Nancy-Université
Université Henri Poincaré

AgroParisTech
ENGREF
INSTITUT DES SCIENCES ET INDUSTRIES DU VIVANT ET DE L'ENVIRONNEMENT
PARIS INSTITUTE OF TECHNOLOGY FOR LIFE, FOOD AND ENVIRONMENTAL SCIENCES

lermab

Master 2 Mécanique, Energie, Procédés et Produits, Spécialité Recherche "Sciences du Bois et des Fibres"

RAPPORT DE STAGE, JUILLET 2007

Etude de la pyrolyse ménagée du bois : mise au point d'un four de traitement thermique, essais expérimentaux et utilisation d'un code numérique de simulation

Julien COLIN

Encadrant :
Romain REMOND

Master 2 Mécanique, Energie, Procédés et Produits, Spécialité Recherche "Sciences du Bois et des Fibres"

RAPPORT DE STAGE, JUILLET 2007

Etude de la pyrolyse ménagée du bois : mise au point d'un four de traitement thermique, essais expérimentaux et utilisation d'un code numérique de simulation

Julien COLIN

Encadrant :
Romain REMOND

FICHE SIGNALÉTIQUE D'UN TRAVAIL D'ÉLÈVE FIF

F.I.F. - E.N.G.R.E.F.	TRAVAUX D'ELEVES
TITRE : Etude de la pyrolyse ménagée du bois : mise au point d'un four de traitement thermique, essais expérimentaux et utilisation d'un code numérique de simulation	Mots clés Traitement thermique, procédé, transferts couplés de chaleur et de masse, simulation numérique.
AUTEUR(S) : Julien COLIN	Promotion : 15e promotion de la FIF
Caractéristiques : nombre de volumes : 1 ; nombre de pages : 40	

CADRE DU TRAVAIL		
ORGANISME PILOTE : Laboratoire d'Etude et de Recherche sur le Matériau Bois Nom du responsable : Romain Rémond Fonction : Ingénieur de recherche ENGREF		
Nom du correspondant ENGREF : Pierre-Yves COLIN		
Tronc commun ☐ Option ☐ Spécialité ☐	Stage entreprise ☐ Stage étranger ☐ Stage fin d'études ☐ Date de remise : septembre 2007	Autre ☒
Contrat avec Gref Services Nancy	☐ OUI	☒ NON

SUITE À DONNER (réservé au service des études)
☐ - diffusable. ☐ - confidentiel de façon permanente. ☐ - confidentiel jusqu'au / / puis diffusable.

Résumé

Le traitement thermique du bois en atmosphère inerte permet de conférer à ce matériau une meilleure stabilité dimensionnelle et de le préserver face aux dégradations biologiques (insectes, champignons…). Malgré une bonne maîtrise des caractéristiques du bois ayant subi ce traitement en laboratoire, ce procédé s'avère délicat à l'échelle industrielle, notamment pour garantir l'homogénéité des produits. Il apparaît donc nécessaire de développer des outils permettant de prédire les transformations subies par le bois lors de ce traitement.

Cette étude vise à mettre au point un dispositif expérimental qui sera utilisé pour la validation d'un code de simulation numérique. Nous présenterons donc dans ce rapport le dispositif mis au point lors de ce stage, les résultats expérimentaux obtenus et quelques simulations numériques. Même si, faute de temps, le code numérique de pyrolyse n'a pas pu être validé, les résultats présentés sont encourageants. Le dispositif permettra prochainement d'effectuer cette validation.

Mots clés : Traitement thermique, procédé, transferts couplés de chaleur et de masse, simulation numérique.

Abstract

The heat treatment of the wood in inert atmosphere allows to confer on this material a better dimensional stability and to protect it against biological damages (insects, fungi…). In spite of a good control of heat-treated wood characteristics in laboratory conditions, this process becomes delicate in industrial scale, especially to guarantee the homogeneity of products. Thus it seems necessary to develop tools allowing to predict the transformations of wood during this treatment.

The main objective of this work was finalizing to design and built an experimental device which will be used for the validation of a numerical code of simulation. Thus we present in this report the device finalized during this training course, the experimental results obtained and some computing simulations. Even if, for lack of time, the numerical code of pyrolysis was not able to be validated, the presented results are encouraging. The device will soon allow to make this validation.

Keywords: heat treatment, process, heat and mass coupled transfers, digital simulation.

Remerciements

Au terme de ce stage au sein de l'équipe Anatomie et Physique du Bois du LERMAB, je tiens à remercier toutes les personnes qui m'ont guidé et soutenu. Ce stage a été pour moi véritablement enrichissant sur le plan scientifique, technique et humain.

Je remercie en premier lieu Patrick Perré qui m'a accueilli au sein de son équipe et qui a accordé une attention particulière à mes envies lors de la définition du sujet de ce stage.

Je tiens exprimer ma profonde reconnaissance à Romain Rémond qui m'a encadré et a consacré une partie de son temps de recherche de ces dernières semaines à l'achèvement de ce travail.

Je remercie également les personnes qui m'ont apporté de précieuses solutions techniques et notamment Philippe Jacquin et Michel Contal.

Merci à toute l'équipe de thésards et stagiaires pour l'ambiance, l'intégration des "pt'its nouveaux" et pour les échanges constructifs.

Merci à toute l'équipe de permanents pour l'écoute, la confiance et l'autonomie que vous m'avez accordées.

Enfin, je tiens à remercier sincèrement Isabelle Schmitt pour avoir géré mon flot de commandes et avoir su réduire les délais en gardant le sourire.

Sommaire

Introduction 1

1 Le bois et son traitement thermique : état de l'art 3

1.1 Le traitement thermique du bois 3
1.1.1 Présentation du principe et de l'intérêt du procédé 3
1.1.2 Présentation des technologies 4
1.1.2.1 Le procédé hollandais 4
1.1.2.2 Le procédé allemand 4
1.1.2.3 Le procédé finlandais 5
1.1.2.4 Le procédé français 5

1.2 Origine et composition chimique du bois 5
1.2.1 Changement d'échelle : du tronc à la molécule 5
1.2.1.1 Présentation des différents constituants chimiques du bois 6

1.3 Les dégradations thermiques du bois en pyrolyse ménagée 7
1.3.1 Dégradation de la cellulose 8
1.3.2 Dégradation des hémicelluloses 9
1.3.3 Dégradation des lignines 9
1.3.4 Bilan et modèle retenu 10

2 Description du dispositif 13

2.1 Le réacteur expérimental 13
2.1.1 L'étuve 14
2.1.2 Le contrôle du taux d'oxygène 14
2.1.3 Dispositif de refroidissement 15
2.1.4 Système de commande du réacteur 15

2.2 Matériel de suivi des profils et cinétiques dégradations 16
2.2.1 Suivi de la perte de masse 16
2.2.2 Détermination des profils de température 18
2.2.3 Mesure de la pression et de la température en un même point de l'échantillon 18
2.2.4 Acquisition des données 20

2.3 Perspectives : améliorations à venir du dispositif 21

3 Etude expérimentale 23

3.1 Matériel végétal 23
3.1.1 Origine et dimensions du billon étudié 23
3.1.2 Plan d'échantillonnage et préparation des échantillons avant traitement 23

3.2 Conditions expérimentales 24

3.3 Résultats et interprétations 25

3.3.1 Evolution temporelle du gradient de température de l'échantillon 25
3.3.2 Evolution de la pression en différents points de l'échantillon au cours du temps 26
3.3.3 Suivi de la perte de masse 27

4 Utilisation d'un code numérique de simulation 29

4.1 Présentation du code numérique de simulation de la pyrolyse ménagée 29
4.1.1 Définition des équations de conservation et de dégradation mises en jeu 29
4.1.2 Résolution numérique 31

4.2 Simulation numérique du traitement thermique 32

Conclusion 37

Bibliographie 38

Introduction

Le réchauffement climatique actuel, lié à l'augmentation du taux de dioxyde de carbone atmosphérique, et l'épuisement inéluctable des gisements d'hydrocarbures fossiles (dont sont issus les matières synthétiques) encouragent la société et les pouvoirs publics à réfléchir au développement et à la promotion des matériaux renouvelables et notamment ceux issus de la biomasse. Ceci se traduit par exemple par l'Accord-Cadre "Bois-Construction-Environnement" à travers lequel les signataires s'engagent à promouvoir l'utilisation du bois dans la construction (l'objectif est d'accroître de 25 % la part de marché du bois dans la construction d'ici à 2010 pour atteindre 12,5 %).

Cependant, le bois présente des défauts naturels (déformations, pourritures…) lié à son origine biologique. Ceci conduit l'utilisateur à lui faire subir des traitements qui sont loin d'être écologiquement neutres, mettant en péril la démarche de promotion du bois. Ce constat a incité les décideurs politiques, les industriels et les chercheurs à développer de nouveaux procédés de traitement à impact écologique limité. C'est dans ce contexte qu'est né le traitement thermique du bois. Il permet un gain de stabilité dimensionnelle et de résistance à la dégradation biologique du bois. Ce nouveau procédé est maintenant bien maîtrisé à l'échelle expérimentale mais il soulève de nombreux problèmes techniques liés à la reproductibilité du traitement et à l'homogénéité du traitement en tout point de la charge traitée et en tout point des pièces qui constituent cette charge.

Cette étude a donc pour but de mettre au point un outil expérimental de validation du module numérique de pyrolyse ménagée (Rousset, 2006) inclus dans TransPore, code numérique permettant de simuler les transferts couplés de chaleur et de masse en milieux poreux (Ben Nasrallah et Perré, 1988 et Perré et Degiovanni, 1990, Perré et Turner, 1999).

Dans la première partie de ce rapport, nous avons montré en quoi les technologies existantes présentent un intérêt face aux traitements de préservation et stabilisation "classiques". Nous avons également décrit les mécanismes de dégradation du bois lors de ce traitement. La seconde partie est consacrée à la description du dispositif mis au point lors de ce stage. Les résultats expérimentaux issus de ce dispositif sont présentés dans la troisième partie. Enfin, nous conclurons ce mémoire par la présentation de quelques résultats de la simulation numérique.

1 Le bois et son traitement thermique : état de l'art

1.1 Le traitement thermique du bois

1.1.1 Présentation du principe et de l'intérêt du procédé

Les matériaux synthétiques ont pris dans notre société une place prépondérante, mais, suite à la flambée des cours du pétrole dont ils sont issus et une prise de conscience écologique collective, nous pouvons imaginer que le bois retrouve un peu de son attrait d'autrefois. Cependant, il ne faut pas perdre de vue que le bois est un matériau complexe et qui se révèle parfois capricieux. En effet, pour que le bois puisse rivaliser avec les autres matériaux, l'utilisateur doit maîtriser sa transformation (usinage, assemblage, finition), sa stabilité dimensionnelle et sa durabilité face aux facteurs biotiques (insectes, champignons…) ou abiotiques (humidité, UV…). En Europe, certaines essences présentent une durabilité naturelle suffisante (chêne, châtaignier, robinier, douglas, mélèze…). Mais les essences autochtones à croissance relativement rapide (pin, épicéa, peuplier, hêtre…) sont généralement peu naturellement durables pour une utilisation extérieure. Pourtant, leur utilisation est largement favorisée par leur prix souvent inférieur à celui des premières essences évoquées. De nombreuses sociétés ont donc mis sur le marché des produits chimiques de préservation (créosotes, CCA, carbamates…). Cependant, ce marché est soumis à une réglementation de plus en plus restrictive (directive biocide 98/8EC de l'Union Européenne par exemple). L'imprégnation chimique pose des problèmes tout au long du cycle de vie du produit : elle génère des déchets lors de sa synthèse, son utilisation nécessite des précautions particulières de protection et elle rend le bois traité difficile à recycler (il doit être incinéré dans des chaudières dotées d'équipements spécifiques de dépollution des fumées). De même, il existe des produits chimiques destinés à améliorer la stabilité dimensionnelle du bois (polyéthylèneglycols, Impreg, Compreg…) qui présentent les mêmes défauts que les produits de préservation. C'est dans ce contexte que de nouvelles techniques visant à substituer les traitements chimiques se développent.

