

ÉTUDE COMPARATIVE DE LA PYROLYSE DE DÉCHETS AGRO-ALIMENTAIRES tourteaux d'olives et bagasse ET DE BOIS Effet de la pression sur les rendements

par Fouzia GUEDIRA et Abdelaziz BENNOUNA
de l'Université Mohamed V, Faculté des Sciences, Rabat (Maroc)

et par Pierre MAGNE et Daniel MASSON
de l'ESSTIB, Laboratoire de Photochimie Appliquée, Université de Nancy I

Les industries utilisant la biomasse comme matière première produisent de grandes quantités de déchets qui souvent pourraient être valorisées.

Au Maroc, les industries agro-alimentaires de la fabrication de l'huile d'olive et du sucre à partir de canne à sucre produisent un grand nombre de déchets sous forme de tourteaux et de bagasse qui sont sous-utilisés.

La transformation de ces déchets en gaz à faible pouvoir calorifique ou surtout en charbon de bois, combustible très apprécié dans ce pays, constituerait une amélioration intéressante du rendement de ces industries.

Le but principal de ce travail est d'effectuer une étude comparative de la pyrolyse de ces déchets avec celle d'un matériau plus amplement étudié dans la littérature, le bois de pin, de façon à déterminer une utilisation possible de ces matériaux. L'augmentation du rendement en charbon de

bois avec la pression, dans certaines conditions expérimentales, ayant été mise en évidence par certains auteurs, nous avons également voulu déterminer s'il était possible de confirmer de tels résultats.

Pour réaliser cette étude nous avons utilisé trois techniques :

- dans la première, la pyrolyse est effectuée dans un réacteur à lit fixe et les rendements en gaz, goudrons et résidu solide sont mesurés en fonction de la température ;
- dans la deuxième, la pyrolyse est conduite dans une thermobalance (A.T.G.) permettant de suivre l'évolution de la perte de poids en fonction de la température ;
- dans la troisième, la pyrolyse est effectuée dans un autoclave où la pression de réaction peut augmenter sous l'effet des produits gazeux et par introduction avant la réaction d'une pression choisie de gaz inerte.

RÉSUMÉ

ÉTUDE COMPARATIVE DE LA PYROLYSE DE DÉCHETS AGRO-ALIMENTAIRES

Le but de ce travail est de déterminer une utilisation possible de certains déchets lignocellulosiques de l'industrie agro-alimentaire du Maroc : les tourteaux d'olives et la bagasse de canne à sucre. Une étude comparative de la pyrolyse de ces matériaux avec celle du bois de pin, utilisant comme techniques un réacteur à lit fixe, une thermobalance et un autoclave permettent d'atteindre des pressions élevées a été effectuée.

L'utilisation du réacteur à lit fixe et de la thermobalance ont permis de montrer que les tourteaux d'olives et la bagasse se comportent de façon identique au bois : en effet, la décomposition thermique des différents constituants s'effectue de la même manière pour les trois matériaux étudiés, les hémicelluloses, la cellulose et la lignine se décomposant, pour l'essentiel, dans des zones de température voisines. En outre, les conditions expérimentales utilisées ont montré qu'il était possible de délimiter ces zones d'une manière plus précise que ne le montre généralement la littérature.

L'utilisation de l'autoclave a permis de montrer que le rendement de la pyrolyse de ces matériaux en résidu solide pouvait être augmenté par l'effet d'un accroissement de pression dû aux produits volatils de la pyrolyse. Cet accroissement, obtenu à l'aide d'un gaz inerte, produit un effet beaucoup moins important sur ce rendement, cet effet ne semblant tenir alors qu'à une modification des phénomènes de diffusion des produits volatils hors des particules.

ABSTRACT

A COMPARATIVE STUDY OF AGROFOOD INDUSTRY WASTES

The aim of this work was to determine a possible use of lignocellulosic wastes from the moroccan agrofood industry, olive oil cake and sugar cane bagasse. A comparative study of these materials with pine wood, using a fixed bed reactor, a thermobalance and a high pressure reactor were carried out.

The fixed bed and thermobalance techniques showed that olive oil cake and sugar cane bagasse behave in the same way as wood : as a matter of fact the thermal decomposition of the three main constituents of lignocellulosic materials, hemicelluloses, cellulose and lignine decompose, mainly, about in the same temperature domains. In addition the experimental conditions used allow us to show that it is possible to delimit these different domains, more precisely than it is generally indicated in literature.

The high pressure technique showed that the pyrolysis yield in solid residues of these materials increases when the partial pressure of volatiles from pyrolysis increases. If the pressure increase is due to an inert gas, the effect on the solid residue yield is much less high and comes, certainly, from modifications in the diffusion phenomenon of the volatile products out of the particules.

RESUMEN

ESTUDIO COMPARATIVO DE LA PIROLISIS DE RESIDUOS AGROALIMENTARIOS

El presente trabajo tiene por objetivo determinar la posibilidad de utilización de algunos residuos lignocelulósicos de la industria agroalimentaria de Marruecos : las tortas de prensa de aceitunas y el bagazo de la caña de azúcar. Con este fin se realizó un estudio comparativo de la pirolisis de estos materiales con la de la madera de pino, utilizando un reactor de lecho fijo, una termobalanza y un autoclave que permiten alcanzar presiones elevadas.

