligneux décrits par BEAUMONT.

Aldéhydes : acétaldéhyde, propionaldéhyde, isovaléraldéhyde, crotonaldéhyde.

Alcools : méthanol, éthanol, butanol.

Cétones : acétone, méthyl-éthyl cétone, méthyl-propyl cétone.

Cétones cycliques : cyclopentanone, cyclopentenone, méthyl-cyclopentanone, méthyl-cyclopentenolone.

Dicétones : 2,3 butanedione, 2,3 pentanedione.

Composés à plusieurs fonctions oxygénées : acétol, 2 oxo-butanol 1, 3 oxo-butanol 1, propionyl-carbinol, 2 hydroxy-propanone, méthyl-acétyl-carbinol.

Divers : oxy-méthyl pyrone, butyrolactone, valérolactone.

Acides : acétique, propionique, isobutyrique, butyrique, isovalérique, 4 oxo-pentanoïc, crotonique, 4 hydroxy-pentanoïc.

Dérivés du furanne : furanne, 2-furaldéhyde (furfural), acétyl furanne, furoate de méthyl, alcool furfurylique.

Esters : acétate de méthyl, propionate de méthyl, acétate d'acétol, acétate de 2 oxo-butanol, acétate de 3 oxo-butanol, acétate de méthyl-acétyl-carbinol.

Hydrocarbures : benzène, toluène, éthyl-benzène, naphthalène.

Phénols : phénol, o-m-p-crésol, xylénol.

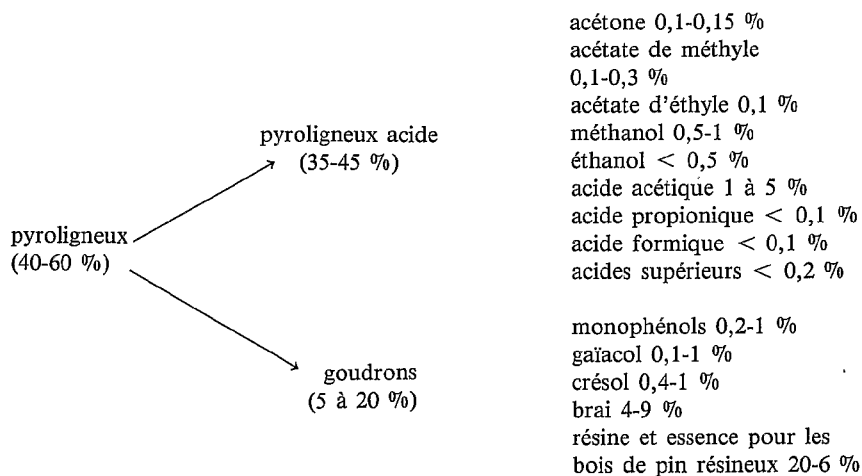
Gaïacols : gaïacol + dérivés para-substitués : méthyl, éthyl, propyl, vinyl, propène.

2,6 diméthoxyphénols : 2,6-diméthoxyphénol, + dérivés para-substitués : méthyl, éthyl, propyl, butyl, vinyl-, propène.

Pyrogallol mono-méthyl éther : pyrogallol- mono- méthyl éther + dérivés para substitués : méthyl, éthyl, propyl, propène.

Divers : acétovanillone ; syringaldéhyde, 3,5-diméthoxy-4-hydroxyacétophénone, pyrocatechol, 2,3-diméthoxyphénol.

FIG. 6. — Tableau récapitulatif des principaux constituants pouvant être extraits des jus pyroligneux (valeur en % du bois sec).



Il ne faut pas oublier qu'à côté de l'emploi chimique du jus pyroligneux subsiste un emploi moins sophistiqué :

- en énergie au stade artisanal par combustion directe des goudrons décantés (9) ;
- en énergie au stade industriel, les goudrons étant réinjectés dans le circuit de pyrolyse ;
- en préservation des bois par badigeonnage des pièces à protéger avec un mélange goudron-huile de vidange ; l'étude de l'efficacité réelle d'un tel système est en cours.

Dans ce contexte nous avons développé une recherche selon deux axes :

— Etude de l'emploi des créosotes présentes dans le jus de pyroligneux comme agent de préservation des bois (poutres, traverses de chemin de fer, poteaux électriques et téléphoniques, etc...) et pour cela caractérisation des jus pyroligneux obtenus à partir de la carbonisation de différents bois tropicaux ou sous-produits agricoles afin de définir les essences produisant des phénols en quantité intéressante.

— D'autre part, étude complète des jus pyroligneux pour être en mesure d'assurer le suivi d'unités industrielles de production de charbon de bois susceptibles d'être installées, en particulier dans les pays en développement. Dans ce cas, la mise en place d'unités annexes

de production de produits chimiques assurant ainsi une plus-value au matériau bois devrait être également étudiée d'un point de vue économique en comparaison d'une utilisation uniquement énergétique. Les sous-produits de carbonisation peuvent, en effet, couvrir par combustion une partie de la demande énergétique de l'unité principale et assurer le séchage du bois.

Le choix de ces deux axes impose de mieux connaître la composition du jus pyroligneux en fonction des diverses essences tropicales traitées.

On rappelle que le traitement de pyrolyse appliqué au laboratoire du C.T.F.T. est une technique simple, sans balayage gazeux, afin de rester dans des conditions opératoires proches de celles des carbonisations en vraie grandeur (voir fig. 1, chapitre I). Ce n'est pas le cas des travaux qu'ont effectués d'autres chercheurs. En particulier, dans notre cas, les vapeurs de pyrolyse sont recuites pour une grande part.

La première étape de nos recherches a consisté à mettre au point une technique de fractionnement du jus pyroligneux afin de pouvoir caractériser plus aisément les constituants d'une famille chimique donnée.

Dans un premier temps nous avons étudié la séparation des phases organique et aqueuse puis nous nous sommes intéressés aux produits légers et aux composés neutres.

SÉPARATION DES PHASES

Méthode

Après avoir déterminé la masse volumique sur le volume total du pyroligneux, les deux phases sont séparées par centrifugation

— 8.000 g pendant 25 min.

Le volume et le poids de la phase aqueuse sont mesurés. Par comparaison avec les résultats obtenus pour le jus pyroligneux total, nous pouvons calculer le pour-

centage massique du goudron par rapport au bois initial ainsi que la masse volumique de ce goudron.

Dans la pratique, quelques jus pyroligneux peuvent présenter des difficultés de fractionnement, en particulier en raison de la viscosité très élevée de certains goudrons qui adhèrent alors aux parois des récipients.

Résultats

Nous avons comparé les résultats ainsi obtenus pour le jus pyroligneux et le goudron de Wacapou (cf.

annexe) et de Noix de Palmier à huile carbonisés à différentes températures.