Afin de remédier aux problèmes de l'hygroscopicité du bois, entraînant des variations dimensionnelles, et de sa sensibilité aux dégradations biologiques (insectes, champignons), de nombreuses sociétés ont développé des procédés de traitement thermique du bois au cours de ces dernières années. Il s'agit de technologies qui ont pour objectif commun d'appliquer une montée en température progressive du bois en l'absence d'oxygène, ce qui ralentit les réactions thermochimiques et favorise le contrôle du procédé. Des modifications chimiques, notamment des liaisons intermoléculaires (pontages chimiques entre les constituants du bois, réticulation de la matière ligno-cellulosique), confèrent au matériau une meilleure stabilité dimensionnelle (Mouras, Girard et al. 2002) et une meilleure durabilité au détriment de ses propriétés mécaniques, notamment de sa résilience (Santos, 2000).

Le traitement des bois par haute température constitue une solution séduisante dans la mesure où les bois chauffés sont exempts de produits chimiques toxiques dont l'élimination est pour le moins problématique et très onéreuse. Ces procédés sont présentés comme des technologies à faible impact environnemental : l'ensemble des opérations de traitement liées aux petites quantités de composés organiques présents dans les vapeurs extraites au cours de la thermolyse s'effectuent aisément par des méthodes d'incinération par réinjection des gaz dans le procédé. Globalement, le bilan écologique est très positif. En outre, ces procédés élargissent les possibilités de valorisation d'essences qui, jusqu'à aujourd'hui, étaient qualifiées de peu durables et peu rentables économiquement : le bois traité peut être utilisé en extérieur. Le peuplier, habituellement utilisé en emballage, peut servir comme bardage après

traitement thermique (Permadi, 2000). Le bois est à nouveau compétitif vis-à-vis des autres matériaux sur un plan technologique tout en conservant son avantage écologique (Figure 1).

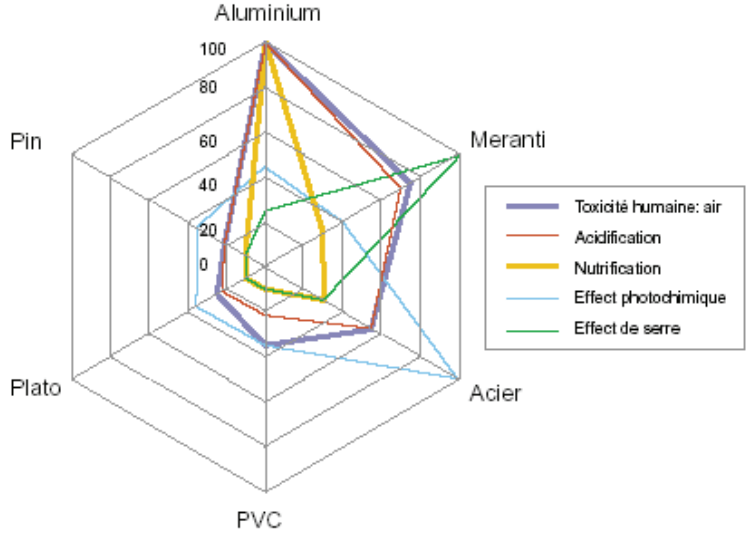


Figure 1 : Effets écologiques relatifs de châssis de fenêtre fabriqués à partir de cinq matières premières différentes et comparés au bois traité thermiquement par la technologie Plato (source Plato)

Mais le principal bémol est l'interdiction de l'utilisation du bois traité thermiquement en structure.

1.1.2 Présentation des technologies

(Chanrion et Schreiber, 2002)

1.1.2.1 Le procédé hollandais

La société *Plato* (pour *Providing Lasting Advanced Timber Option*) propose sur le marché un bois traité thermiquement ayant subi quatre étapes. Avant le traitement, l'humidité du bois est ramenée à 18 %. Puis le bois est soumis à une hydro-thermolyse pendant 4 à 5 heures : le bois est chauffé à une température comprise entre 150 et 180 °C en milieu aqueux à pression de vapeur saturante. Pendant 3 à 5 jours, le bois est ensuite séché en séchoir industriel conventionnel. Enfin, une étape de durcissement est entreprise : le bois est chauffé 14 à 16 heures à une température comprise entre 150 et 190 °C en atmosphère sèche.
Cette technologie permet d'améliorer des essences de bois non durables (épicéa, pin, pin radiata, bouleau…).

1.1.2.2 Le procédé allemand

Le principe du procédé *OHT* de la société *Menz Holz* consiste à charger les bois secs (6 %) dans un autoclave qui est rempli d'huile végétale (colza, lin ou tournesol) chaude. En fonction des propriétés visées du nouveau matériau et de la consommation d'huile envisagée, différents niveaux de traitement sont préconisés avec des températures comprises entre 180 et 260 °C et des pressions comprises entre 2 bar et 14 bar. Une ultime phase de réchauffement à l'air (60 à 220 °C) peut permettre le durcissement de la couche d'huile présente à la surface du bois. La durée d'un cycle est de l'ordre de 18 heures comprenant les phases de montée en température, de traitement et de refroidissement. La technologie *Menz Holz* semble bien adaptée aux essences de bois peu imprégnables (pin ou épicéa) et aux pièces de forte section.

1.1.2.3 Le procédé finlandais

Il s'agit d'un procédé développé par le Centre Finlandais de Recherche Technique (VTT). Les produits issus de cette technologie portent l'appellation *Thermowood*.

La technologie comprend trois phases distinctes durant lesquelles l'enceinte chauffante est constamment saturée en vapeur d'eau pour assurer un contrôle optimal de l'atmosphère (faible taux d'oxygène) et du procédé. La première phase est un séchage classique à 100°C puis à haute température (180°C). Cette étape peut durer jusqu'à 48 heures. Avant le traitement thermique proprement dit, les bois ne doivent pas dépasser 10% d'humidité pour éviter les risques de collapse et de fissuration. La deuxième phase correspond au traitement thermique durant lequel la température du four est maintenue constante. Le couple temps/température (30 minutes à 4 heures/150 °C à 240 °C) détermine la qualité du produit final. L'atmosphère est saturée par la vapeur d'eau mais aussi par les gaz de pyrolyse. La troisième phase correspond à la stabilisation du produit. Le refroidissement jusqu'à la température ambiante est assuré par pulvérisation d'eau. Cette phase de stabilisation dure au minimum 24 heures.

Les essences traitées sont le pin, l'épicéa, le bouleau et le tremble. Habituellement, les résineux subissent un traitement plus agressif que les feuillus, essentiellement à cause de leur utilisation finale. Les résineux, utilisés en extérieur (bardage, parois, etc.), nécessitent plus de protection vis-à-vis de l'humidité alors que les feuillus dont la qualité principale est la couleur et le grain sont utilisés en intérieur (meubles, parquets, etc.).

1.1.2.4 Le procédé français

Le bois traité thermiquement en France est vendu par la société NOW (New Option Wood) sous le nom bois *rétifié* La *rétification* (1995) est un néologisme issu de la contraction des termes "réticulation" et "torréfaction". Le procédé consiste en une pyrolyse ménagée, sous atmosphère inerte entretenue par apport d'azote gazeux. La température et la pression sont contrôlées. De manière générale, on distingue deux étapes. La première étape est une phase endothermique correspondant au séchage (entre 20 °C et 150 °C). La seconde se déroule entre 180 °C à 250 °C. Le bois subit alors d'importantes réactions chimiques, très variables selon les essences mais une tendance commune à l'exothermicité est observée.

1.2 Origine et composition chimique du bois

Afin de mieux comprendre les phénomènes mis en jeu lors du traitement thermique, nous nous devons d'étudier l'origine du matériau bois et l'implication de celle-ci sur les réactions de dégradation.

1.2.1 Changement d'échelle : du tronc à la molécule

Le bois est un tissu végétal que l'on trouve dans toutes les structures rigides (racines, tronc et branches) des arbres et arbustes, feuillus et résineux. Dans l'arbre, il assure les rôles de soutien, de conduction de la sève brute et de réserve en période défavorable. Ce matériau est constitué d'une superposition de couches coaxiales de cellules. En milieu tempéré, cette superposition est saisonnière, ce qui explique la présence de cernes (Figure 2).

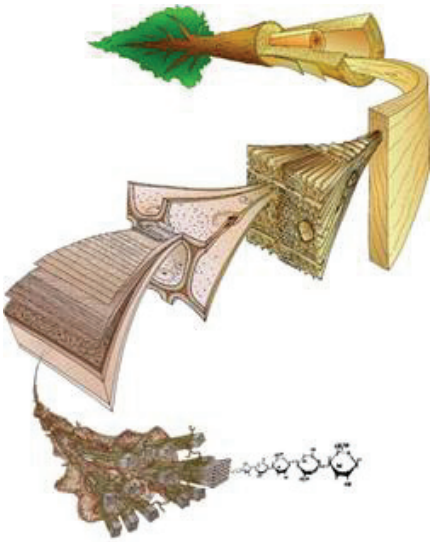


Figure 2 : Différentes échelles d'observation d'un bois de résineux (Harrington, 1996)

La paroi des cellules présente une structure multi-lamellaire (Figure 2). Les couches et sous-couches de cette paroi se différencient les unes des autres par leur composition chimique (Tableau 1) et par l'organisation des constituants.

Couches de la paroi		Cellulose	Hémicelluloses	Lignines
Lamelle moyenne		5%	10%	85%
Paroi primaire		10%	15%	75%
	S1	30%	30%	40%
Parois secondaires	S2	50%	30%	20%
	S3	50%	35%	15%

Tableau 1 : Composition des différentes couches de la paroi cellulaire (d'après Guitard, 1987)

Globalement on considère que le bois de résineux est constitué à 50 % de cellulose, 25 % d'hémicellulose et 25 % de lignines (Figure 3).

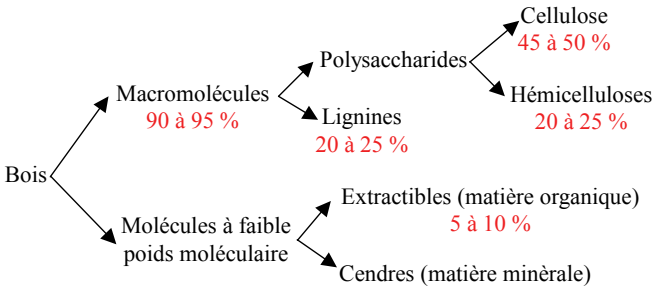


Figure 3 : Schéma général des constituants du bois

1.2.1.1 Présentation des différents constituants chimiques du bois

1.2.1.1.1 La cellulose

La cellulose est le composé principal du bois. Il s'agit d'un homopolysaccharide à haut poids moléculaire ($(C_6H_{10}O_5)_n$). Chaque molécule est constituée d'un enchaînement de cellobioses (deux β-D-anhodroglucopyranoses) liés par une liaison glycosidique β(1→4) (Figure 4).

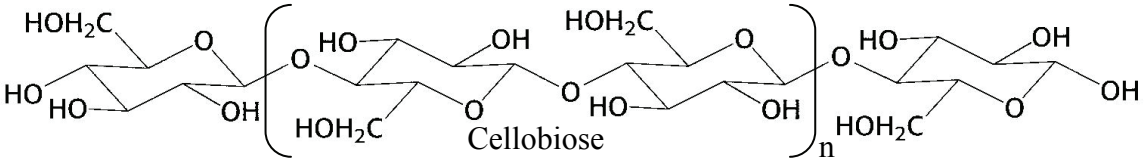


Figure 4 : La cellulose, une succession de cellobioses liés en β(1→4) (d'après Berg *et al.*, 2002)

Compte tenu de la configuration du premier carbone asymétrique, de nombreuses liaisons hydrogène intra et intermoléculaires peuvent se former et les chaînes formées deviennent linéaires. En outre, les liaisons hydrogène intermoléculaires favorisent la formation de complexes supramoléculaires appelés microfibrilles. Au sein de ces microfribrilles, les molécules de cellulose sont liées de façon ordonnée ou non pour former respectivement la cellulose cristalline ou la cellulose amorphe. Ces deux types de cellulose ont des propriétés très différentes : la cellulose amorphe est plus sensible aux dégradations chimiques et thermiques et présente une affinité pour l'eau supérieure à celle de la cellulose cristalline. Cette affinité supérieure s'explique par le fait que les sites des liaisons hydrogène de la cellulose amorphe sont plus accessibles pour les molécules d'eau qui, lorsqu'elles s'intercalent entre deux molécules de cellulose, provoquent un gonflement. Le traitement thermique du bois permet donc notamment de dégrader ou modifier préférentiellement la

cellulose amorphe (Sivonen *et al.*, 2002), ce qui augmente le taux de cellulose cristalline (Bhuiyan *et al.*, 2001) et favorise ainsi la stabilité dimensionnelle du bois.