La utilización del reactor de lecho fijo y de la termobalanza permitieron demostrar que las tortas de aceitunas y el bagazo se comportan de la misma manera que la madera, ya que la descomposición térmica de los diversos componentes se efectúa de la misma forma para los tres materiales estudiados. Las hemicelulosas, la celulosa y la lignina se descomponen principalmente en zonas cercanas de temperatura. Además, las condiciones experimentales utilizadas mostraron la posibilidad de delimitar estas zonas con mayor precisión que lo que se indica en la literatura del género.

La utilización del autoclave permitió mostrar que el rendimiento de la pirolisis de estos materiales en residuo sólido podía incrementar por efecto del aumento de presión debido a los productos volátiles de la pirolisis. Un aumento de presión, obtenido con gas inerte, produce un efecto mucho menos importante sobre el rendimiento ; efecto que parece deberse únicamente a una modificación de los fenómenos de difusión de los productos volátiles fuera de las partículas.

PROCÉDURE EXPÉRIMENTALE

Dans un premier temps, nous avons déterminé certaines caractéristiques des matériaux utilisés. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau I, p. 70.

Tous les échantillons ont été, préalablement à leur utilisation, séchés à 105 °C pendant 24 h dans une étuve. Leur granulométrie n'a pas été sélectionnée avec précision : nous avons utilisé des échantillons passant par un tamis de 800 µm d'ouverture de maille et refusés par un tamis de 53 µm d'ouverture de maille.

RÉACTEUR À LIT FIXE

L'appareil utilisé est décrit par la figure 1. Au cours d'une expérience, le réacteur est balayé en permanence par un courant d'azote à un débit de 3 l/h, permettant d'entraîner les gaz et les produits condensables. Un programmeur de température permet une montée en température de l'échantillon à une vitesse de 9 °C/min. jusqu'à une température maximale de 400 °C. La masse des gaz a été déterminée par différence entre la masse de l'échantillon initial sec et la somme des masses du résidu solide et du liquide recueilli à la sortie du réacteur, dans un piège maintenu à 0 °C. Un rendement est défini comme le rapport entre la masse d'un produit formé et celle de l'échantillon initial sec.

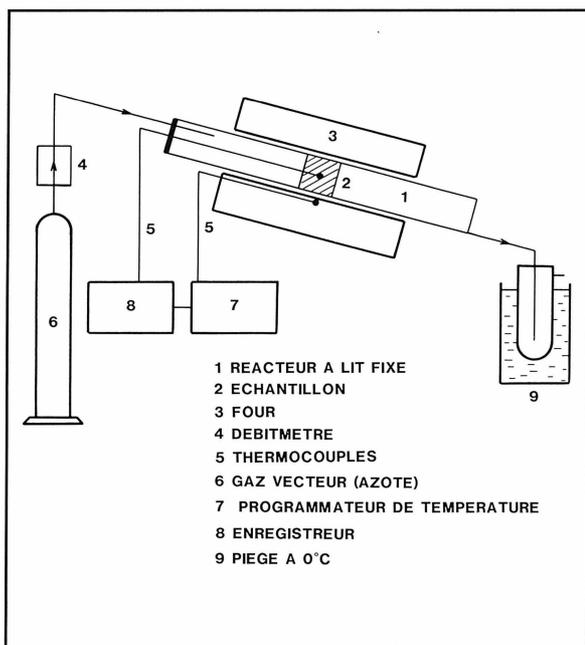


Fig. 1. — Réacteur à lit fixe de pyrolyse.

THERMOBALANCE

La figure 2 décrit le montage réalisé. L'enceinte dans laquelle se trouve suspendu l'échantillon est balayée par un courant d'azote à un débit de 7 l/h ; un programmeur de température permet d'élever sa température à une vitesse de 5 °C/min. La masse de l'échantillon est d'environ 14 g, à une humidité initiale voisine de 10 % (équilibre hygroscopique avec l'atmosphère ambiante). Le domaine de température étudié va de la température ambiante à 700 °C.

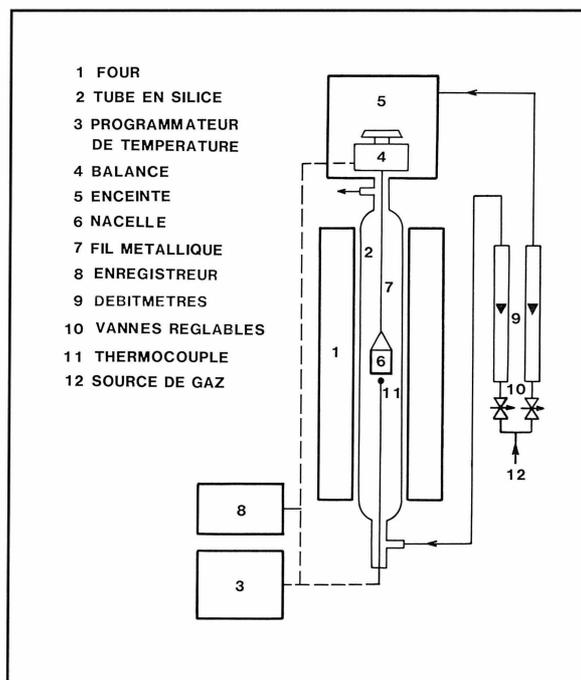


Fig. 2. — Dispositif expérimental d'analyse thermogravimétrique.