TABLEAU 4
MASSES VOLUMIQUES DU JUS PYROLIGNEUX ET DU GOUDRON
DE DEUX MATIÈRES PREMIÈRES TROPICALES

Wacapou

Température carbonisation	g de pyroligneux pour 100 g de bois sec	(g/ml)	g de goudron pour 100 g de bois sec	(g/ml)
380 °C	42,3	1,03	11,9	1,07
500 °C	45,2	1,03	11,5	1,04
660 °C	44,1	1,03	13,4	1,05
800 °C	46,0	1,03	12,7	1,05

Noix de Palmier à huile

Température carbonisation	g de pyroligneux pour 100 g de noix sèche	(g/ml)	g de goudron pour 100 g de noix sèche	(g/ml)
380 °C	50,0	0,97	27,2	0,95
500 °C	50,6	0,96	27,5	0,91
660 °C	52,3	0,97	27,9	0,92
800 °C	50,7	0,97	26,7	0,92

Nous pouvons constater que si les masses volumiques sont indépendantes de la température de carbonisation, les pourcentages massiques du jus pyroligneux total et du goudron croissent pour des températures allant jusqu'à 660 °C et cela aussi bien pour un bois tropical que pour le fruit du Palmier à huile. A 800 °C ces pourcentages sont plus faibles dans le cas des goudrons de Wacapou et du jus pyroligneux total et du goudron de Noix de Palmier à huile. Ceci semble indiquer qu'à 800 °C les produits de carbonisation sont repris dans diverses réactions de dégradation avant de s'échapper du four.

De la même façon nous pouvons comparer, pour un protocole de carbonisation donné, les comportements de divers bois ou résidus agricoles (tableau 5).

La masse volumique des jus de pyrolyse et des goudrons obtenus à partir de ces bois est sensiblement constante et proche de 1. Seul *Acacia auriculiformis* se distingue par des valeurs quelque peu plus faibles.

Un plus grand nombre d'essais est nécessaire avant de pouvoir généraliser ces résultats.

TABLEAU 5

POURCENTAGES MASSIQUES ET MASSES VOLUMIQUES DES JUS PYROLIGNEUX ET DU GOUDRON DE QUELQUES ESSENCES TROPICALES (CARBONISATION À 500 °C)

Essence (cf. annexe)	g de jus pyroligneux pour 100 g de bois sec	(g/ml)	g de goudron pour 100 g de bois sec	(g/ml)
Goupi	43,5	1,04	10,6	1,07
Gonfolo	46,2	1,05	11,2	1,12
Wacapou	45,2	1,03	11,5	1,04
Manil	45,3	1,04	9,0	1,08
Courbaril	38,2	1,02	12,3	1,07
Angélique	42,4	1,02	9,5	1,01
Amarante	40,0	1,03	6,7	1,07
St-Martin	42,4	1,03	9,6	1,07
Grignon franc	40,2	1,02	7,8	0,99
Cocotier	47,1	1,02	8,4	1,11
Wapa	42,5	1,03	11,9	1,05
Balata	42,8	1,03	10,3	1,07
<i>Acacia auriculiformis</i>	36,0	0,97	5,9	0,66
<i>Eucalyptus urophylla</i>	42,3	1,04	7,9	1,16

DOSAGE DES COMPOSÉS LÉGERS

Méthode

Les composés les plus volatils (méthanol - acétone - acétate de méthyle - acide acétique - méthyl éthyl cétone - acétate d'éthyle) sont analysés par CPG. Divers problèmes lors de l'homogénéisation du mélange nous ont amenés à abandonner les dosages sur le jus pyroligneux complet (phase aqueuse + goudrons) au profit d'une

analyse des deux phases séparées. La phase aqueuse est analysée directement, alors que le goudron est dilué dans le dioxanne.

L'analyse des deux phases se fait sur le chromatographe Girdel série 30 déjà utilisé pour l'analyse des gaz. Les paramètres de l'analyse sont les suivants :

Conditions opératoires

ECHANTILLON ANALYSÉ

Produit :	phase aqueuse	goudron
Solvant	sans	environ 40 % dans dioxanne
Volume injecté	1,5 µl	1,5 µl
Type d'injection	seringues	seringues

COLONNES

	2 colonnes identiques	
Longueur	1,20 m	
Diamètre intérieur	1/8 pouce	
Nature du tube	acier inoxydable	
Remplissage	porapak Q 100/120 mesh	
Montage	en parallèle	

DÉTECTEUR

	Catharométrique
Intensité dans les filaments	200 mA

TEMPÉRATURE

Injecteur :	200 °C
Four :	70 °C à 160 °C programmation linéaire 3 °C/min
Détecteur :	200 °C

GAZ PORTEUR : helium U

Pression	1 bar	1 bar
Débit	20 ml/min	20 ml/min

La méthode de dosage retenue est celle de l'étalonnage interne (20). Les aires de chaque pic sont comparées à celle d'une substance de référence introduite en concentration connue dans le mélange. L'étalon choisi doit produire un pic qui n'interfère pas avec ceux des solutés à doser, tout en ayant un temps de rétention proche. Dans notre cas, nous avons retenu l'acétonitrile (CH₃CN). Différentes solutions de référence sont alors préparées à partir des solutés i et de l'étalon E, tous de masses connues. Ces solutions sont chromatographiées et les aires A_i et A_E des pics obtenus sont mesurées. On porte sur un graphe le rapport m_i/m_E en fonction du rapport A_i/A_E (fig. 7).

Le coefficient de proportionnalité K est évalué sur ce graphe après lissage mathématique (12). Ce coefficient

est ensuite utilisé pour le calcul de la concentration du soluté dans l'échantillon à étudier.

De la relation $\frac{m_i}{m_E} = K \cdot \frac{A_i}{A_E}$ nous pouvons déduire la

teneur en soluté i :

$$i = \frac{m_E}{m} \cdot K \cdot \frac{A_i}{A_E} \cdot 100$$

où m est la masse totale de l'échantillon prélevé.

Ces paramètres appliqués aux solutions d'étalonnage permettent de définir les équations des droites de réponse de l'appareillage pour chacun des constituants (tableau 6).

TABLEAU 6

ÉQUATION DES DROITES DE RÉPONSE DE L'APPAREILLAGE

Composé	Equation pour 8 analyses	Coefficient de corrélation linéaire
Méthanol	y = 1,047 9 x + 0,009 3	1,000 0
Ethanol	y = 1,091 4 x - 0,005 2	0,997 9
Acétone	y = 1,140 4 x + 0,002 8	1,999 9
Acétate de méthyle	y = 1,367 1 x + 0,009 1	0,999 9
Acide acétique	y = 1,850 6 x - 0,009 4	0,992 1
Méthyl-éthyl cétone	y = 1,294 3 x + 0,014 1	0,999 2
Acétate d'éthyle	y = 1,519 8 x - 0,013 1	1,000 0

Nous constatons le bon ajustement des courbes expérimentales à des droites: Les coefficients de corrélation linéaire calculés selon la méthode des moindres carrés sont tous très proches de 1.

Par ailleurs les termes constants de l'équation sont très petits devant les coefficients; nous pouvons par conséquent considérer avec une approximation raisonnable que les droites passent par le point origine.