1.2.1.1.2 Les hémicelluloses

Les hémicelluloses forment une classe des polysaccharides très variée. Elles sont constituées d'une chaîne principale ramifiée.

Chez les résineux, les galactoglucomannes constituent le type d'hémicellulose le plus répandu (20 à 25 % de la masse du bois). La chaîne principale est constituée de β-D-glucopyranoses et de β-D-mannopyranoses ((Glu:Man)=1:3) liés en β(1→4). Les ramifications correspondent à des α-D-galactopyranoses liés en α(1→6) sur les mannoses ou les glucoses et à des groupements acétyles liés au carbone 2 ou 3 du mannose.

Les hémicelluloses sont intimement liées à la cellulose dans la paroi où elles constituent une matrice amorphe ayant des propriétés hydrophiles.

1.2.1.1.3 Les lignines

Les lignines sont un ensemble de polymères polyphénoliques de poids moléculaire élevé, de composition et structure variables et complexes. Elles résultent de la polymérisation de trois alcools phénoliques (alcool coumarylique, coniférylique et sinapylique (Figure 5)). La variabilité des lignines repose sur la multiplicité des unités de base et des types de liaisons.

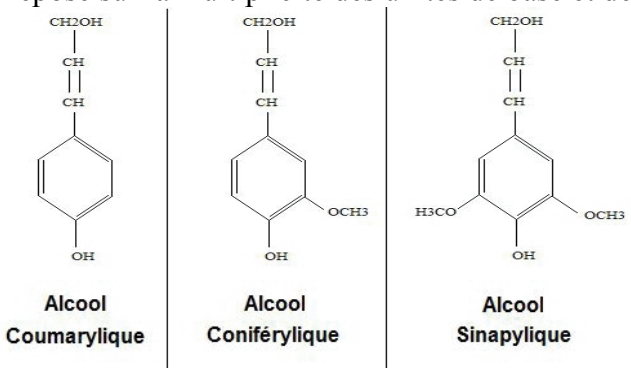


Figure 5 : Unités précurseurs des lignines

La présence de nombreux noyaux aromatiques (Figure 5) confère des propriétés hydrophobes à la matrice amorphe qu'elle constitue dans la paroi végétale.

1.2.1.1.4 Les autres constituants du bois

Le bois présente également une grande variété d'autres constituants : des composés minéraux (cristaux de silice par exemple), des composés organiques extractibles (tannins, flavonoïdes…), des molécules de réserve (amidon) et des constituants de la paroi (composés pectiques).

1.3 Les dégradations thermiques du bois en pyrolyse ménagée

Nous allons dès à présent nous intéresser aux mécanismes de dégradation des trois constituants principaux du bois lors de la pyrolyse ménagée. Pour ce faire, nous nous appuierons sur les travaux de P. Rousset (Rousset, 2004, Rousset *et al.*2006) qui a mené une étude bibliographique poussée concernant la description thermochimique du traitement thermique du bois. Ainsi, nous exposerons une approche analytique en caractérisant séparément les trois composés. Ce travail repose sur l'hypothèse de l'additivité des réponses de chacun de ces composants.

Il s'agit donc de déterminer pour chaque composé le mécanisme de pyrolyse ménagée (réactions unique, successives ou parallèles). Puis, pour chaque réaction, il faudra suivre l'avancement α au cours du temps par résolution de l'équation différentielle suivante :

$$\frac{d\alpha}{dt}=k(T).(1-\alpha)^n \text{ avec } \alpha=\frac{m_0-m}{m_0-m_\infty} \text{ et } n \text{ l'ordre de la réaction.}$$

k(T) est la constante de vitesse déduite de la loi d'Arrhenius : $k(T)=A.\exp(-E/R.T)$ avec *A*, *E*, *R* et *T* respectivement le facteur pré exponentiel (s^{-1}), l'énergie d'activation ($J.mol^{-1}$), la constante des gaz parfaits (8,314 $J.K^{-1}.mol^{-1}$) et la température (K). Pour chaque réaction ont donc été déterminées les trois constantes *n*, *A* et *E*.

1.3.1 Dégradation de la cellulose

De façon générale, le traitement conduit à une augmentation sensible du taux de cristallinité global de la cellulose. La raison la plus probable est une cristallisation des zones amorphes. Ces zones amorphes de la cellulose sont très réactives par rapport à la partie hautement cristalline, les molécules moins ordonnées étant préférentiellement dégradées. Ceci peut aussi expliquer l'augmentation relative du taux de cristallinité lors du traitement thermique.

La première description de la dégradation de la cellulose date de 1956 par Stamm (mécanisme mono-réactionnel). C'est en 1971 qu'est exposé le premier mécanisme pluri-réactionnel (Broido et Weinstein, 1971) (Figure 6).

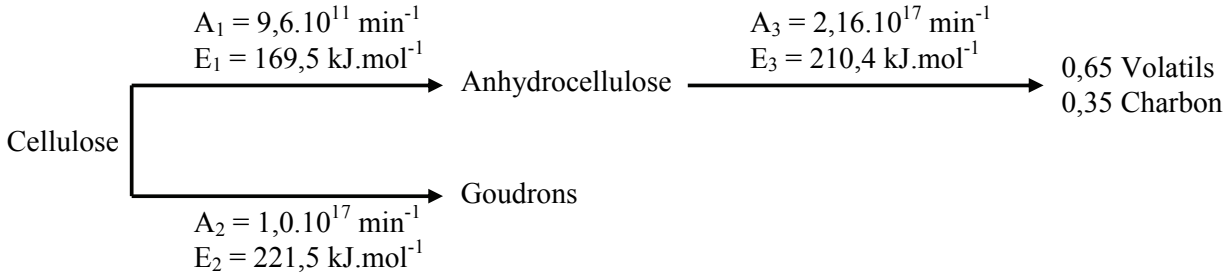


Figure 6 : Mécanisme de dégradation de la cellulose selon Broido et Weinstein

La réaction 1 est endothermique et se déroule entre 200 et 280 °C tandis que la réaction 3 est exothermique au-delà de 280°C. La réaction compétitive 2 est, elle aussi, endothermique.

Ce mécanisme a été légèrement modifié (Shafizadeh et Bradbury, 1979). L'étape d'initiation 1 correspondrait alors à la formation d'une cellulose active caractérisée par un degré de polymérisation divisé par dix. En outre, la réaction 2 de formation des goudrons n'est compétitive que de la réaction 3. Puis, ces mécanismes ont été simplifiés (Varhegyi *et al.*, 1994) par élimination de l'étape d'initiation (Figure 7).

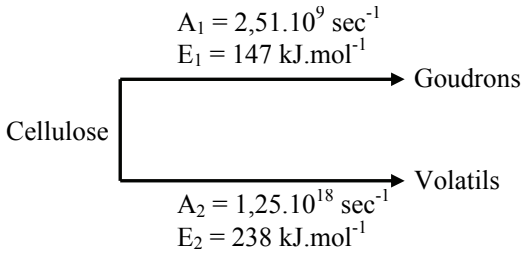


Figure 7 : Modèle réactionnel de Broido-Shafizadeh modifié par Varhegyi *et al.*

Ce mécanisme est souvent proposé comme interprétation la plus sérieuse de la décomposition thermique de la cellulose. D'autres auteurs proposent des mécanismes à

réactions consécutives (Alves et Figueiredo, 1989) ou des mécanismes mono-réactionnels (notamment pour les vitesses de chauffe supérieures à 2 °C.min^{-1})

1.3.2 Dégradation des hémicelluloses

Comme nous l'avons exposé précédemment, les hémicelluloses sont un groupe varié de polysaccharides dont la nature et la proportion varient sensiblement d'une espèce à l'autre. Or, des études ont montré que de faibles différences dans la structure chimique influencent de façon significative la dégradation thermique des saccharides. En effet, plus la structure moléculaire est complexe, plus la température de dégradation est élevée (Williams et Besler, 1994). L'analyse bibliographique menée par P. Rousset (Rousset *et al.*, 2006) présente logiquement une large gamme de mécanismes réactionnels et de valeurs pour les paramètres cinétiques.

Les hémicelluloses sont les composés les moins stables lors du traitement thermique, elles sont dégradées dans leur totalité après quelques heures de traitement. De plus, la formation d'acide acétique (scission des groupements O-acetyl) ou formique (dégradation des acides glucuroniques) lors de cette dégradation catalyserait la scission des carbohydrates et des lignines. On comprend alors que les hémicelluloses jouent donc un rôle important dans l'initiation et la propagation des réactions de pyrolyse.

On peut trouver dans la littérature trois types de mécanismes réactionnels pour décrire la dégradation des hémicelluloses.

- Mécanisme à réactions parallèles indépendantes (Di Blasi et Lanzetta, 1997) : l'une aboutit à la formation de matières volatiles et l'autre à un produit intermédiaire. Ce dernier est dégradé en charbon et en gaz pour des températures plus élevées (supérieures à 300 °C).
- Mécanisme à réactions successives (Varhegyi *et al.*, 1989) (Figure 8).

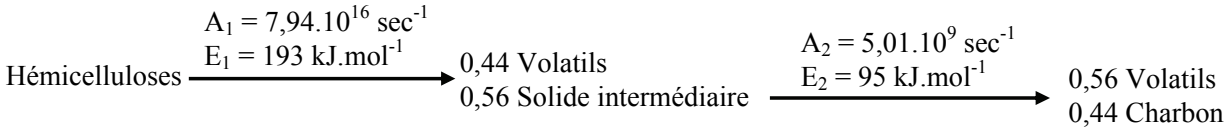


Figure 8 : Mécanisme de dégradation des hémicelluloses selon Varhegyi *et al.*

- Mécanisme à réactions combinées (Koufopanos *et al.*, 1989) : une première réaction d'ordre 0 correspond à une dépolymérisation. Elle est suivie par deux réactions compétitives d'ordre 1,5 conduisant à la formation de volatils et de résidus carbonés.

Par calcul numérique et essais expérimentaux, P. Rousset *et al.* (2006) ont montré que le second modèle était le plus à même de simuler les cinétiques de dégradation des hémicelluloses. De plus, ce modèle est le seul des trois à présenter une sensibilité nette à la température de traitement, ce qui est conforme aux résultats expérimentaux.

1.3.3 Dégradation des lignines

Des trois composés principaux du bois, la lignine serait celui qui commence à être altéré dès les basses températures (110 à 200 °C). Il semblerait qu'à ces températures, seules des réactions de condensation soient présentes. La dégradation réelle n'interviendrait qu'au-delà de 400 °C (Avat, 1993). Plusieurs types de réactions sont mis en jeu à basse température (inférieure à 250 °C). Différents travaux ont montré une forte interaction entre les différents groupes fonctionnels : les groupements hydroxyles catalysent la rupture des groupements carboxyles, entraînant la formation d'eau et de dioxyde de carbone (Jakab *et al.,* 1997). D'autres études ont montré que le traitement thermique favorise la formation de radicaux phénoxyles sur les noyaux aromatiques des lignines (Florentin, 2003). En effet, par leur capacité antioxydante, les lignines peuvent désactiver, grâce à des réactions de transfert

radicalaire, les radicaux peu stables formés lors de la dégradation des hémicelluloses en formant des radicaux phénoxyles stables. Des analyses RMN ont montré que la modification des lignines était liée à des réactions de thermo-réticulation : des ruptures homolytiques et des recombinaisons intramoléculaires auraient lieu simultanément (Van der Hage *et al.*, 1993). Ainsi, il y aurait une augmentation de la fréquence des liaisons carbone-carbone et une diminution des groupements éthers, ce qui conduirait à un réseau de lignines plus résistant.

Pour décrire cette altération des lignines, une réaction unique irréversible d'ordre 1 est généralement le schéma le plus fréquemment utilisé. On retiendra le mécanisme réactionnel proposé par P.T. Williams et S. Besler (Williams et Besler, 1994) (Figure 9) qui est en accord avec les essais expérimentaux de dégradation de lignine et de bois :

$$\text{Lignines} \xrightarrow[E_1 = 124{,}3\ \text{kJ.mol}^{-1}]{A_1 = 2{,}77.10^{7}\ \text{sec}^{-1}} \text{Volatils + Charbon}$$

Figure 9 : Mécanisme de dégradation des lignines selon Williams et Besler

1.3.4 Bilan et modèle retenu

Cette étude porte sur le traitement thermique du bois selon le procédé français (*rétification*) : pyrolyse ménagée en atmosphère inerte. Le bilan des dégradations chimiques et des bénéfices pour le bois *rétifié* est exposé par la Figure 10.