AUTOCLAVE

L'autoclave est un réacteur fermé de 125 ml de capacité et de 20 cm de profondeur, chauffé par un four électrique commandé par un programmeur de température. La montée en température se fait à une vitesse de 5 °C/min. Un manomètre permet de mesurer une pression maximale de 60 bar. L'échantillon a une masse d'environ 10 g. Le réacteur est maintenu pendant 1 h à la température maximale choisie, puis refroidi rapidement en le plongeant dans de la glace fondante, avant de procéder à l'évaluation des rendements. Lorsque la température a atteint à nouveau la température initiale, la pression totale est mesurée et la pression des gaz de pyrolyse est déterminée par différence avec la pression initiale de gaz inerte : $P_g = P_T - P_i$.

TABLEAU I

Caractéristiques des matériaux utilisés

Echantillon	Tourteaux d'olives	Bagasse	Sciure de pin
Humidité (% massique)	29,80	12,20	13,50
Cendres (% massique)	5,10	2,70	0,30
C %	50,95	47,43	51,04
H %	5,28	5,29	5,98
O %	38,63	44,60	42,68
Pouvoir Calorifique Supérieur (MJ/kg)	20,27	18,14	20,06
Formule brute	CH _{1,24} O _{0,64}	CH _{1,37} O _{0,74}	CH _{1,40} O _{0,63}

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX ET DISCUSSION

EFFET DE LA TEMPÉRATURE

La comparaison entre les différents matériaux a été effectuée en utilisant les deux premières techniques expérimentales décrites à la page précédente.

RÉACTEUR À LIT FIXE

Cette technique permet de faire un bilan en masse de la réaction. Les figures 3, 4 et 5 montrent l'évolution des rendements des différents produits formés, en fonction de la température comprise entre 220 et 400 °C. Chaque point des courbes présentées est la moyenne d'au moins deux expériences pour lesquelles l'écart est inférieur à 1 %.

Il est intéressant de remarquer, tout d'abord, que les courbes correspondant aux trois types d'échantillons étudiés présentent une similitude certaine : elles comportent 3 parties distinctes, délimitées par des changements de pente qui se produisent respectivement à 260 et 300 °C pour le bois et pour la bagasse et à 275 et 320 °C pour les tourteaux d'olives.

Dans la littérature, les expériences de ROY et de ses collaborateurs (1985) sont celles qui présentent le plus d'analogie avec les nôtres. En effet, ces auteurs ont effectué la pyrolyse d'échantillons de peuplier sous forme de copeaux ou de poudre entre 200 et 450 °C dans un réacteur à lit fixe sous pression réduite, à une vitesse de chauffe de 10 °C/min. et en laissant le résidu charbonneux refroidir dans un four à grande inertie. Ce dernier point indique que le résidu solide a refroidi lentement, donc que son temps de séjour dans la région chaude a été relativement important comme c'est le cas pour nos expériences où le résidu reste 60 min. à température finale.

On peut considérer que les courbes obtenues par ces auteurs (particulièrement pour la formation du charbon de bois) présentent trois zones distinctes dont les frontières se situent à des températures voisines de 235 et 330 °C (au lieu de 260 et 300 °C pour nos expériences).

Bien que les zones de température où s'effectue la pyrolyse des trois principaux constituants de la biomasse (hémicellulose, cellulose et lignine) se chevauchent, une étude bibliographique (CONNOR et SALAZAR, 1985 ; DOAT et PETROFF, 1975 ; DOAT, 1985) permet de faire les considérations suivantes :

- aux plus basses températures, de 200 à 280 °C, le phénomène de pyrolyse concerne essentiellement les hémicelluloses ;
- entre 280 et 380 °C, la pyrolyse de la cellulose domine ;
- au-delà, c'est essentiellement la lignine qui est pyrolysée.

En conséquence, l'existence de ces trois zones pour les expériences de ROY et pour les nôtres, en ce qui concerne le pin (figure 3), peut correspondre à une pyrolyse successivement dominée par la destruction des hémicelluloses, de la cellulose et enfin par celle de la lignine.

Les mêmes observations peuvent être faites en ce qui concerne les résultats obtenus pour la bagasse et les tourteaux d'olives (figures 4 et 5).

On peut observer, dans les expériences de ROY et coll. et dans les nôtres, que les frontières de températures entre les différentes zones sont inférieures à celles généralement rapportées par la littérature. Ceci pourrait être attribué, au moins partiellement, à un temps de séjour élevé du résidu solide dans la zone chaude, permettant à l'avancement des réactions de pyrolyse des différents consti-

tuants de la biomasse d'être plus important que lorsque la température finale n'est pas maintenue ou que les mesures sont faites, alors que la température continue à croître (ATG). Cette observation est illustrée par les résultats de NUNN et coll. (1985). Ces auteurs ont procédé à des expériences de pyrolyse dans lesquelles l'échantillon était porté à une vitesse extrêmement rapide (1 000 °C/s), jusqu'à une température finale comprise entre 327 et 1 250 °C, puis rapidement refroidi (200 °C/s). La courbe de rendement en résidu solide en fonction de la température est alors déplacée vers les hautes températures.

Les formules brutes, déterminées à partir d'une analyse élémentaire, les PCS (Pouvoir Calorifique Supérieur) mesurés à l'aide d'une bombe calorimétrique et les rendements énergétiques des charbons de bois obtenus à partir des trois matériaux étudiés sont rassemblés dans le tableau II, p. 72. Ces résultats sont en accord satisfaisant avec la littérature (SCHWOB, 1980) et n'appellent pas de commentaire particulier. On peut cependant remarquer que, pour les rendements massiques comme pour les propriétés thermiques des charbons obtenus, les trois matériaux de départ conduisent à des résultats très voisins.