Le dosage de l'eau, en raison de l'abondance de ce composé a nécessité une dilution du jus pyroligneux complet afin d'éviter la saturation de l'appareil de détection. Le solvant retenu pour effectuer cette dilution est le dioxanne. Une gamme étalon allant de 10 à 40 % d'eau (gamme encadrant la teneur en eau de nos

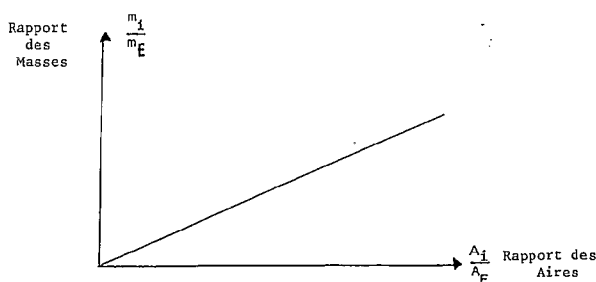


FIG. 7. — Courbe de réponse de l'appareil pour un soluté.

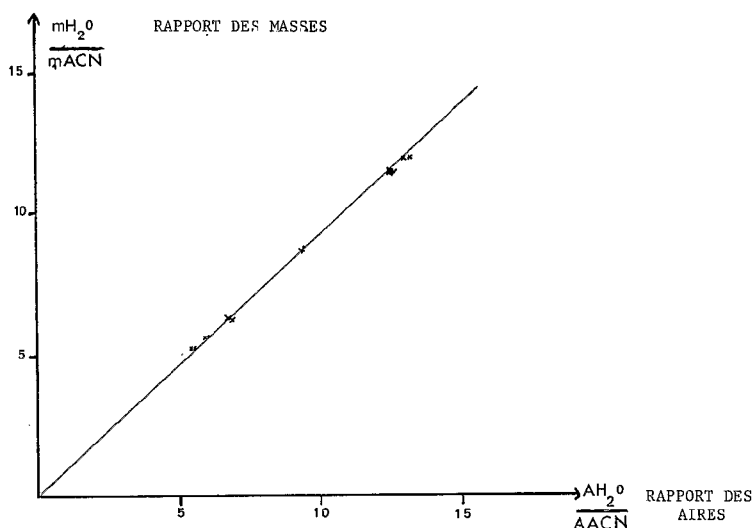


FIG. 8. — Droite d'étalonnage de H₂O par rapport à l'acétonitrile étalon.

échantillons) est préparée. La courbe obtenue pour quinze analyses est donnée en figure 8.

La courbe expérimentale obtenue présente un bon ajustement avec une droite d'équation $y = 0,8948x + 0,1795$ avec $r = 0,9994$.

Le fait que le coefficient de corrélation soit très acceptable mais que le terme constant de l'équation ne soit pas négligeable devant le coefficient de x tend à montrer que la courbe expérimentale n'est pas linéaire dans sa totalité ; ceci signifie alors que pour des teneurs

en eau faibles le graphe présente une partie courbe. Par conséquent nous devons prendre garde de toujours nous placer dans des conditions de dilution telles que la teneur en eau du mélange analysé soit comprise entre 25 % et 40 %.

Les chromatogrammes obtenus avec le jeu des paramètres que nous venons de définir sont montrés en figure 9. Ces chromatogrammes ne présentent aucune difficulté d'exploitation : pics bien résolus, sans épaulements, temps de rétention reproductible.

Résultats

Pour illustrer cette méthode de dosage des constituants légers, nous présentons les résultats obtenus pour différentes températures de carbonisation de Wacapou et de Noix de Palmier à huile (tableau 7).

De ce tableau deux faits essentiels semblent se détacher :

- le bois comme le fruit fournissent sensiblement la même quantité de composés légers quelle que soit la température de carbonisation ;
- le bois donne proportionnellement moins d'acide acétique et plus de méthanol et de méthyl éthyl cétone que le fruit.

TABEAU 7

TENEUR DU JUS PYROLIGNEUX EN CONSTITUANTS LÉGERS
(EN g/100 g DE JUS PYROLIGNEUX)

Essence (cf. annexe)	Température °C	Méthanol	Ethanol	Acétone	Acétate de méthyle	Acide acétique	Méthyl-éthyl- cétone
Wacapou	380	2,89	traces	0,56	0,49	6,43	0,45
	500	2,66	traces	0,33	0,47	6,27	0,35
	660	2,67	—	0,25	0,50	6,05	0,43
	800	2,69	traces	0,35	0,47	6,39	0,43
Noix de Palmier à huile	380	1,29	0,02	0,22	0,50	6,48	0,17
	500	1,30	0,03	0,25	0,54	7,70	0,16
	660	1,52	traces	0,22	0,44	7,67	0,14
	800	1,40	0,02	0,25	0,49	8,49	0,16