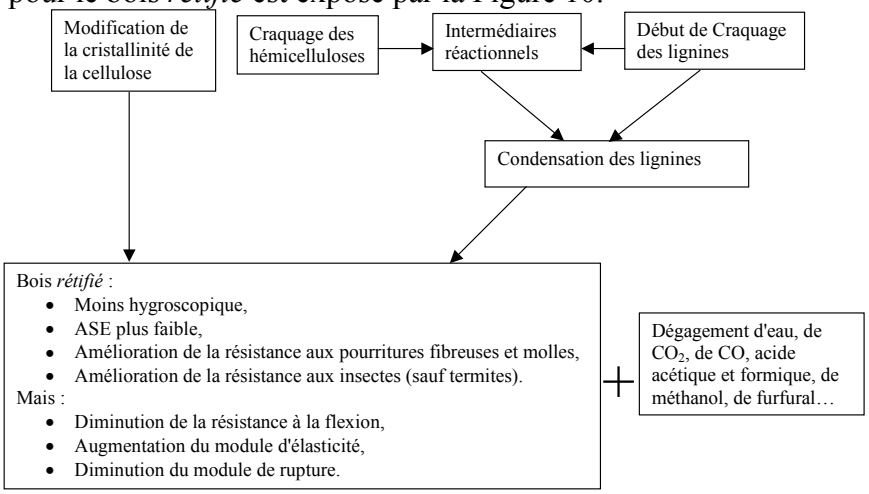


Figure 10 : Synthèse de la rétification (modifications chimiques, influence sur les propriétés technologiques du bois et rejets au cours du traitement)

Suite à ce constat, nous allons pouvoir étudier le procédé de traitement thermique sous azote. Pour ce faire, nous poursuivrons notre étude par un travail expérimental. Il vise à recueillir, au cours du traitement, des informations telles que la température et la pression en divers points de l'avivé et sa masse.

Enfin, nous pourrons confronter ces résultats expérimentaux à des résultats issus de simulations numériques. Le code Transpore (Ben Nasrallah et Perré, 1988 et Perré et Degiovanni, 1990, Perré et Turner, 1999) permet de simuler les transferts couplés de chaleur et de masse dans le bois au cours du séchage ou du traitement thermique. Pour simuler l'altération des trois principaux composants, ont été retenus les mécanismes réactionnels du Tableau 2

Cellulose	Cellulose → Goudrons ($A_1 = 2{,}51.10^9$ sec^{-1}, $E_1 = 147$ kJ.mol^{-1}) ; Cellulose → Volatils ($A_2 = 1{,}25.10^{18}$ sec^{-1}, $E_2 = 238$ kJ.mol^{-1})	Varhegyi *et al.*, 1994
Hémicelluloses	Hémicelluloses → 0,44 Volatils, 0,56 Solide intermédiaire ($A_1 = 7{,}94.10^{16}$ sec^{-1}, $E_1 = 193$ kJ.mol^{-1}) → 0,56 Volatils, 0,44 Charbon ($A_2 = 5{,}01.10^9$ sec^{-1}, $E_2 = 95$ kJ.mol^{-1})	Varhegyi *et al.*, 1989
Lignines	Lignines → Volatils + Charbon ($A_1 = 2{,}77.10^7$ sec^{-1}, $E_1 = 124{,}3$ kJ.mol^{-1})	Williams Besler, 1994

Tableau 2 : Rappel des modèles et constantes de cinétiques relevés dans la littérature et retenus pour cette étude

Paramètre indispensable dans la modélisation de la pyrolyse du bois, la chaleur de réaction a souvent été rapportée comme endothermique, exothermique ou comme combinaison des deux. Une variété de méthodes de mesure et de compilation est disponible dans la littérature et sert souvent de référence aux publications les plus récentes. Globalement, sous atmosphère inerte, les réactions exothermiques commencent dès 196 °C avec des pics maxima entre 240 °C et 280 °C (Kollmann et Topf, 1971). Les valeurs disponibles dans la littérature peuvent évoluer de –2300 kJ/kg à 418 kJ/kg pour le bois (Kung et Kalelkar, 1973, Roberts, 1971, Tinney, 1965), de –510 à 120 kJ/kg pour la cellulose, de –455 à 79 kJ/kg pour les lignines et de –363 à 42 kJ/kg pour les hémicelluloses (Beall, 1971).

Cette étude bibliographique nous permet de comprendre les phénomènes qui ont lieus à l'échelle de la microparticule de bois et, par un changement d'échelle, à l'échelle de la pièce de bois. Elle constitue la base de notre réflexion pour l'étude du procédé de rétification.

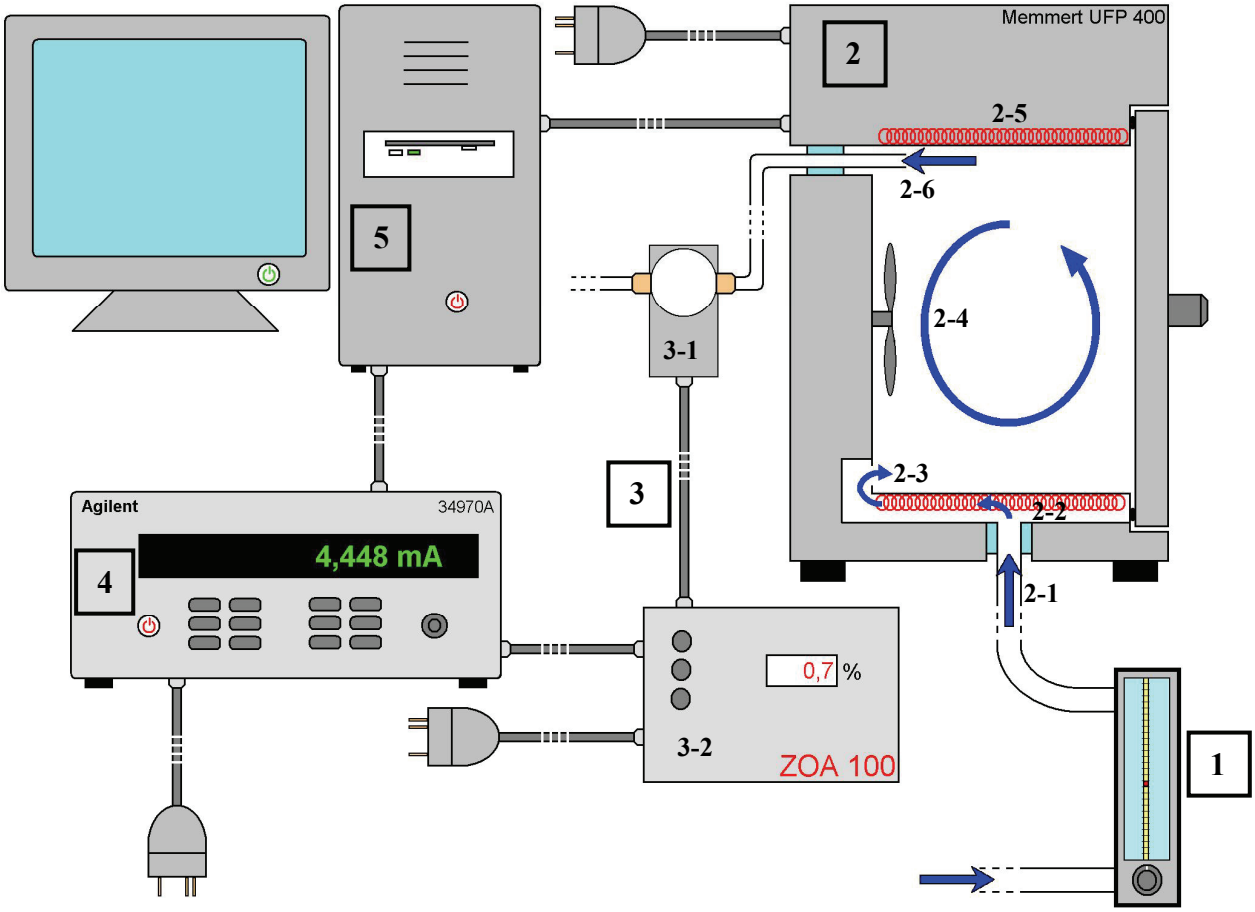
De nombreuses études permettent d'établir le lien entre les conditions de traitement et les caractéristiques du matériau obtenu pour des petits échantillons. Cependant, pour l'industrialisation de ce procédé, il est nécessaire d'étudier l'homogénéité du traitement au sein d'une pile de bois.

La suite de ce rapport est donc consacrée à l'étude expérimentale du procédé et à la simulation numérique des réactions de dégradation du bois lors de ce traitement. Après la validation de ce code numérique nous disposerons d'un outil qui nous permettra de simuler le traitement d'une pile de bois, d'optimiser la conduite de traitement et d'éviter l'emballement des réactions conduisant à la dégradation du matériau.

2 Description du dispositif

2.1 Le réacteur expérimental

Le réacteur expérimental est constitué d'une étuve régulée en température et alimentée en azote. Le caractère inerte de l'atmosphère de l'étuve sera évalué par l'intermédiaire d'un analyseur d'oxygène (Figure 11).



1 : Vanne pointeau et débitmètre	
2 : Etuve	2-1 : Entrée d'azote
	2-2 : Chambre de préconditionnement
	2-3 : Admission dans l'enceinte
	2-4 : Ventilateur
	2-5 : Résistances chauffantes
	2-6 : Sortie des gaz
3 : Analyseur d'oxygène	3-1 : Détecteur à oxyde de zirconium
	3-2 : Boîtier électronique
4 : Centrale d'acquisition	
5 : Ordinateur	

Figure 11 : Représentation schématique du four de traitement thermique développé lors de ce travail

2.1.1 L'étuve

Le four de traitement est constitué par une étuve *Memmert UFP 400* ayant un volume utile de 53 L (400 mm x 400 mm x 330 mm). Des résistances chauffantes d'une puissance de 1400 W sont réparties régulièrement au niveau de la base, du plafond et des parois latérales du caisson, permettant de chauffer et de maintenir l'enceinte à une température de 300 °C. La convection de l'atmosphère de l'étuve est assurée par un ventilateur vertical situé sur la paroi du fond de l'étuve (Figure 11). Cette étuve est également pourvue de deux sondes de température indiquant la température de l'enceinte Ces sondes ont été étalonnées au moyen d'une Résistance Détectrice de Température (1000 Ω à 0 °C).

Les doubles parois latérales et celle du fond de l'étuve sont percées afin de permettre l'instrumentation de la planche de bois traitée (passage des thermocouples et des prolongements des capteurs de pression) et l'analyse de l'atmosphère de l'enceinte. Malgré le soin apporté par le constructeur lors de la pose du joint de porte et des passages de paroi, le caisson de l'étude n'est pas étanche. Nous avons cherché à minimiser les fuites. Nous nous sommes alors heurtés à un problème qui nous a accompagné tout au long de cette étude : les matériaux utilisés doivent résister à la température maximale de traitement (250 °C). Ceci a donc conditionné le choix des matériaux utilisés pour la mise au point du dispositif expérimental. Dans le cas présent, nous avons privilégié l'emploi d'un mastic résistant à une température de régime de 275 °C (*Loctite Silicomet JS 563*) pour obturer les interstices entre les différentes tôles du caisson et de pièces en téflon pour assurer un passage étanche des instruments de mesure.

2.1.2 Le contrôle du taux d'oxygène

Le traitement thermique sous atmosphère inerte est effectué par apport d'azote pour diminuer le taux d'oxygène. Compte tenu de la forte consommation d'azote (5 $L.min^{-1}$ pendant 9 heures), nous avons préféré l'utilisation d'un générateur d'azote à celle de bouteilles. Cependant, la capacité du générateur du laboratoire étant insuffisante pour permettre le fonctionnement d'un dispositif supplémentaire, nous avons procédé à l'achat et à l'installation d'un nouveau compresseur d'air et d'un nouveau générateur d'azote. Le compresseur (*Atlas Copco SF2*) délivre 12 $m^3.h^{-1}$ d'air à 10 bar. La température de rosée de cet air est amenée à –70 °C par un sécheur d'air *Atlas Copco DAS3*. Sur le circuit d'air comprimé est branché un générateur d'azote *Domnick Hunter LCMS 15* délivrant 15 $L.min^{-1}$ d'azote pur à 99,5 % sous une pression de 7 bar.