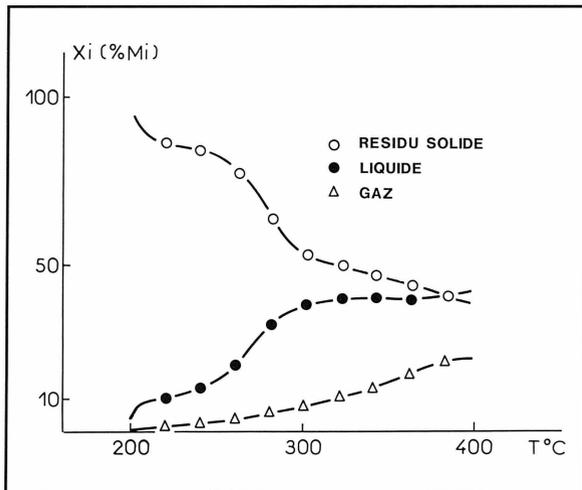


Fig. 3. — Variation des rendements des différents produits de pyrolyse pour la sciure de bois, en fonction de la température.

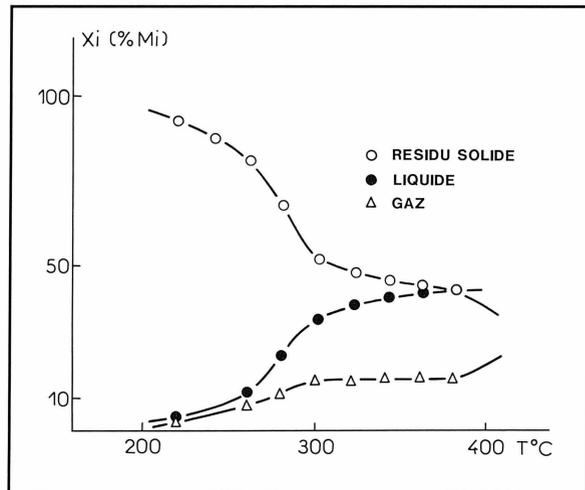


Fig. 4. — Variation des rendements des différents produits de pyrolyse pour la bagasse de canne à sucre, en fonction de la température.

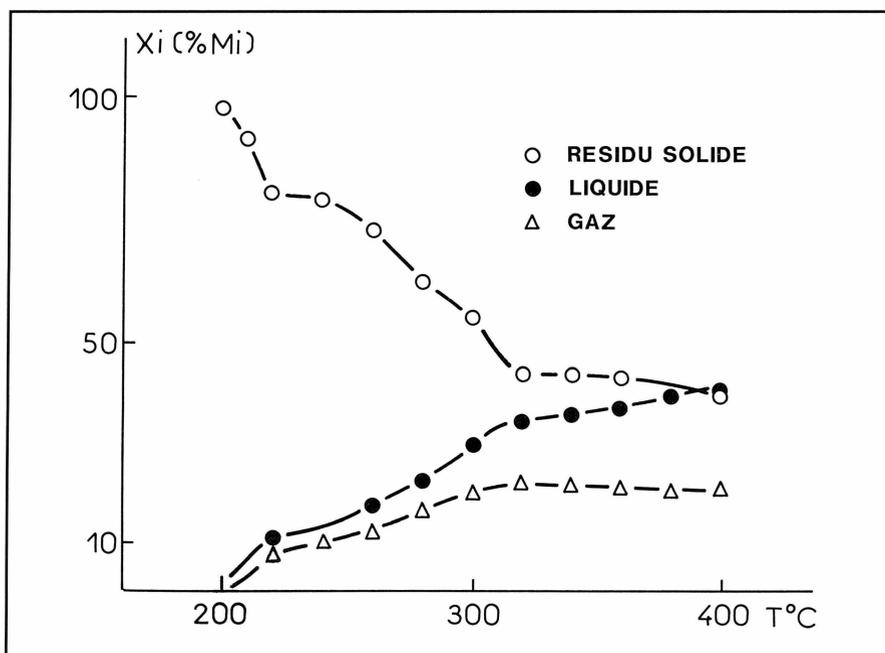


Fig. 5. — Variation des rendements des différents produits de pyrolyse pour les tourteaux d'olives, en fonction de la température.

TABLEAU II

**Influence de la température sur la formule brute du résidu solide (I)
sur le PCS exprimé en MJ/kg (II) et sur le rendement énergétique (III)**

Le rendement énergétique est défini comme étant le rapport de l'énergie contenue dans le charbon sur celle contenue initialement dans la matière première.

Température (°C)	Bois			Bagasse			Tourteaux d'olives		
	I	II	III	I	II	III	I	II	III
200	CH _{1,34} O _{0,58}	20,70	99,3	CH _{1,30} O _{0,65}	18,80	98,9	CH _{1,23} O _{0,53}	20,43	99,10
300	CH _{0,72} O _{0,20}	30,26	77,6	CH _{0,68} O _{0,16}	28,92	85,4	CH _{0,80} O _{0,11}	29,68	81,63
400	CH _{0,44} O _{0,11}	31,30	57,1	CH _{0,38} O _{0,06}	30,2	60,5	CH _{0,66} O _{0,02}	32,00	62,94

ANALYSE THERMOGRAVIMÉTRIQUE

Les résultats obtenus pour les trois types d'échantillons étudiés sont représentés sur les figures 6, 7 et 8.