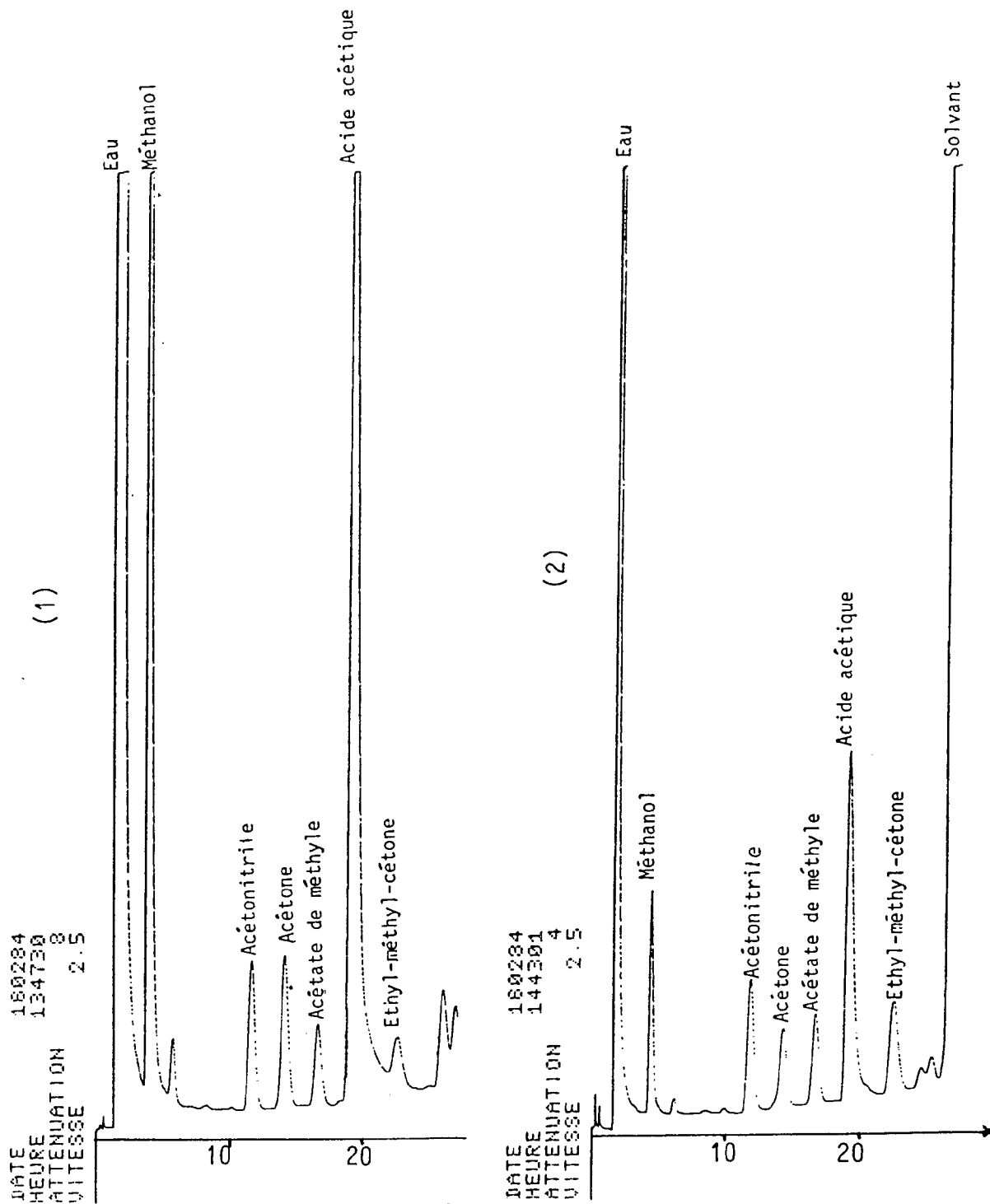


FIG. 9. — Chromatogrammes types : (1) Phase aqueuse - (2) Goudron.

Ces résultats restent toutefois à confirmer ou infirmer par un beaucoup plus grand nombre d'essais.

Nous pouvons constater que d'après ces résultats il y a peu de variations d'une essence à l'autre. Seul le

Goupi produit des quantités plus élevées de méthanol et d'acétone que les autres espèces. Par contre *Eucalyptus microtheca* ne produit comparativement que peu de composés légers.

TABLEAU 8

COMPARAISON DES JUS PYROLIGNEUX OBTENUS PAR CARBONISATION À 500 °C DE DIFFÉRENTES ESSENCES DE BOIS TROPICAUX

Essence (cf. annexe)	Méthanol	Ethanol	Acétone	Acétate de méthyle	Acide acétique	Méthyl-éthyl- cétone
Goupi	3,14	—	1,65	0,31	5,42	0,33
Gonfolo	2,98	—	0,96	0,39	6,25	0,53
Wacapou	2,66	—	0,33	0,47	6,27	0,35
Acacia seyal	2,77	—	0,56	0,36	6,65	0,45
<i>Eucalyptus microtheca</i> (à croissance défectueuse)	2,17	—	0,16	0,34	4,79	0,47
<i>Eucalyptus microtheca</i> (à croissance satisfaisante)	2,04	—	0,17	0,28	4,67	0,40

Pour *Acacia seyal* le dosage de l'eau donne :
Acacia carbonisé à 380 °C : 70,2 g d'eau pour 100 g de
jus pyroligneux

Acacia carbonisé à 500 °C : 69,4 g d'eau pour 100 g de
jus pyroligneux.

DOSAGE DE LA FRACTION NEUTRE

Traitement du pyroligneux

En raison de la diversité des constituants formant le jus pyroligneux une analyse plus poussée de ce mélange est difficile sans un fractionnement préalable (2). Pour cela nous salicifions les acides par la soude afin de les rendre insolubles dans les solvants organiques.

Nous extrayons le pyroligneux par l'éther après l'avoir amené à pH 10 et recueillons ainsi une phase étherée débarrassée des acides. C'est la fraction neutre.

La phase aqueuse restante est ensuite réacidifiée par HCl 12 N afin de déplacer les sels d'acides. Cette phase est alors extraite à nouveau par l'éther. Nous obtenons une phase étherée acide et une phase aqueuse résiduelle.

Le traitement peut être schématisé ainsi (fig. 10) :

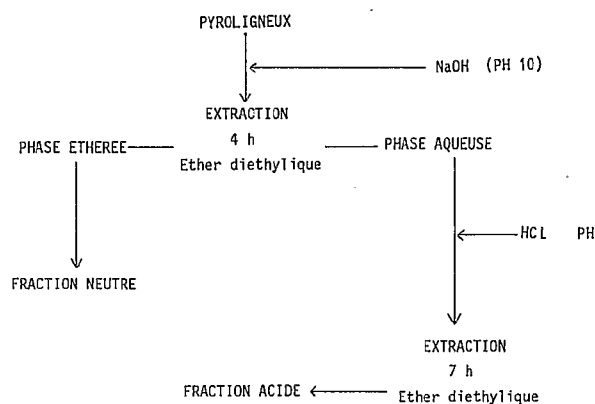


FIG. 10. — Traitement schématisé du pyroligneux.

La fraction neutre est analysée par chromatographie en phase gazeuse sur colonne capillaire sur un chromatographe Girdel Série 30 équipé d'un détecteur à ionisation de flamme (FID). Le signal analytique est enregistré et intégré au moyen d'un intégrateur-calculateur Delsi Enica 10.

Les paramètres d'analyse sont les suivants :

ECHANTILLON

Produit : fraction neutre du pyroligneux

Solvant : éther diéthylique

Volume injecté : 1 µl

Type d'injection : seringue et « spit »