L'admission de l'azote s'effectue en dessous de l'étuve. Ce gaz est chauffé dans la chambre de préconditionnement située dans la partie inférieure avant de pénétrer dans l'enceinte par les fentes des parois verticales de l'étuve. En amont de l'étuve est positionné une vanne à vis pointeau montée sur un débitmètre permettant le contrôle du débit d'azote (jusque 5 L/min à pression atmosphérique) (Figure 11).

Nous contrôlons le taux d'oxygène de l'enceinte grâce à un analyseur *Arelco ZOA 100 MDC* qui utilise un détecteur à oxyde de zirconium à diffusion gazeuse. Les gaz issus du caisson de l'étuve sortent par un des orifices de la double paroi du fond et sont conduits par un tube de cuivre jusqu'au capteur de l'étuve. La longueur du tube de cuivre est telle qu'elle permet le refroidissement des gaz avant leur passage dans le capteur mais elle induit des pertes de charge. La faible surpression due à l'alimentation en azote n'est pas suffisante pour permettre l'échappement libre des gaz vers le capteur. La circulation de l'air dans le capteur à oxygène est donc assurée grâce à une pompe *KNF Laboport N86 KN. 18* (en aval du capteur). Cependant, nous avons noté la présence de nombreuses petites fuites dans le dispositif car l'enceinte *Memmert* n'est pas garantie étanche Elles sont largement compensées par l'apport en azote. Mais nous devons veiller à ce que l'aspiration de la pompe n'induise pas de sous-pression dans l'étuve, ce qui provoquerait une entrée d'air et donc d'oxygène. Une vis

pointeau montée sur un débitmètre disposé entre le capteur et la pompe permet de limiter le débit aspiré par la pompe à 0,5 L/min.

Le contrôle du débit d'azote entrant et la connaissance "instantanée" du taux d'oxygène dans l'étuve permettent d'ajuster l'alimentation en azote en fonction des besoins : nous nous attacherons par exemple à maintenir un taux d'oxygène inférieur à 1 % pour les températures supérieures à 110 °C.

2.1.3 Dispositif de refroidissement

La double paroi de l'étuve permet une bonne isolation thermique du caisson vis-à-vis de l'extérieur. Mais les phases de refroidissement étaient lentes. Il a donc fallu mettre au point un dispositif permettant un refroidissement plus rapide tout en garantissant le caractère inerte de l'atmosphère du caisson, caractère important notamment pour ne pas dégrader le bois traité à haute température. De plus, un refroidissement "rapide" permet de figer l'échantillon en fin de traitement en inhibant les réactions thermo-activées, étape indispensable pour permettre de caractériser l'effet du traitement sur les propriétés du bois.

Le refroidissement est donc assuré par un apport supplémentaire d'azote, à température ambiante, à travers la double paroi du fond de l'étuve. Ceci permet d'obtenir un refroidissement de 2 °C/min.

2.1.4 Système de commande du réacteur

Pour contrôler le réacteur, nous avons privilégié l'utilisation de l'outil informatique. Une fois l'essai lancé, le système devient autonome. Nous avons donc rédigé un programme (*Contrôle&Acquisition.exe*) (Figure 16) de commande grâce au logiciel *Microsoft Visual Basic 6.0*.

L'étuve est connectée à un ordinateur via un port RS232 (Figure 11). Le programme permet donc de contrôler différents paramètres de la conduite de traitement :

- Pour les rampes de température, on peut contrôler la température de consigne, la vitesse de chauffage (la vitesse de refroidissement étant partiellement contrôlée par le flux d'azote) et la vitesse du ventilateur,
- Pour les paliers de température, on peut contrôler la température de consigne, la durée du palier et la vitesse du ventilateur.

La conduite de traitement est codée et enregistrée dans un fichier "texte" avant le début de l'essai et l'ordinateur gère ensuite automatiquement l'ensemble de ces paramètres. Cette conduite pourra être rechargée par la suite pour réitérer le test.

La fiabilité des sondes de température de l'étuve s'est révélée douteuse. Nous avons donc placé un thermocouple dans le caisson. Cependant, la température du caisson est commandée par rapport à la température donnée par les sondes de l'étuve et non celle du thermocouple. Toutes les 10 secondes, la consigne de température est donc réévaluée par le programme comme suit : $T_{consigne_corrigée} = T_{consigne_théorique} + T_{sondes_étuve} - T_{thermocouple}$

Le taux d'oxygène est quant à lui converti par l'analyseur *Arelco* en un signal électrique dont l'intensité est proportionnelle à ce taux : de 4 à 20 mA pour 0 à 25 % de O_2. Cette intensité est transmise à une centrale d'acquisition de données *Agilent 34970A* munie d'une carte *34901A*. Cette centrale est également connectée à l'ordinateur via un port RS232.

Lors de la conception du dispositif et du programme, une attention particulière a été portée à la sécurité. L'ordinateur, par l'intermédiaire du programme de commande, enregistre et affiche le taux de O_2 et génère une réponse adaptée à la situation : il avertit l'utilisateur par un signal sonore si le taux d'oxygène est supérieur à 1 % pour les températures supérieures à 110 °C. Même s'il peut s'appuyer sur les données relevées par l'ordinateur, le contrôle du débit d'azote, et donc du taux d'oxygène de l'étuve, reste manuel. De plus, la température est mesurée en différents points du dispositif. Le programme arrête automatiquement le dispositif

en cas de dépassement de températures critiques prédéfinies. Enfin, le traitement thermique consistant en une pyrolyse ménagée, la pose d'un détecteur de monoxyde de carbone s'est avérée pertinente.

2.2 Matériel de suivi des profils et cinétiques dégradations

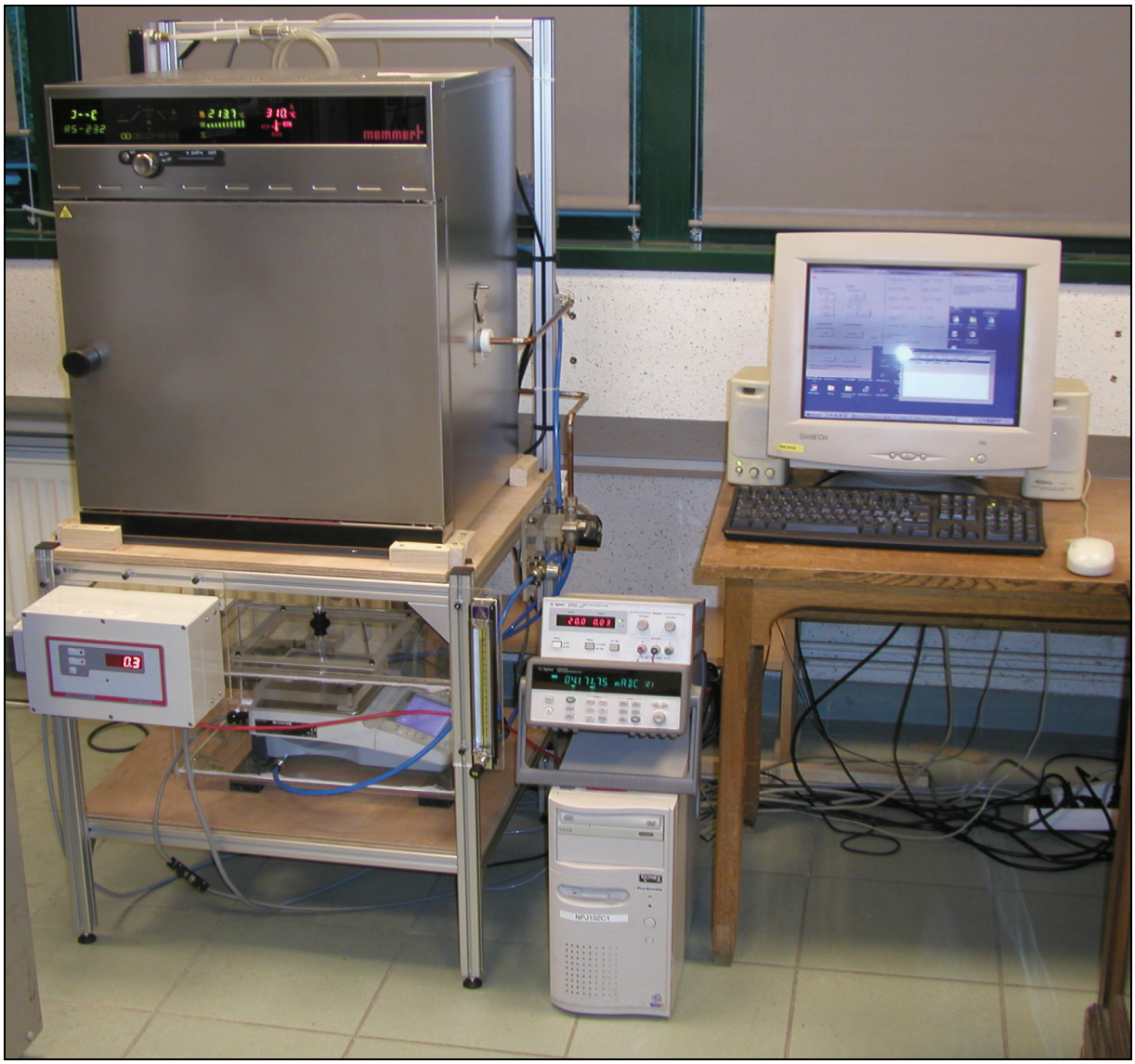


Figure 12 : Dispositif mis au point pour l'étude du procédé de traitement thermique

2.2.1 Suivi de la perte de masse

Le suivi de la perte de masse est assuré par une balance déportée *Ohaus Explorer Pro* ayant une capacité maximale de 6,100 kg pour une précision de 0,01 g. Elle est disposée en dessous de l'étuve dans une boîte hermétique en plexiglas. Cette boîte communique avec l'étuve par l'intermédiaire d'un tube de verre (Figure 11a) de 17 mm de diamètre extérieur, 12 mm de diamètre intérieur et 200 mm de long. Ce tube est encastré dans l'orifice situé sous l'étuve qui assure l'alimentation en azote du dispositif. En effet, l'arrivée d'azote s'effectue au niveau de la boîte de la balance, ce qui assure un flux ascendant des gaz dans le tube, avant pénétration dans la chambre de préconditionnement de l'étuve. Ainsi, nous garantissons qu'aucune convection des gaz issus de l'étuve ne vienne détériorer la balance, conçue pour fonctionner à des températures inférieures à 40 °C. De plus, la longueur du tube de verre permet de limiter l'effet de la diffusion de chaleur de l'étuve vers la boîte le long de ce même

tube. Pour ne pas perturber la pesée, le flux d'azote (ascendant au niveau du barreau) est automatiquement stoppé au moyen d'une électrovanne avant chaque mesure. De même, le ventilateur est arrêté car, en fonctionnement, il provoque des oscillations de l'échantillon altérant la précision de la mesure.