On peut distinguer sur ces figures plusieurs parties distinctes, artificiellement matérialisées par des prolongations en pointillés sur les courbes et qui correspondent à des maxima ou des épaulements sur les courbes dérivées. Ces parties pourraient correspondre à des phases différentes de la réaction de pyrolyse en fonction de la température :

- Une première phase, qui s'achève vers 200 °C, pourrait correspondre au départ de l'eau dite « liée » ou « hygroscopique » et puis de l'eau dite de « constitution ».

Sur les courbes dérivées correspondant à la sciure de bois et à la bagasse, il apparaît pour cette phase des maxima situés à 168 et 100 °C respectivement.

- Les trois phases suivantes apparaissent sur les courbes correspondant aux trois échantillons.

La deuxième phase se place environ entre 280 et 390 °C pour le bois, 240 et 370 °C pour la bagasse et 220 et 330 °C pour les tourteaux d'olives. Elle pourrait correspondre essentiellement à la destruction des hémicelluloses. Sur les courbes dérivées, les maxima apparaissent respectivement à 355, 320 et 225 °C.

La troisième phase se situe environ entre 380 et 420 °C pour le bois, 370 et 410 °C pour la bagasse et 330 et 410 °C pour les tourteaux d'olives. Elle pourrait correspondre essentiellement à la destruction de la cellulose. Les maxima correspondants sur les courbes dérivées se placent respectivement à 397 °C, 384 °C et 355 °C.

La quatrième phase se manifeste à des températures supérieures à environ 420 °C pour le bois, 410 °C pour la bagasse et les tourteaux d'olives. Elle pourrait être due principalement à la destruction de la lignine. Seule la courbe dérivée correspondant aux tourteaux d'olives manifeste un épaulement à 500 °C correspondant à cette phase.

Bien que nous n'ayons pas trouvé dans la littérature des résultats complètement identiques aux nôtres, c'est-à-dire présentant les quatre phases telles que nous les avons identifiées, nous constatons que certains de nos résultats présentent des analogies avec les données bibliographiques. Ainsi LUCAS et MOLLE (1980), mesurant les pertes de poids d'échantillons de paille au cours d'une pyrolyse lente, obtiennent une courbe sur laquelle on peut identifier une première phase correspondant essentiellement à un dégagement d'eau ; les deuxième et troisième phases de pyrolyse des hémicelluloses et de la cellulose sont presque confondues ; la dernière phase de pyrolyse de la lignine apparaît plus nettement.

VOVELLE et MELOTTEE (1982), étudiant la modélisation de la pyrolyse de bois à partir de ses constituants, proposent une courbe calculée en bon accord avec la courbe expérimentale et sur laquelle les quatre phases que nous avons identifiées peuvent se retrouver plus ou moins nettement.

Cependant, d'une manière générale, les températures frontières entre les diverses phases sont souvent légèrement inférieures aux nôtres, particulièrement pour les phases dominées par la pyrolyse des hémicelluloses et de la cellulose, pour lesquelles on trouve des valeurs précises dans la littérature (CONNOR et SALAZAR, 1985 ; LUCAS et MOLLE, 1980 ; ROY et coll., 1985 ; SHADIZADEH, 1982 ; VOVELLE et MELOTTEE, 1982).

Cette différence pourrait être due au fait que la température mesurée représente généralement la température des gaz et non celle des particules pyrolysées. En effet, aux températures inférieures à 400 °C, le transfert de chaleur se fait beaucoup plus par convection que par radiation, ce qui a pour conséquence d'induire un écart de température entre les gaz et l'intérieur du solide. Ce phénomène a été bien mis en évidence par CONNOR et coll. (1985) sur des expériences de pyrolyse suivies par thermogravimétrie, où il apparaît de plus que cet écart est d'autant plus important que la masse de l'échantillon est élevée. Or, dans notre cas, les masses ont toujours été importantes.

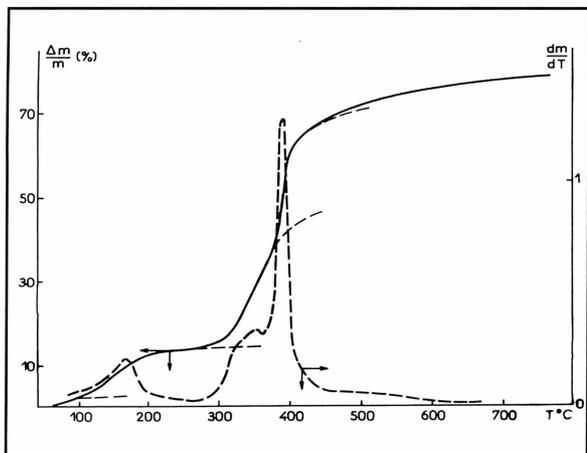


Fig. 6. — Variation de masse (ATG) et de la dérivée de la masse par rapport à la température (dm/dT) pour le bois, en fonction de la température.

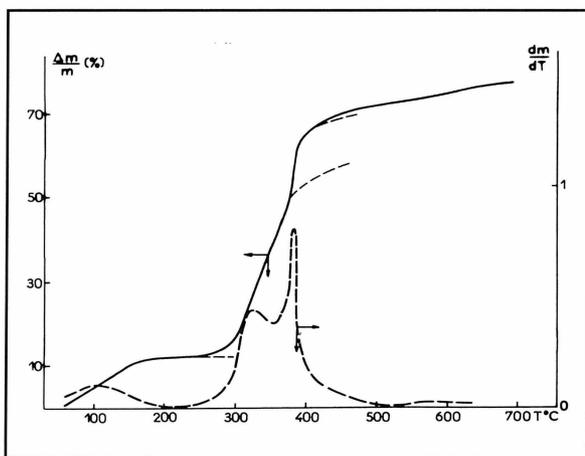


Fig. 7. — Variation de masse (ATG) et de la dérivée de la masse par rapport à la température (dm/dT) pour la bagasse, en fonction de la température.