COLONNE CAPILLAIRE

Longueur : 50 m

Diamètre : 0,32 mm

Nature : silice fondue enrobée

Phase : Ucon 75 H 90.000

CONDITIONS OPÉRATOIRES

Pression helium : 1 bar

Débit H₂ : 25 ml/min

Débit air : 500 ml/min

Débit de fuite : 40 ml/min

Balayage du septum : 6 ml/min

Température du four : 100 à 200 °C 2 °C/min

Température injecteur : 250 °C

Température détecteur : 250 °C

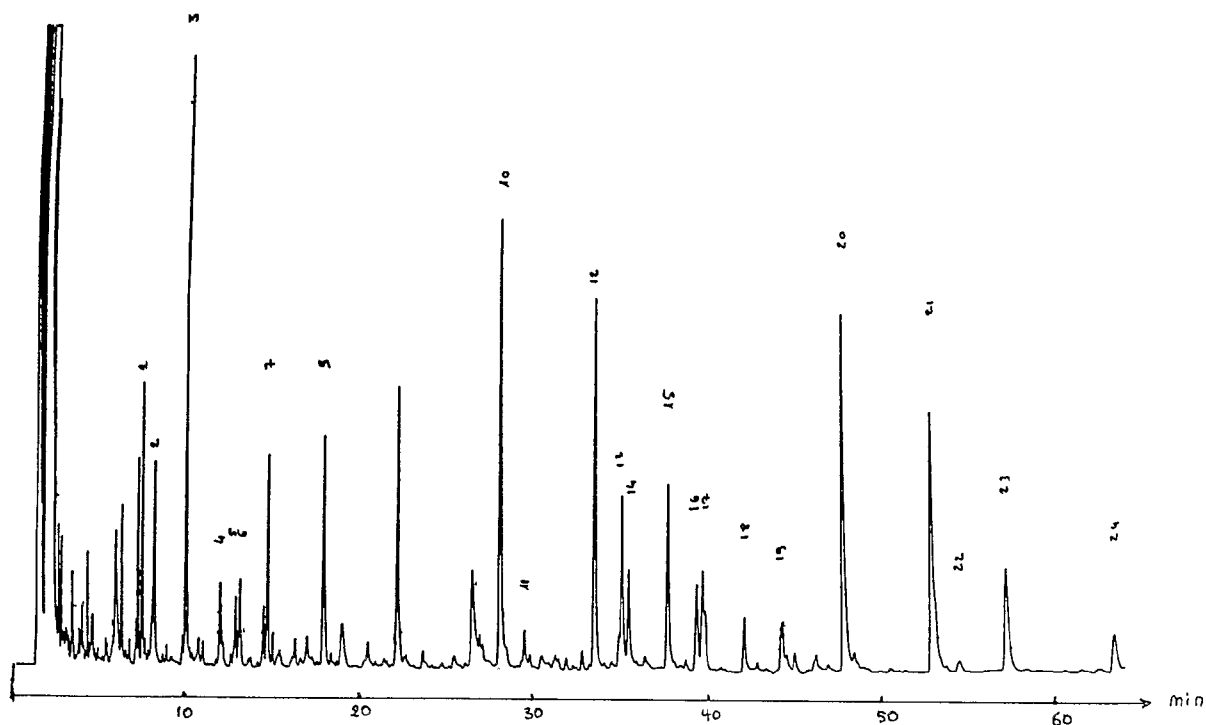


FIG. 11. — Chromatogrammes de la fraction neutre.

Sensibilité de l'électromètre : 1

Polarisation : 250 V

Les chromatogrammes obtenus dans les conditions que nous venons de décrire sont présentés à la figure 11.

Bien que ces chromatogrammes ne présentent aucune difficulté d'exploitation, ils amènent plusieurs remarques.

Tout d'abord 24 pics nettement définis sont dénom-

brables sur le chromatogramme (fig. 11). Ces pics représentent les produits majoritaires et secondaires dont la description complète s'avère nécessaire à la caractérisation de la fraction étudiée.

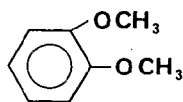
Le solvant ne gêne pas l'analyse car il est situé en tête du spectre avant même les composés les plus volatils.

Enfin la majorité des pics, bien résolus, est régulièrement répartie en fonction de la température programmée.

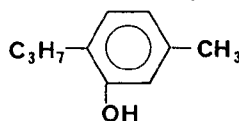
Recherches d'étalons internes

Dans une première étape nous avons recherché des étalons internes qui soient à la fois situés dans le chromatogramme, qui n'interfèrent avec aucun pic et qui soient aussi solubles dans l'éther. Leur structure doit dans la mesure du possible être proche de celle des composés analysés. Deux composés répondent à ces conditions :

— diméthoxy-1-2 benzène (vératrol)



— hydroxy-2 isopropyl-1 méthyl-4 benzène (thymol)



Le premier étalon sort bien placé au milieu du chromatogramme.

Le deuxième se situe en fin d'analyse.

Les coefficients d'extraction de ces constituants par l'éther sont supérieurs à 98 % pour le vératrol et également supérieurs à 98 % pour le thymol. Ceci nous permet d'ajouter les étalons dès le début du fractionnement.

Identification des principaux constituants

Identification par cochromatographie

Huit composés seulement ont pu être identifiés avec certitude par comparaison avec des produits de référence.

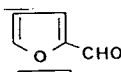
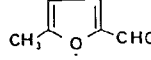
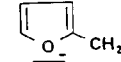
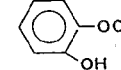
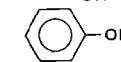
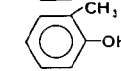
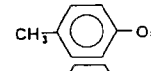
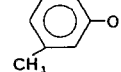
Nous donnons au tableau 9 la liste de ces composés.

Le chromatogramme est constitué de deux parties bien distinctes : dans la première se trouvent tous les dérivés furfuryliques identifiés alors que les noyaux aromatiques se situent dans la seconde partie.

Dans l'espace les séparant se place un des étalons internes : le vétratrol.

TABLEAU 9

COMPOSÉS IDENTIFIÉS PAR COCHROMATOGRAPHIE

N° pic	TRR*	Nom du constituant	Formule
3	0,483	aldéhyde furanique (furfural)	
7	0,679	méthyl-5 furfural	
9	0,820	alcool furfurylique	
10	1,249	méthoxy-2 phénol (gaïacol)	
13	1,545	phénol	
14	1,562	méthyl-2 phénol (o crésol)	
16	1,727	méthyl-4 phénol (p crésol)	
17	1,741	méthyl-3 phénol (m crésol)	

* TRR = Temps de rétention relatif par rapport au vétratrol.

Coefficient de réponse

Nous avons appliqué les paramètres d'analyse à des solutions de référence en prenant le vétratrol comme étalon. Ceci nous a permis de définir les équations des droites de réponse de l'appareillage pour chacun des constituants identifiés (fig. 12).

Nous avons constaté un excellent ajustement des points expérimentaux avec une droite, ce qui a été confirmé par le calcul statistique.

Le tableau 10 montre les équations des droites de réponse de l'appareillage pour chacun des constituants.

Nous pouvons estimer avec une bonne approximation que la droite passe par le point origine.

Après avoir vérifié la linéarité de la réponse de l'appareil en fonction de la quantité injectée il fallait déterminer les coefficients d'extraction de chacun des composés étudiés.

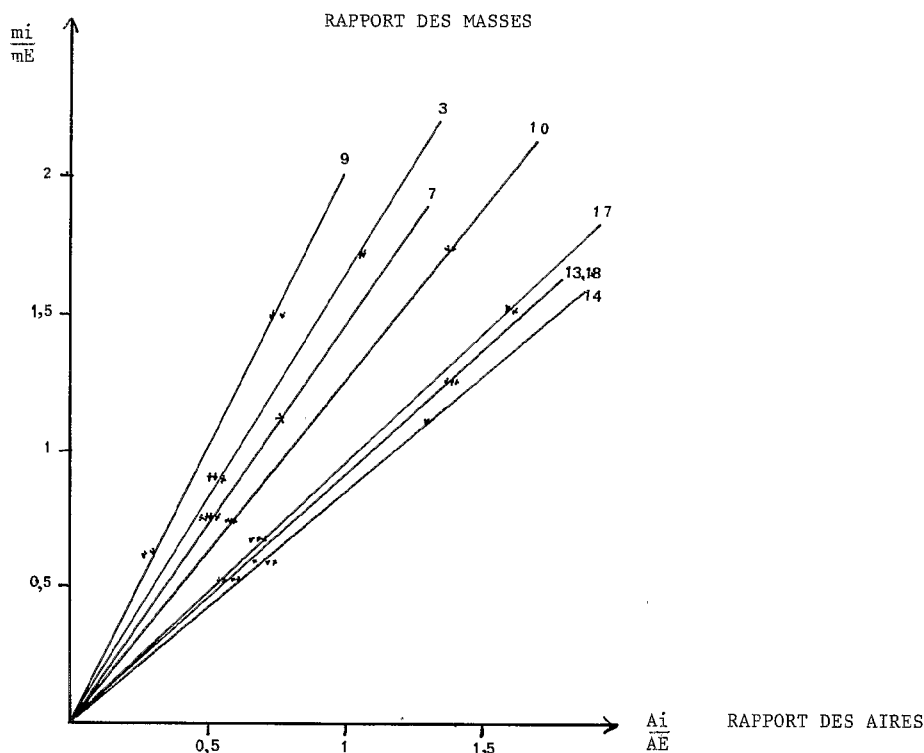


FIG. 12. — Droites d'étalonnage des constituants par rapport au vétratrol étalon.