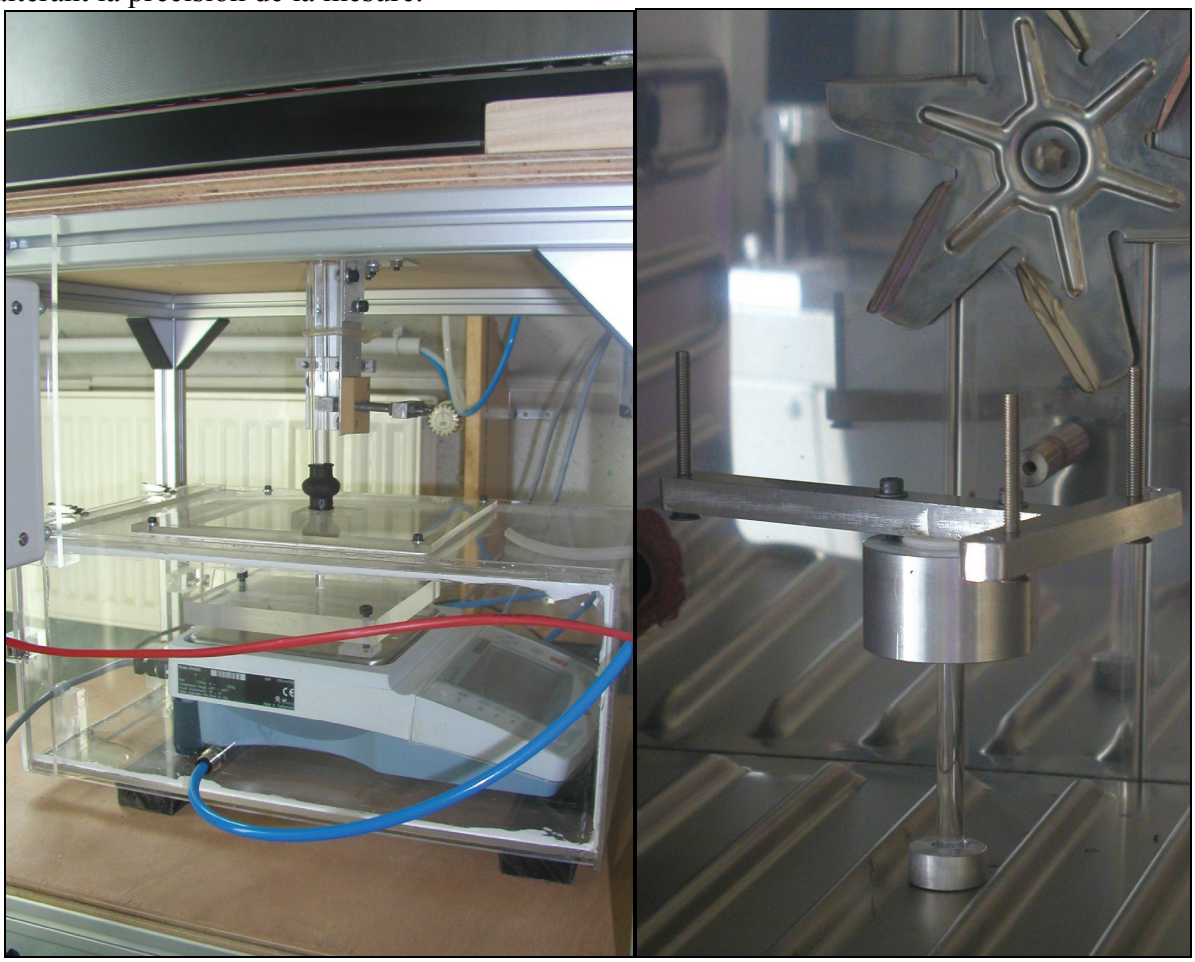


Figure 13 : Caisson étanche de pesée et balance placés sous l'étuve (a) et support d'échantillon (b)

La liaison mécanique entre la balance et l'échantillon placé dans l'étuve est permise par un barreau de verre vertical (8 mm de diamètre et 450 mm de longueur) passant par la lumière du tube de verre et par un trou de 16,5 mm de diamètre usiné dans le plafond de la chambre de préconditionnement. Ce barreau est encastré dans une plaque de plexiglas de 20 mm d'épaisseur reposant sur plateau de la balance. A l'autre extrémité, nous avons fixé, par l'intermédiaire d'un cône en téflon, un trépied métallique sur lequel repose l'échantillon (Figure 11b). Cette configuration assure une bonne circulation de l'azote au contact de toutes les faces de la pièce de bois à traiter. Au niveau de la base du caisson (plafond de la chambre de préconditionnement), nous avons disposé, autour du barreau de verre, une rondelle en aluminium obturant partiellement le trou usiné pour le passage du barreau. Ceci permet de privilégier un préchauffage de l'azote dans la chambre de préconditionnement et donc d'éviter l'admission directe de gaz "froids" dans l'enceinte.
Des dispositifs de réglage de la verticalité du tube et du barreau de verre garantissent l'absence de contacts risquant de fausser la mesure de la masse. Ceci est facilité par l'emploi d'un tube de verre qui permet d'apprécier par transparence le centrage du barreau (Figure 11a).

2.2.2 Détermination des profils de température

Les profils de température sont déterminés à partir des données issues des thermocouples *TCSA* implantés à différents niveaux de la planche de bois. Compte tenu de la plage de température balayée lors du traitement thermique du bois, nous avons choisi des thermocouples de type J (température d'utilisation : 20 à 700 °C). Les conducteurs utilisés sont le fer magnétique (+) et un alliage cuivre-nickel (-). Afin de limiter l'impact de la température extérieure sur la mesure de la température du bois au bout du thermocouple par conduction de chaleur le long de la gaine métallique nous avons choisi des thermocouples ayant un de diamètre 0,5 mm.
Pour cette étude nous nous limiterons à trois thermocouples. Leur emplacement dans la planche sera spécifié pour chaque type d'essai et donc précisé dans la troisième partie.
Lors de l'insertion des thermocouples dans la planche, nous veillons à assurer l'étanchéité du montage pour empêcher la fuite des gaz de la planche (vapeur ou gaz issus des réactions chimiques thermo-activées) (Figure 14). En effet, de telles fuites pourraient diminuer la pression et donc la température d'ébullition. Lors de la phase de séchage, on ne pourrait pas alors obtenir une température de plus de 100 °C, température d'ébullition à pression atmosphérique. Après de nombreuses tentatives, il est apparu que la solution limitant au mieux les fuites est l'emploi d'un connecteur laiton à pas de vis muni d'un épaulement sur lequel vient reposer un joint en téflon. Une fine couche de mastic silicone (*Loctite Silicomet JS 563*) déposée sous le joint permet de diminuer la rugosité de la surface du bois.

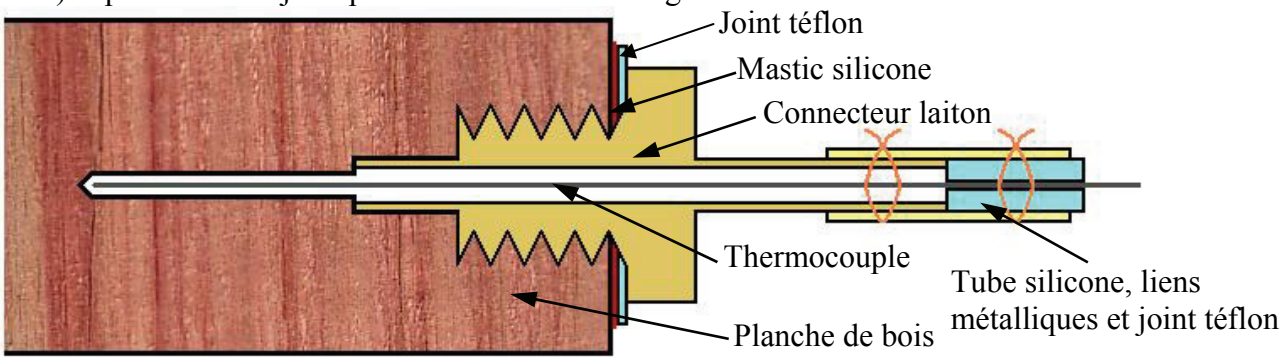


Figure 14 : Montage étanche pour mesurer la température dans la planche.

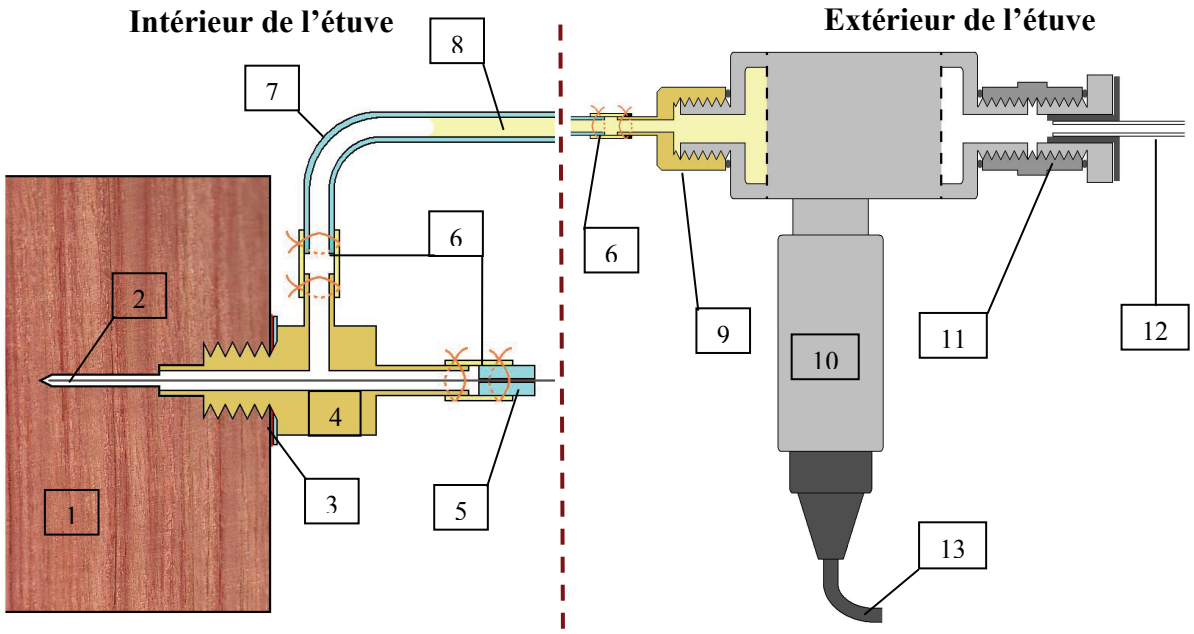
Avant utilisation les thermocouples ont été étalonnés : nous avons relevé la température de chaque thermocouple lors d'une rampe de chauffage. Pour que tous les thermocouples soient soumis à des conditions homogènes, ils sont placés dans un bloc d'aluminium. Nous avons relevé une dérive de la température indiquée pour chaque thermocouple par rapport à une température de référence et nous avons donc apporté la correction adaptée après régression polynomiale.

2.2.3 Mesure de la pression et de la température en un même point de l'échantillon

La mesure simultanée de la température et de la pression en un même point va permettre de mieux comprendre le déroulement du traitement thermique de la planche.
Pour ce faire, le dispositif de mesure est constitué d'un capteur de pression déporté *Druck PMP 4110* et d'un thermocouple identique à ceux utilisé pour établir le profil de température (*TCSA*, type J, diamètre 0,5 mm). Le capteur *Druck* mesure une différence de pression entre ses deux entrées de -2 à 2 bar codée en tension linéaire de –10 à 10 V. Afin d'obtenir une gamme de mesure allant 1 à 5 bar pour la pression au sein de la planche, on maintiendra à l'autre extrémité du capteur une pression d'air de 3 bar. La dérive de cette contre-pression au cours de l'essai sera mesurée par un troisième capteur différentiel de pression (*Druck PDCR*

920, 0,2 V.bar^{-1}). L'étalonnage de ces trois capteurs de pression a été vérifié avant utilisation et s'est avérée juste.

Un perçage (diamètre 2 mm) est effectué dans la planche jusqu'à mi-largeur pour insérer le thermocouple et effectuer la mesure de la pression interne de gaz. La pression mesurée à l'intérieur de la planche est transmise au capteur, placé à l'extérieur de l'étuve, par un tube de téflon rempli d'huile de silicone (charge pour bain d'huile *Merck*) (Figure 15). L'huile et le tube résistent à une température de régime de 250 °C. La mise en place de l'huile s'est révélée particulièrement difficile car elle est très visqueuse (5000 mPa.s à 20 °C) et la lumière du tube de téflon est étroite, ce qui induit une grande résistance à l'écoulement. De plus, en raison de cette résistance à l'écoulement, toute bulle d'air devait être éliminée dans le tube et la chambre du capteur afin de limiter le temps de réponse du système de mesure de pression. Enfin, nous avons veillé à ce que le ménisque de l'huile soit dans l'étuve pour éviter toute condensation de vapeur d'eau dans le tube de téflon. Dans le cas contraire, la pression aurait été limitée par la pression de vapeur saturante au niveau du ménisque. Un connecteur en T permet d'effectuer la mesure de pression et la mesure de la température de manière étanche en un même point (Figure 15). L'étanchéité au niveau de la planche sera obtenue par un montage similaire à celui des thermocouples (joint téflon et application de mastic silicone *Loctite Silicomet JS 563*) (Figure 15).



1 : Planche de bois
2 : Thermocouple
3 : Mastic silicone et joint téflon
4 : Connecteur en T
5 : Joint téflon
6 : Raccord tube de silicone et liens métalliques
7 : Tube téflon
8 : Huile de silicone
9 : Adaptateur en laiton
10 : Capteur de pression
11 : Manchon et raccord pneumatique
12 : Tube PER (arrivée d'air à 3 bar)
13 : Câble d'alimentation et d'acquisition

Figure 15 : Dispositif de mesure de la pression et de la température en un même point.