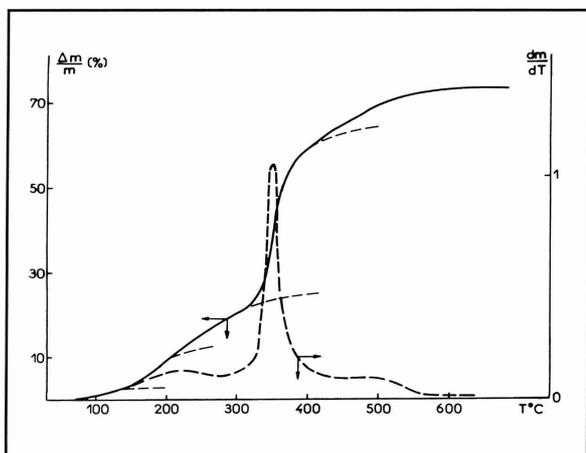


Fig. 8. — Variation de masse (ATG) et de la dérivée de la masse par rapport à la température (dm/dT) pour les tourteaux d'olives, en fonction de la température.

Le tableau III représente les domaines de températures délimitant les différentes zones identifiées dans la littérature et par nous-mêmes.

TABLEAU III
Les zones de décomposition
des principaux constituants de la biomasse
Cellulose (C.), Hémicelluloses (H.C.), Lignine (L.)

Températures (°C)	200	300	400	500	600
Littérature	H.C.				
	C				
	L				
Sciure de bois	H.C.		C.	L.	
Bagasse	H.C.		C.	L.	
Tourteaux	H.C.		C.	L.	

EFFET DE LA PRESSION

Il est généralement admis que la pyrolyse de la biomasse, selon un schéma global proposé par DIEBOLD (1980) et issu d'un consensus général, s'effectue en deux phases :

- La première concerne les réactions de pyrolyse dites primaires mises en jeu dans la matière première solide. Ce sont les réactions de déshydratation et de fragmentation.

- La deuxième est constituée de réactions dites secondaires dans la mesure où elles mettent en jeu les produits primaires obtenus dans la première phase. Elles se déroulent principalement dans la phase vapeur. Ces produits primaires peuvent subir des réactions de fragmentation plus poussée correspondant à la destruction de cycles monomériques, des réactions mettant en jeu des radicaux libres et des réactions de repolymérisation pouvant aller jusqu'à la formation de très grosses molécules apparentées à du charbon de bois (SHAFIZADEH, 1982 ; SLAVJANSKIJ et MEDNIKOV, 1970 ; SOLTES et ELDER, 1981).

Nous avons voulu savoir dans quelle mesure ces réactions de repolymérisation sont sensibles à des variations de pression.

Pour que les réactions secondaires aient lieu, il faut augmenter la concentration des réactifs et leur temps de séjour à la température de réaction. Un des moyens d'élever la valeur de ces deux paramètres est d'augmenter la pression partielle des vapeurs de ces réactifs en travaillant dans un système fermé, par exemple. En effet ROY et coll. (1985) ont montré qu'en diminuant la pression totale des vapeurs de goudron dans le réacteur, et donc au sein des particules de biomasse, ils pouvaient diminuer le rendement en résidu solide. On peut donc imaginer qu'il soit possible, en augmentant la pression de ces vapeurs, d'accroître ce rendement.

TABLEAU IV

**Rendements des produits de la pyrolyse
à une température de 400 °C
(1) autoclave ouvert, (2) autoclave fermé**

Matériau		Rendement en solide (%)	Rendement en liquide (%)	Rendement en gaz (%) par diff.
Sciure de bois	1	37,00	45,11	17,89
	2	42,00	9,55	48,45
Bagasse	1	36,9	46,1	17
	2	42,5	9,11	48,39
Tourteaux d'olives	1	39,7	40,1	20,2
	2	43	9,0	48

En utilisant l'autoclave décrit précédemment, nous avons étudié l'effet de la pression due aux produits volatils de la pyrolyse sur le rendement en résidu solide et en goudron.

Pour cela, dans un premier temps, nous avons maintenu pendant la réaction l'autoclave ouvert et relié à un piège à 0 °C, destiné à retenir les produits condensables. Les goudrons sont considérés comme étant constitués des produits de lavage à l'acétone et au THF (tétra-hydrofurane) du réacteur, du piège et du résidu solide, pour ce dernier pendant une durée de 24 h. Dans un deuxième temps, l'autoclave a été fermé et la réaction de pyrolyse s'est effectuée sous la pression des produits volatils. Cette pression varie au cours de l'avancement de la réaction. Nous ne l'avons mesurée qu'à la température finale de 400 °C où sa valeur de 40 bar est due, pour des parts difficiles à évaluer, à la présence des gaz permanents et des vapeurs de goudron qui n'ont pas réagi.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau IV ci-dessus.