TABLEAU 10

ÉQUATIONS DES DROITES DE RÉPONSE DE L'APPAREILLAGE
POUR CHACUN DES CONSTITUANTS (n = 10)

Constituants	Equation	Coefficient de corrélation linéaire
Furfural	$y = 1,591\ 9\ x + 0,098\ 9$	$r = 0,999\ 6$
Méthyl-5 furfural	$y = 1,275\ 1\ x + 0,132\ 4$	$r = 0,994\ 9$
Alcool furfurylique	$y = 1,880\ 9\ x + 0,086\ 4$	$r = 0,997\ 3$
Gaïacol	$y = 1,226\ 6\ x + 0,043\ 2$	$r = 0,999\ 8$
Phénol	$y = 0,883\ 2\ x + 0,035\ 5$	$r = 0,999\ 8$
o crésol	$y = 0,809\ 5\ x + 0,047\ 6$	$r = 1,000\ 0$
p crésol	$y = 0,891\ 8\ x + 0,063\ 8$	$r = 0,999\ 6$
m crésol	$y = 0,846\ 9\ x + 0,069\ 4$	$r = 0,999\ 9$

Détermination des coefficients d'extraction

Pour déterminer ce paramètre nous avons effectué une extraction et nous avons analysé l'extrait. Nous avons ensuite remis l'extrait en solution aqueuse à pH 10 et nous avons fait une nouvelle extraction et analysé cet extrait ; la comparaison des aires des pics dans les deux analyses nous permet de calculer les coefficients recherchés. Ces coefficients sont portés au tableau 11.

Certaines erreurs d'intégration donnent un coefficient d'extraction légèrement supérieur à 100, nous le considérons égal à 100 car toujours à l'intérieur de l'intervalle défini par l'écart-type.

Les coefficients d'extraction sont alors intégrés aux coefficients de réponse des divers constituants.

Nous donnons au tableau 12 les coefficients de réponse corrigés valables pour nos analyses.

TABLEAU 11
COEFFICIENTS D'EXTRACTION
DES PRINCIPAUX PICS

N° pic	Coefficient %	Pics identifiés
1	70,48 ± 1,94	
2	82,93 ± 2,40	
3	77,94 ± 1,65	furfural
4	88,77 ± 1,77	
5	94,27 ± 5,25	
6	96,79 ± 1,80	
7	86,97 ± 4,45	méthyl-5 furfural
8	101,95 ± 2,76	
9	100,12 ± 2,10	alcool furfurylique
10	98,26 ± 1,43	gaïacol
11	96,26 ± 4,95	
12	101,55 ± 0,98	
13	101,41 ± 1,70	phénol
14	102,07 ± 9,26	o crésol
15	102,10 ± 1,40	
16	104,22 ± 1,51	
17	102,48 ± 1,66	p crésol
18	99,21 ± 2,02	m
19	101,43 ± 3,05	
20	103,71 ± 3,13	
21	109,86 ± 7,79	
22	106,79 ± 8,05	
23	106,32 ± 9,31	
24	108,39 ± 12,35	

TABLEAU 12
COEFFICIENTS DE RÉPONSE CORRIGÉS

Nom du constituant	KC
Furfural	1,952 7
Méthyl-5 furfural	1,466 1
Alcool furfurylique	1,880 9
Gaïacol	1,248 3
Phénol	0,883 2
o crésol	0,809 5
p crésol	0,891 8
m crésol	0,853 6

Cinétique d'extraction

Afin d'optimiser le protocole expérimental nous avons établi pour les 24 pics principaux les courbes correspondant à la cinétique de l'extraction. Pour cela nous avons extrait selon le protocole décrit, un jus pyrolytique de Palmier à huile carbonisé à 660 °C.

L'extraction à l'éther diéthylique dure 7 h. Nous effectuons des prélèvements aux temps : 15', 30' puis toutes les 30 min jusqu'à 7 h.

Nous donnons en figure 13 les courbes obtenues pour les principaux pics identifiés.

Dans le tableau 13 sont portées les valeurs obtenues, à partir du prélèvement à 1 h, pour les pentes des cour-

TABLEAU 13
EXTRACTION AU-DELÀ DE 1 H D'EXTRACTION

	Pente	% déviation	Ordonnée à l'origine	$x \pm \sigma$
1	0,082	18,6	0,264	0,591 ± 0,16
2	0,005	6,3	0,494	0,514 ± 0,016
3	0,034	6,3	3,248	3,378 ± 0,107
5	0,007	11,3	0,360	0,39 ± 0,015
6	0,005	9,1	0,296	0,31 ± 0,019
7	0,013	30,5	0,257	0,31 ± 0,047
8	- 0,004	4,7	0,446	0,45 ± 0,011
9	—	—	—	—
10	0,041	4,8	5,193	5,36 ± 0,196
11	0,001	1,8	0,300	0,30 ± 0,008
12	0,006	1,3	2,760	2,78 ± 0,048
13	0,291	3,3	52,302	53,47 ± 1,12
14	- 0,019	3,2	3,446	3,37 ± 0,125
15	- 0,021	6,3	1,956	1,87 ± 0,07
16	- 0,001	0,3	1,854	1,85 ± 0,04
17	- 0,001	2,6	1,750	1,72 ± 0,04
18	0,001	0,7	0,573	0,57 ± 0,02
19	0,021	19,6	0,648	0,73 ± 0,08
20	0,006	3,4	2,964	2,99 ± 0,11
21	0,022	7,9	1,692	1,78 ± 0,14
22	—	—	—	—
23	0,023	19,6	0,717	0,81 ± 0,11
24	0,010	22,7	0,265	0,31 ± 0,07

bes, le pourcentage de déviation des courbes au bout de 7 h d'extraction, la valeur de l'ordonnée à l'origine de la droite d'ajustement et la moyenne des points prélevés.