Deux dispositifs de ce type seront positionnés dans la planche afin d'apprécier le gradient de pression et de température entre la surface et le cœur. Par ailleurs, les températures relevées viendront compléter le profil de température (§ 2.2.2).

Après les premiers essais, nous pouvons affirmer que ce montage n'assure pas une fiabilité suffisante. Lors de sa thèse, P. Rousset (2004) a utilisé de la résine époxy pour réaliser un état de surface parfaitement plane au niveau de la planche (à la place du mastic silicone) et un joint torique (remplaçant le joint en téflon). Nous cherchons encore à nous procurer de tels produits pouvant résister à une température de 250 °C.

2.2.4 Acquisition des données

L'utilisation de l'outil informatique ne se limite pas au contrôle du réacteur. La connexion des différents capteurs et instruments de mesure à l'ordinateur et l'exécution du programme *Contrôle&Acquisition.exe* (Figure 16) permettent en effet l'enregistrement des données expérimentales :

- Les thermocouples convertissent les températures en forces électromotrices transmises à la centrale d'acquisition *Agilent 34970A* (celle qui est également utilisée pour le contrôle du taux d'oxygène du caisson). Via un port RS232, la centrale est régulièrement interrogée par l'ordinateur qui enregistre ces températures,
- Les capteurs de pression sont également reliés à la centrale d'acquisition qui mesure la tension induite par la différence de pression entre les deux entrées du capteur (0,2 ou 5 $V.bar^{-1}$) et la transmet à l'ordinateur selon le même principe que précédemment,
- La balance transmet directement à l'ordinateur, via un port RS232, le poids mesuré à intervalles réguliers.

Les données sont sauvegardées dans un fichier "texte" généré automatiquement par le programme.

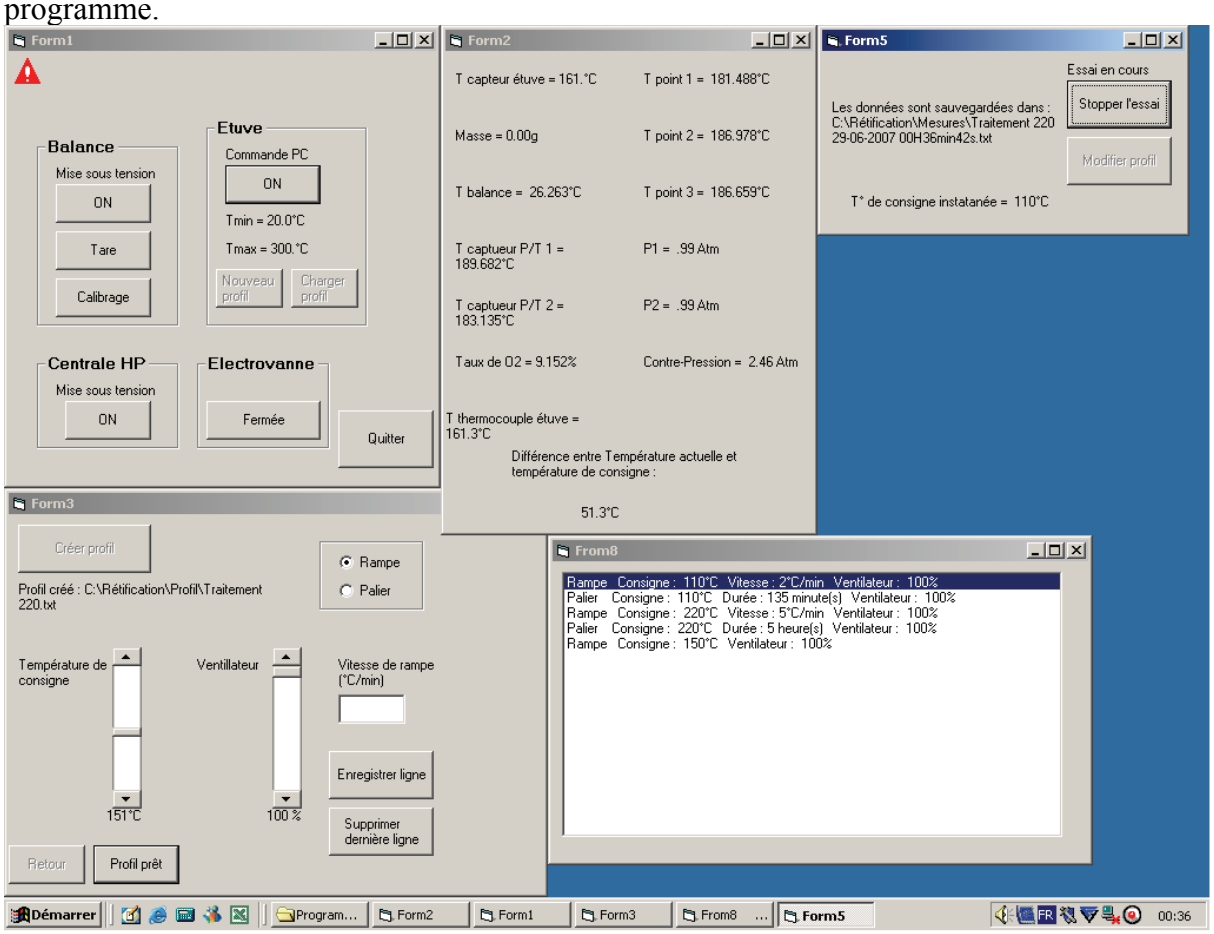


Figure 16 : Interface graphique du programme *Contrôle&Acquisition.exe*

2.3 Perspectives : améliorations à venir du dispositif

Après quelques essais préliminaires il est apparu que des modifications devraient être apportées afin d'optimiser le fonctionnement du dispositif. Le problème d'étanchéité de la jonction bois/connecteurs pour les thermocouples et capteurs de pression doit retenir toute notre attention.

Dans un second temps, nous pourrons nous pencher sur le problème de fuites du caisson. Ceci représente un double enjeu : la réduction de la consommation d'azote et l'échappement vers l'extérieur du bâtiment des gaz produits. Cette consommation d'azote pourra, par ailleurs, être réduite si le programme est en mesure de réguler le débit d'entrée en fonction du taux d'oxygène.

Nous pourrons également envisager d'améliorer le contrôle de la température de l'enceinte. Lors du chauffage, il serait souhaitable que le programme puisse commander directement le fonctionnement des résistances chauffantes. La gestion des résistances est, pour l'heure, assurée par le système de commande propre à l'étuve en fonction de la consigne envoyée par le programme. L'installation d'un radiateur placé devant le ventilateur et dans lequel circule un fluide caloporteur permettrait d'augmenter la vitesse maximale de refroidissement et de contrôler cette vitesse (par l'intermédiaire du débit du fluide). La consommation d'azote serait encore une fois réduite.

Hormis l'implantation des connecteurs dans le bois, ces modifications sont accessoires et le dispositif développé lors de ces quelques mois répond au cahier des charges fixé initialement. L'entrave majeure à la construction et à l'optimisation de ce dispositif est le choix limité des matériaux résistant aux températures de traitement. La logique voudrait que l'on utilise uniquement des matériaux résistant à une température de régime de 300 °C, température maximale de fonctionnement le l'étuve. Cependant, nous n'avons pas toujours été en mesure de nous en procurer (huile, mastic et tube silicone, joints toriques et résine époxy).

3 Etude expérimentale

3.1 Matériel végétal

3.1.1 Origine et dimensions du billon étudié

Le bois testé lors de cette étude provient d'un épicéa (*Picea abies*) âgé de 28 ans et récolté en forêt de Haye au lieu-dit "la Sivrite" (commune de Chavigny, 54) sur une parcelle appartenant à l'ENGREF. L'arbre était penché depuis la tempête de 1999 et présentait donc sept cernes d'accroissement contenant du bois de compression. Nous avons prélevé un billon de 1,30 m de long et d'un diamètre médian moyen de 25,5 cm (Figure 17).

3.1.2 Plan d'échantillonnage et préparation des échantillons avant traitement

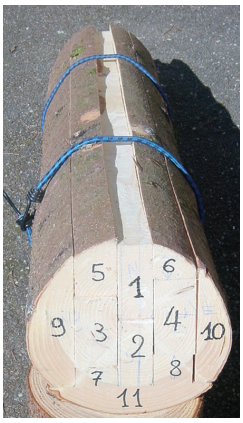


Figure 17 : Billon étudié (reconstitué après débit)

Le billon a été scié afin d'obtenir deux débits sur dosse (3 et 4) et deux débits sur quartier (1 et 2). Les dimensions des pièces obtenues sont 5×9,5×130 cm (Figure 17). Lors de ce premier débit, nous avons pris soin d'exclure le bois de compression. L'humidité des pièces de bois a été ramenée à 12 % par séchage convectif. Nous avons ensuite scié les avivés en trois échantillons de 30 cm de long en éliminant le maximum de défauts (nœuds, poches de résine…). Les échantillons sont référencés de A à C du haut vers le bas du billon. Enfin, la taille finale de chaque échantillon a été obtenue par corroyage. Pour chaque type de débit, nous avons préparé deux tailles d'échantillons : 40×90×300 mm et 20×90×300 mm.

Nous pouvions alors procéder au perçage des trous pour accueillir les connecteurs des capteurs de pression et de température (Figure 18).

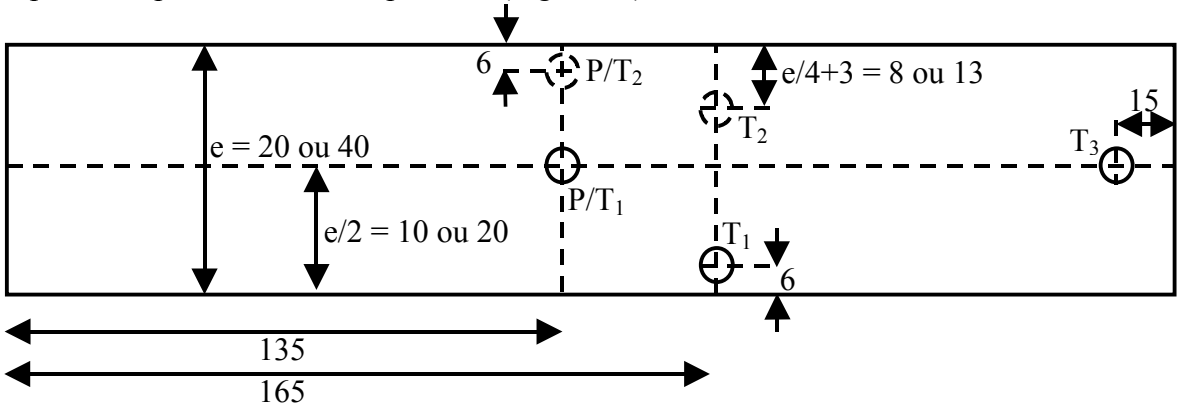


Figure 18 : Schéma d'implantation des connecteurs sur la tranche de l'échantillon (dimensions en mm)

Les capteurs implantés sur l'autre tranche sont représentés en pointillés. Pour la mise en place des capteurs, un premier trou de 2,2 mm de diamètre est percé jusqu'à mi-largeur (45 mm de profondeur) afin d'accueillir le thermocouple. Un second trou de 5,2 mm de diamètre et 25 mm de profondeur est usiné afin de visser le connecteur.