Les résultats obtenus, en ce qui concerne les rendements en charbon de bois, sont en bon accord avec ceux de ROY et coll. (1985), dont les expériences ont été effectuées à 450 °C. En effet, si on compare les augmentations de rendements en charbon de bois résultant de l'augmentation de la pression, obtenues par ces auteurs et par nous-mêmes (tableaux V et VI), on constate des valeurs voisines.

Ces augmentations sont calculées en faisant le rapport de la différence de rendements entre deux expériences effectuées à des pressions successives de 10 et 400 torr pour ROY et de 1 et 40 bar pour nous-mêmes, sur le rendement correspondant à la pression la plus basse.

En ce qui concerne les autres rendements, la tendance pour nos expériences et celles de ROY est la même. On constate une augmentation du rendement en gaz et une diminution du rendement en goudron.

TABLEAU V

Augmentations des rendements (%) en charbon dans le cas des expériences de ROY et coll., 1985

Temps de séjour (s) Vitesse de chauffe (°C/min.)	2	20
	2	11,24
13	19,73	16,52

TABLEAU VI

Augmentation des rendements en charbon dans le cas de nos expériences

La vitesse de chauffe est de 10 °C/min. Le temps de séjour n'est pas connu mais est très long par rapport aux expériences de ROY, puisque notre temps de réaction est de 60 min.

Matériaux	Augmentation du rendement (%)
Bois	13,51
Bagasse	15,17
Tourteaux	8,31

Cependant, la diminution du rendement en goudron et l'augmentation du rendement en gaz sont plus importantes dans notre cas que dans celui de ROY. Cela pourrait être dû soit à nos méthodes respectives d'évaluation des goudrons, soit, plus certainement, aux conditions expérimentales différentes. En effet, les temps de séjour des goudrons au sein des particules sont nettement plus importants dans notre cas et les pressions que nous avons utilisées sont environ 80 fois supérieures à celles de ROY. Or la cinétique chimique nous enseigne, d'une part,

qu'une réaction atteint un degré d'avancement d'autant plus élevé que le temps de séjour des réactifs à la température de réaction est plus important et, d'autre part, que sa vitesse augmente avec l'accroissement des pressions partielles des réactifs.

RICHARD et ROUAN (1989) ont mis au point une thermobalance permettant de mesurer des vitesses de réaction sous haute pression. A l'aide de cet appareil, ils ont étudié l'effet de la pression variant de 1 à 41 bar sur le rendement en résidu solide de la pyrolyse de trois types de tourbe et d'une cellulose. Cette pyrolyse s'effectue à une vitesse de montée en température de 10 °C/min. Cet appareil peut fonctionner soit à débit volumétrique constant, soit à vitesse linéaire des gaz constante pour des pressions croissantes (RICHARD et AHO, 1989).

Ces auteurs constatent qu'en travaillant à débit volumétrique d'azote constant, c'est-à-dire à vitesse linéaire des gaz décroissante et à une température voisine de 400 °C, le rendement en charbon de bois augmente avec la pression. Les augmentations, respectivement de 17,74 %, 18,96 % et 6,78 % pour les trois types de tourbe utilisés, sont du même ordre de grandeur que celles que nous avons nous-mêmes mesurées (tableau VI, p. 74).

Or les conditions expérimentales de ces auteurs, dans ces expériences, sont proches des nôtres. On peut en particulier observer que lorsque l'autoclave est ouvert, à la pression atmosphérique, la vitesse linéaire des gaz au sein de la particule est beaucoup plus grande que lorsque l'autoclave est fermé et que la pression atteint la valeur de 40 bar.

Le résultat obtenu pour la cellulose dans les mêmes conditions expérimentales, 230 % d'augmentation de rendement en résidu solide, nous paraît très important.

Lorsque la vitesse linéaire des gaz est constante (0,0032 m/s), RICHARD et coll. constatent une influence faible de la pression. Or, ces conditions expérimentales peuvent être comparées à celles que nous avons utilisées dans un deuxième type d'expériences, où nous avons voulu déterminer si la présence d'une pression due à des gaz ne jouant pas un rôle évident dans le processus de pyrolyse, tels que les gaz permanents provenant de la pyrolyse, pouvait influencer sur le rendement en résidu solide, en augmentant par exemple le temps de séjour des vapeurs de goudron au sein des particules par un ralentissement des effets de diffusion.

Pour cela nous avons maintenu l'autoclave fermé et augmenté la pression à l'intérieur du réacteur, en introduisant un gaz inerte, l'azote, à des pressions initiales croissantes de 1, 40 et 50 bar. Le manomètre à notre disposition ne nous a pas permis de mesurer la pression totale des gaz et des vapeurs à la température maximale de chaque expérience, dans le cas des pressions initiales d'azote de 40 et 50 bar.

Dans ce type d'expériences, la nature du bois choisi a été le hêtre. Cette essence est bien connue et nous n'avons pas jugé nécessaire d'en déterminer les caractéristiques.

L'utilisation de particules de tailles différentes (diamètre = $d < 500 \mu\text{m}$, $1\,500 < d < 2\,000 \mu\text{m}$, $d > 3\,150 \mu\text{m}$) n'a pas permis de déceler une influence très nette de la granulométrie sur le rendement en charbon de bois.

Le tableau VII regroupe les résultats obtenus. Quatre températures et trois pressions ont été explorées.

TABLEAU VII

Rendements moyens en charbon de bois (%) en fonction de la pression et de la température

P (bar) Tmax. (°C)	1	40	50
250	62,76	64,86	
300	47,67	48,82	48,43
350	45,98	47,41	
400	41,16	42,20	43,10

Les augmentations de rendements en résidu solide (tableau VIII) sont beaucoup plus faibles que celles obtenues dans la série d'expériences précédentes.