Au-delà de 1 h d'extraction les pentes des droites d'ajustement sont extrêmement faibles indiquant que les courbes sont quasi parallèles à l'axe des abscisses ; ceci est confirmé graphiquement pour les composés majeurs (fig. 13) et par la valeur des pourcentages de déviation. Seuls les composés numérotés 1, 7, 19, 23 et 24 peuvent poser des problèmes. En fait, comme parmi ceux-ci, seul le composé 1 a une ordonnée à l'origine en dehors de l'intervalle $x \times$ (voir tableau 13) des difficultés d'extraction ne risquent d'apparaître que pour celui-ci. Ceci signifie que pour les autres composés au-delà d'une heure d'extraction la cinétique est quasi nulle. Par conséquent, et, pour avoir une marge suffisante, nous avons choisi une durée d'extraction d'environ 4 h soit un rythme de 2 extractions par jour.

Exploitation

Pour illustrer ces analyses nous donnons au tableau 14 l'évolution de la composition des fractions neutres en fonction des températures de carbonisation.

En fonction de la température de carbonisation, hormis le furfural, les composés majeurs de la fraction neutre ne semblent pas beaucoup évoluer. Plusieurs hypothèses peuvent être émises : soit le recuit des

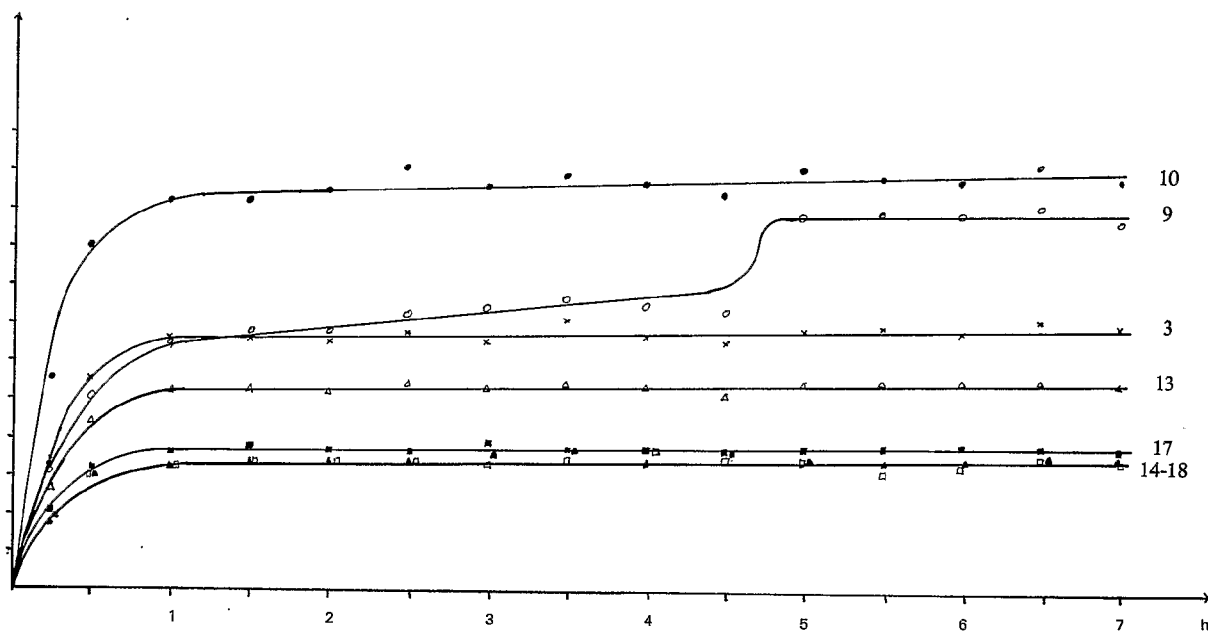


FIG. 13. — Courbes correspondant à la cinétique d'extraction pour les principaux pics.

TABLEAU 14

ÉVOLUTION DE LA COMPOSITION DES FRACTIONS NEUTRES
EN FONCTION DES TEMPÉRATURES DE CARBONISATION
(EN g/100 g DE JUS PYROLIGNEUX)

Température carbonisation °C	Furfural	Méthyl-5 furfural	Gaïacol	Phénol	o Crésol	p Crésol	m Crésol
Wacapou							
380	0,84	0,19	0,55	0,13	0,06	0,06	0,12
500	0,77	0,20	0,51	0,17	0,09	0,09	0,11
660	0,65	0,18	0,54	0,18	0,09	0,08	0,13
800	0,95	0,17	0,56	0,18	0,08	0,07	0,13
Noix de Palmier à huile							
380	0,33	—	0,24	2,06	0,06	0,10	0,09
500	0,24	—	0,24	1,94	0,11	0,10	0,11
660	0,24	—	0,24	2,08	0,08	0,10	0,10
800	0,11	—	0,12	1,11	0,08	0,08	0,07

TABLEAU 15

TENEURS DES DIVERS CONSTITUANTS EN FONCTION DES ESSENCES
DE BOIS TROPICAUX CARBONISÉS À 500 °C

Essence (cf. annexe)	Furfural	Méthyl-5 furfural	Gaïacol	Phénol	o Crésol	p Crésol	m Crésol
Goupi	0,74	0,25	0,51	0,19	0,09	0,10	0,10
Gonfolo	2,45	0,53	0,32	0,15	0,09	0,09	0,08
Wacapou	0,77	0,20	0,51	0,17	0,09	0,09	0,11
Manil	0,68	0,14	0,21	0,19	0,08	0,11	0,09
Chawari	0,19-0,34	0,11	0,19	0,10	0,03	0,03	0,04
<i>Eucalyptus microtheca</i>	0,47	0,10	0,25	0,14	0,05	0,45	0,10

vapeurs dans le four permet aux réactions de dégradation de se poursuivre, soit, déjà à 380 °C, nous sommes au plateau des cinétiques de dégradation. Une étude de la cinétique de carbonisation est donc indispensable afin de pouvoir préciser ce phénomène.

Ce tableau n'amène que peu de remarques. Un plus grand nombre d'échantillons s'avère nécessaire pour pouvoir étudier la liaison entre la composition chimique des bois (en particulier teneurs en pentosanes et lignines) et la composition du jus de pyrolyseux.

CONCLUSION

Les analyses mises au point nous permettent d'aborder maintenant l'étude des principaux sous-produits de pyrolyse :

- gaz incondensables,
- composés de bas poids moléculaire,
- composés de dégradation des macromolécules.

Nous avons pu calculer que le rendement analytique, c'est-à-dire la quantité de substances analysables par rapport à la quantité totale de produits, est de 80 %.

Par conséquent nous sommes bien en mesure d'effectuer une quantification des principaux constituants et ce avec une précision raisonnable.

Toutefois 20 % de la quantité totale de produits nous échappent encore. Pour essayer de combler cette lacune deux thèmes de recherche sont en cours de développement :

- tentative d'identification des composés contenus, en particulier dans la fraction neutre des jus pyrolyseux ;
- mise au point de l'analyse et identification des constituants de la fraction acide.