Quelle que soit la pression initiale d'azote, les vitesses linéaires de sortie des vapeurs hors des particules sont à peu près constantes (en raison du maintien artificiellement constant de la vitesse linéaire du gaz vecteur pour les expériences de RICHARD et parce que l'autoclave est fermé dans nos expériences). Cependant, le temps de séjour des vapeurs au sein des particules sera plus important dans notre cas.

La présence d'une pression croissante d'azote dans les deux cas aura pour effet de gêner la diffusion des vapeurs hors des particules, d'accroître le temps de séjour au sein de ces particules et ainsi d'augmenter le rendement en résidu solide. Cette augmentation sera plus importante dans notre cas en raison des temps de séjour plus élevés.

TABLEAU VIII

Augmentations des rendements en résidu solide résultant de la présence d'une pression initiale de 40 bar d'azote

Température (°C)	250	300	350	400
Augmentation du rendement (%)	3,34	2,41	3,1	2,52

CONCLUSION

Dans ce travail nous avons pu montrer que les trois types de matériaux utilisés — sciure de pin, bagasse de canne à sucre, tourteaux d'olives — ne présentent pas de différences fondamentales quant aux rendements en produits de la pyrolyse. Nous pouvons donc en conclure qu'au stade de laboratoire ils sont tous trois capables de produire du charbon de bois dans des quantités similaires. En revanche, il est possible que la transposition de ces résultats à l'échelle industrielle pose des problèmes d'adaptation des procédés en raison des différences certaines de propriétés physiques entre ces matériaux telles que la densité, la résistance mécanique, l'humidité...

L'étude de l'effet de la température a montré qu'il était possible de distinguer, relativement nettement, des

domaines de température dominés chacun par la pyrolyse d'un des principaux constituants de la biomasse.

Il a été montré, de plus, que dans le cas où la pyrolyse est effectuée dans un réacteur fermé, initialement à la pression atmosphérique, le rendement en résidu solide semble augmenter d'autant plus que la pression finale est importante. L'élévation de la pression est alors due aux gaz et vapeurs produits de la pyrolyse.

Lorsqu'on augmente la pression initiale dans le réacteur à l'aide d'un gaz inerte, l'augmentation de rendement en résidu solide est nettement moins importante et semble alors due à une diminution des vitesses de diffusion des vapeurs hors des particules.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- CONNOR (M. A.), SALAZAR (C. M.), 1985. — The Pyrolysis of Wood at low heating rates. Proceedings of Symposium on Forest products Research international. Achievement and the future, Pretoria, South Africa, 5, 12, pp. 2-15.
- DIEBOLD (J. P.), 1980. — Workshop summary. Proceedings Specialists' workshop on Fast Pyrolysis of Biomass, Copper Mountain, Colorado, pp. 3-6.
- DOAT (J.), PETROFF (G.), 1975. — Analyse des bois tropicaux, Influence de la composition chimique du bois sur les produits de distillation. Bois et Forêts des Tropiques, n° 159, pp. 55-61.
- DOAT (J.), 1985. — La Carbonisation et le Charbon de Bois. Mémento forestier-C.T.F.T., Chap. 4.
- LUCAS (T.), MOLLE (T. F.), 1980. — Production d'énergie mécanique par gazéification de la paille. Rapport de fin d'études CEE.
- NUNN (T. R.), HOWARD (J. B.), LONGWELL (J. P.), PETERS (W. A.), 1985. — Studies of the rapid pyrolysis of sweet gum hardwood. Fundamentals of thermochemical biomass conversion, Elsevier Applied Science Publishers London and New York, pp. 293-314.
- RICHARD (J. R.), AHO (M. J.), 1989. — The effects of Pressure on the Pyrolysis of solid Fuels. A Comparison of three Fuel Peat types. 5th European Conference, Biomass for Energy and Industry, Lisbon.
- RICHARD (J. R.), ROUAN (J.-P.), 1989. — A new apparatus to measure the reaction rates of wood and coal char in a high-pressure environment. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 15, pp. 307-313.
- ROY (C.), DE CAUMIA (B.), BROUILLARD (D.), MENARD (H.), 1985. — The pyrolysis under vacuum of Aspen poplar. Fundamentals of Thermochemical Biomass Conversion. Elsevier Applied Science Publishers London and New York, pp. 237-256.
- SCHWOB (Y.), 1980. — Le Charbon de Bois et les dérivés de la Carbonisation. Produits Chimiques Ugine-Kuhlmann.
- SHAFIZADEH (F.), 1982. — Introduction to Pyrolysis of Biomass. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 3, pp. 283-305.
- SLAVJANSKIJ (A. K.), MEDNIKOV (F. A.), 1970. — Technologie der Holzchemischen. Production. Lesnoya Promylenost, S, pp. 5-26.
- SOLTES (E. J.), ELDER (T. J.), 1981. — Pyrolysis. Organic Chemicals from Biomass, Editeur Dr. Goldstein (I. S.), CRC Press Inc., Boca Raton, Florida, pp. 63-95.
- VOVELLE (C.), MELOTTEE (H.), 1982. — Modélisation de la pyrolyse oxydante ou non oxydante de bois ou de déchets végétaux à partir de leurs composants. Energy from Biomass, 2nd E.C. conference, Applied Science publishers London, New York, pp. 925-929.