Quoi qu'il en soit l'étude des sous-produits de pyrolyse de diverses essences tropicales ou de déchets agricoles tropicaux peut être entreprise dès maintenant avec un double but :

- une meilleure connaissance de divers végétaux susceptibles d'apporter une solution aux problèmes énergétiques quotidiens des pays en développement ;
- une meilleure connaissance des processus régissant la carbonisation pour mieux encore maîtriser le procédé.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) BEAUMONT (O.), 1981. — Pyrolyse extractive du bois — Thèse de doctorat, 3^e cycle, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris.
- (2) BEAUMONT (O.), 1979. — Produit de la pyrolyse des matières ligneuses - DEA, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris.
- (3) BRODOWSKI (P. T.), WILSON (N. B.), SCOTT (W. J.), 1976. — Chromatographic analysis of gaseous products from pyrolysis of organic wastes with a single column. *Anal. Chem.*, 48, p. 1812.
- (4) CIEPLINSKI (E. W.), AVERILL (W.), ETTRE (L. S.), 1962. — *J. chromatogr.*, 8, 350.
- (5) CORTÉ (P.), 1982. — Valorisation énergétique de la biomasse par pyrolyse flash : étude des paramètres physicochimiques de la conversion. Thèse de docteur ingénieur Université Paul Sabatier, Toulouse.
- (6) DEGLISE (X.), RICHARD (C.), ROLIN (A.), FRANÇOIS (H.), 1980. — Influence de la température et du taux d'humidité sur la pyrolyse éclair de déchets ligno-cellulosiques. *Revue Gen. Therm.*, Fr., 227, pp. 871-880.
- (7) DOAT (J.), PETROFF (G.), 1975. — La carbonisation des bois tropicaux. *Bois et Forêts des Tropiques*, 159, pp. 55-72.
- (8) DOAT (J.), DEGLISE (X.), 1982. — Gazéification par pyrolyse éclair. *Bois et Forêts des Tropiques*, 198, pp. 59-74.
- (9) GALCERAN (Y. L.), ECK, 1977. — Analisis de Alquitrán de extracción de maderas duras. *Química Analítica*, n° 6, Nov.-Déc., vol. 31.
- (10) LADOUSSE (A.). — Société Nationale ELF Aquitaine, 1981. Communication personnelle.
- (11) MADISON (J. J.), 1958. — *Anal. Chem.*, 30 (11), p. 1859.
- (12) MARVILLET (L.) et TRANCHANT (J.), 1965. — Méthodes Physiques d'analyses, GAMS, p. 37.
- (13) PETROFF (G.), DOAT (J.), 1978. — Pyrolyse des bois tropicaux, influence de la composition chimique des bois sur les produits de distillation. *Bois et Forêts des Tropiques*, n° 177, Janv.-Fév., pp. 51-64.
- (14) PERDRIEUX (S.), LEMAIRE (A.), 1983. — La valorisation chimique du bois par carbonisation. *Le Bois National*, pp. 23-26.
- (15) PIERSON (R. H.), FLETCHER (A. N.), GANTZ (E. S. C.), 1956. — Catalog. of Infrared spectra for quantitative analysis of gases. *Anal. Chem.*, 28, p. 1218.
- (16) PURCELL (J. E.), ETTRE (L. S.), 1965. — Analysis of hydrogen with thermal conductivity Detectors. *J. Gaz chromatogr.*, 2, p. 69.
- (17) ROLIN (A.), 1981. — Pyrolyse rapide de composés ligno-cellulosiques. Mémoire diplôme ingénieur CNAM.
- (18) SHAFIZADEH (F.), 1968. — Pyrolysis and combustion of cellulosic materials. *Adv. Carbohydr. Chem.*, 23, 419.
- (19) SHAFIZADEH (F.), 1975. — Industrial pyrolysis of cellulosic materials. *Appl. polym. Symp.*, n° 28, pp. 153-174.
- (20) TRANCHANT (J.). — Manuel Pratique de Chromatographie en phase gazeuse. 3^e édition, Masson, p. 360.

ANNEXE

Nom scientifique	Nom vernaculaire	Provenance	N° C.T.F.T.
<i>Hymenaea courbaril</i>	Courbaril	Guyane	20.800
<i>Ocotea rubra</i> Mez.	Grignon franc	Guyane	16.659
<i>Eperua falcata</i> Aubl.	Wapa	Guyane	18.409
<i>Manilkara bidentata</i> A. Chev.	Balata rouge	Guyane	18.156
<i>Acacia auriculiformis</i>		Zaire	—
<i>Cocos nucifera</i>	Cocotier	Polynésie	—
<i>Coffea</i> sp.	Café	—	—
<i>Vouacapoua americana</i> Aubl.	Wacapou	Guyane	27.585
	Palmier à huile	Côte-d'Ivoire	—
<i>Goupia glabra</i> Aubl.	Goupi.	Guyane	18.152
<i>Qualea dinizii</i> Ducke	Gonfolo	Guyane	27.578
<i>Symphonia globulifera</i> Aubl.	Manil	Guyane	16.665
<i>Dicorynia guianensis</i> Amsh.	Angélique	Guyane	20.666
<i>Peltogyne pubescens</i> Benth.	Amarante	Guyane	18.146
<i>Andira coriacea</i> Pulle	St Martin rouge	Guyane	27.584
<i>Caryocar glabrum</i> Pers.	Chaouari	Guyane	16.638
<i>Eucalyptus urophylla</i>	—	Congo	—
<i>Eucalyptus microtheca</i>	—	Sénégal	—
<i>Acacia seyal</i>	—	Sénégal	—

LES CAHIERS SCIENTIFIQUES

Dans la série de compléments à la revue : « **Les Cahiers Scientifiques** » ont été publiés :

- N° 1. — « **Bioclimatologie et dynamique de l'eau dans une plantation d'Eucalyptus** », par MM. Y. BIROT et J. GALABERT.
- N° 2. — « **Analyse en composantes principales des propriétés technologiques des bois malgaches** », par MM. F. CAILLIEZ et P. GUENEAU.
- N° 3. — « **Contraintes de croissance** », par M. P. GUENEAU.
- N° 4. — « **Étude de l'influence du couvert naturel et de ses modifications à Madagascar — Expérimentations en bassins versants élémentaires** », par MM. C. BAILLY, G. BENOIT DE COIGNAC, C. MALVOS, J.-M. NINGRE et J.-M. SARRAILH.
- N° 5. — « **Expérimentations réalisées à Madagascar sur la fertilisation des boisements de pins après plantation** », par MM. C. MALVOS et C. BAILLY.
- N° 6. — « **Étude des variabilités radiale et longitudinale de la densité et de la durabilité naturelle dans un fût de Dabéma** », par G. DEON.
- N° 7. — « **Étude microbiologique et (ultra) structurale des premiers stades de colonisation des bois de Pin (aubier), d'Ilomba et de Hêtre placés à l'extérieur et hors de contact du sol** », par D. RADTKÉ. Prix 35 F. H.T.

On peut se les procurer en en faisant la demande à :

BOIS ET FORÊTS DES TROPIQUES : 45 bis, avenue de la Belle-Gabrielle
94130 NOGENT-SUR-MARNE — France.

Le prix de chaque numéro est de 35 F.