3.2 Conditions expérimentales

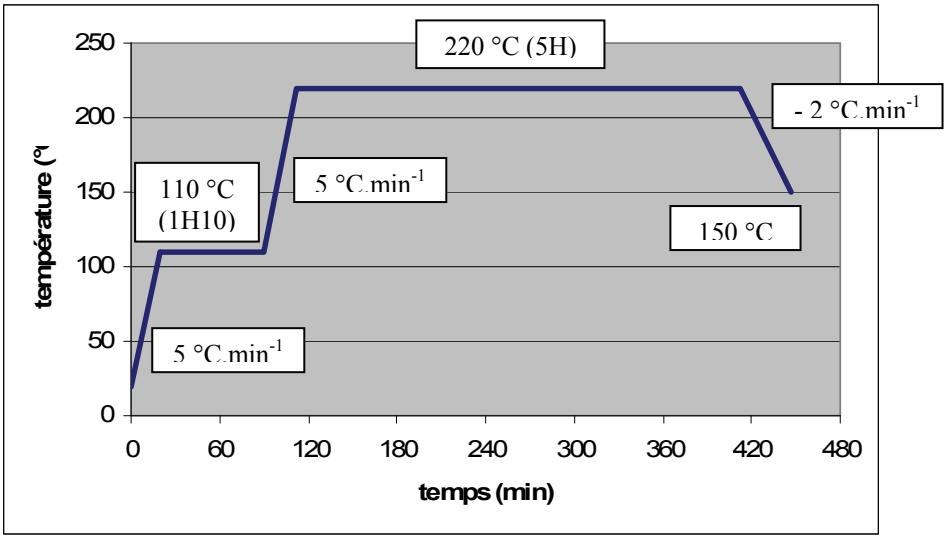


Figure 19 : Conduite de traitement

Tous les échantillons sont soumis au même traitement (Figure 19). Après un séchage à 110 °C pendant une heure et demie (rampe et palier), la température est amenée à 220 °C pendant cinq heures. Pour des questions de sécurité (apport d'oxygène à haute température), l'étuve ne sera ouverte que lorsque la température sera inférieure à 150 °C. Au cours du traitement, nous veillerons à maintenir un taux d'oxygène inférieur à 1%.

Pour favoriser les transferts de masse dans l'épaisseur pour la planche de 20 mm (radial ou tangentiel) et dans l'épaisseur et la largeur pour la planche de 40 mm (radial et tangentiel), nous munissons l'échantillon d'un dispositif d'obturation des pores (Figure 20). Il a pour but d'entraver les transferts de masse longitudinaux, ce qui revient à simuler le traitement d'une planche infiniment longue pour les transferts de masse. Il est composé de deux plaques d'aluminium, chacune étant recouverte d'une plaque de silicone. En outre, les extrémités de l'échantillon sont recouvertes de mastic silicone afin d'augmenter l'efficacité du système.

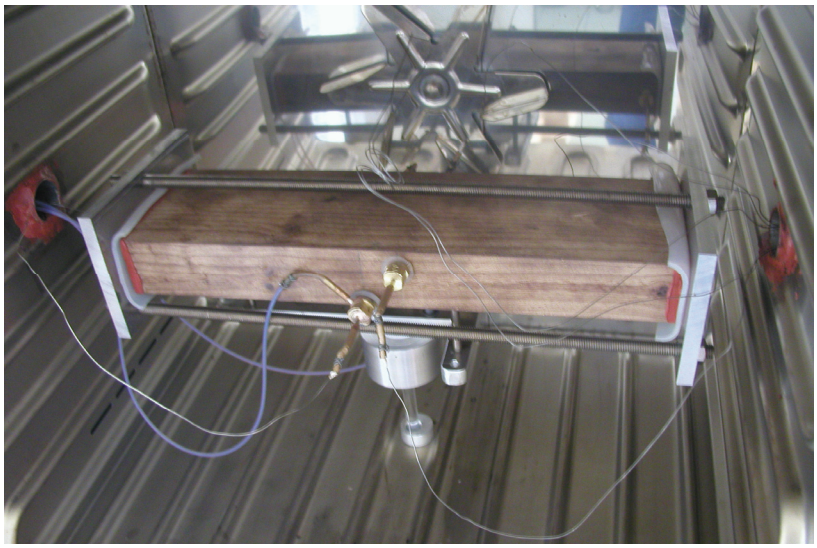


Figure 20 : Echantillon instrumenté et muni du dispositif d'obturation des pores

3.3 Résultats et interprétations

La faible quantité de résultats présentés dans ce mémoire s'explique par le soin apporté à la réalisation de ce dispositif et à la succession des problèmes techniques rencontrés (résolus ou non), liés aux hautes pressions au sein de la planches et aux hautes températures dans l'enceinte. Nous pouvons citer l'exemple des connecteurs en T qui assure la mesure en un même point de la pression et de la température : il s'agit de la troisième génération. Nous avons dans un premier temps envisagé un montage en force qui s'est révélé incompatible avec les pressions internes de l'échantillon. Le connecteur a été muni d'un pas de vis, d'un épaulement et d'un joint. Les soudures à l'étain des connecteurs ont fondu. Elles ont été remplacées par des soudures à l'argent. L'étanchéité du connecteur sur la planche est le dernier problème majeur qui subsiste.

Les résultats présentés dans cette partie proviennent du traitement thermique de l'échantillon 3C issu d'un débit sur dosse. Les dimensions exactes de cet échantillon sont 40×85×300 mm (R×T×L). Son humidité initiale est de 11,3 %.

3.3.1 Evolution temporelle du gradient de température de l'échantillon

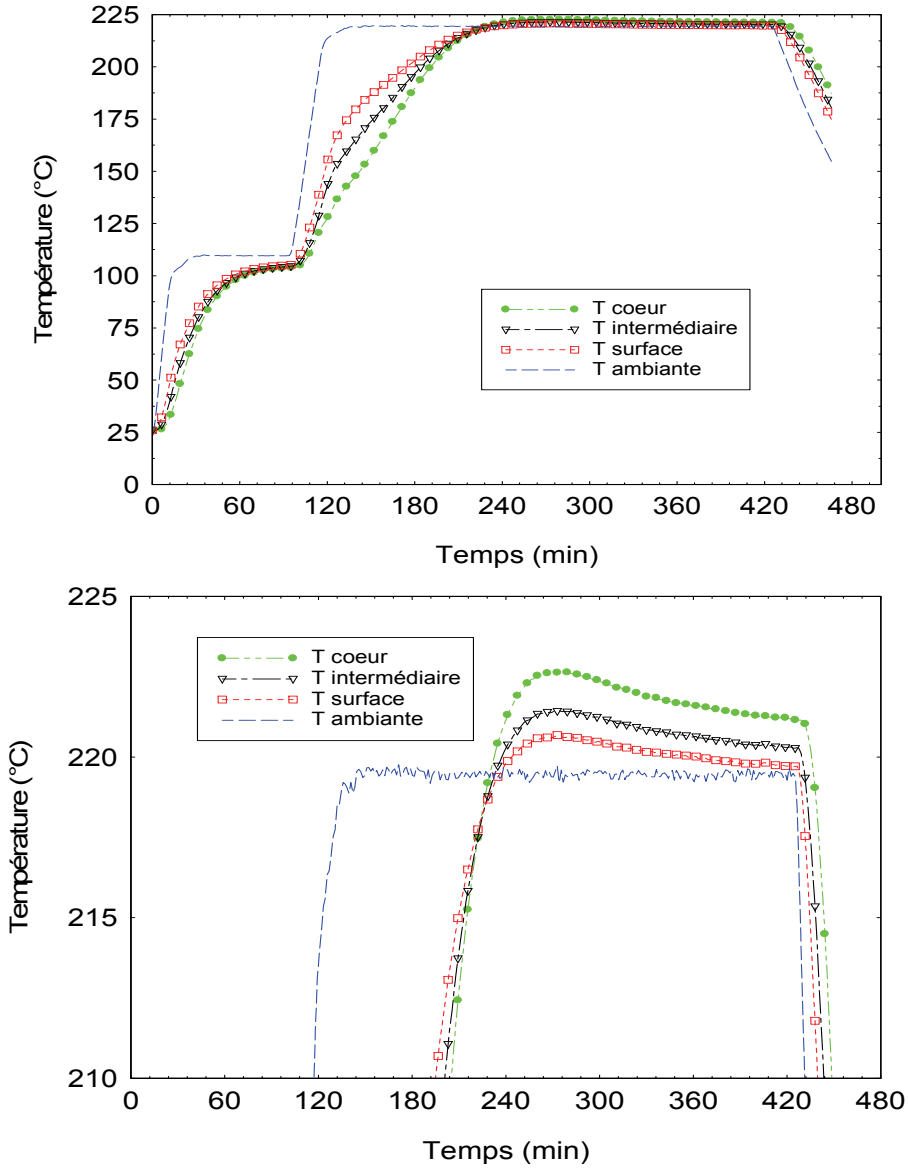


Figure 21 : Evolution de la température interne de l'échantillon au cours du traitement (a) et détail du pallier à 220 °C (b)

Le gradient thermique observé pendant les trois premières heures est tel que la température à cœur est inférieure à celle de la surface. Cette période correspond au séchage du bois. L'apport de chaleur est convectif et la lenteur des transferts de masse dans la planche conduit le champ de teneur en eau à être hétérogène. L'évaporation moins intense en périphérie s'accompagne d'une élévation de la température plus rapide qu'à cœur. Puis se gradient s'inverse après une heure à 220 °C ($T_{cœur} > T_{surface}$) (Figure 21(b)). Ceci est un résultat prévisible qui confirme que des réactions exothermiques thermo-activées se déroulent lors du traitement thermique, la surface de la planche étant refroidie par l'atmosphère ambiant. Après cinq heures de traitement, le gradient est toujours inversé. Nous pouvons donc émettre l'hypothèse que cette durée n'est pas suffisante pour obtenir la fin des réactions. Cette hypothèse pourra être confirmée par l'étude de la perte de masse qui, si elle n'est pas stabilisée, démontre la poursuite des réactions de dégradations.

3.3.2 Evolution de la pression en différents points de l'échantillon au cours du temps

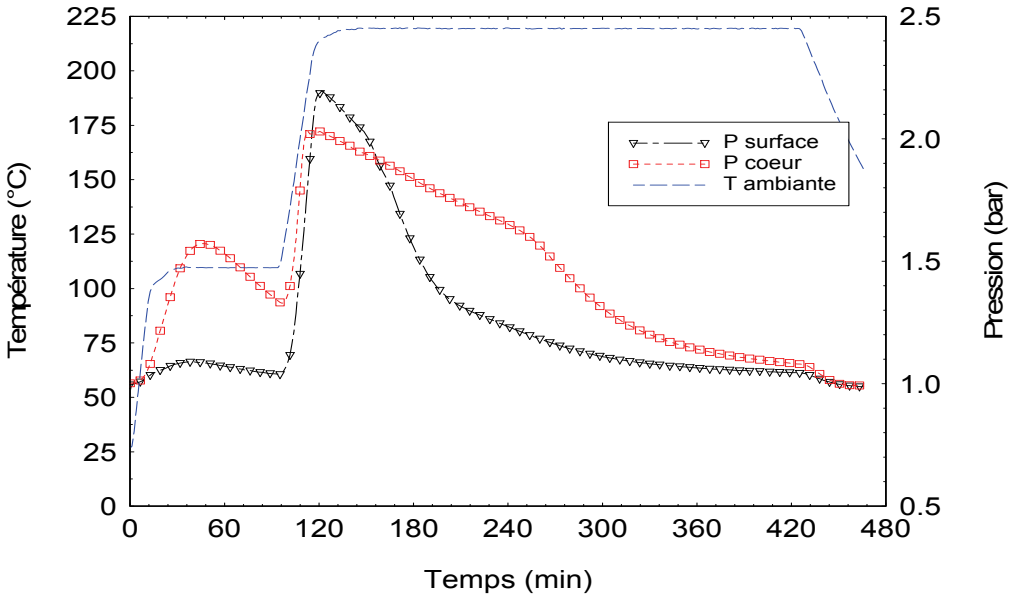


Figure 22 : Pressions mesurées dans l'épaisseur de l'échantillon 3C

Nous pouvons noter la présence de deux pics de pression (Figure 22). Le premier pic ne dépasse pas à cœur la pression de 1,5 bar et la pression de surface est plus faible. Ce pic résulte de la vaporisation de l'eau contenue dans le bois lors du pallier à 110 °C et de la dilatation du volume de gaz contenu entre le ménisque de l'huile et le point de mesure dans le bois (extrémité du perçage). Le second pic apparaît lors de la deuxième élévation de température. La cause première de ce pic est l'évaporation brutale de l'eau encore présente dans le bois. Puis, les gaz issus des réactions de dégradations expliquent à leur tour la présence de ce pic. La production de gaz lors des dégradations ne provoque pas l'apparition d'un troisième pic distinct. En effet, la période de séchage choisie était trop courte et le phénomène d'évaporation masque celui de dégradation. Pour nous convaincre de l'existence des réactions exothermiques libérant des gaz, nous pouvons étudier la perte de masse de l'échantillon.

Nous pouvons remarquer que, pour le second pic, la pression de surface dépasse celle mesurée à cœur (Figure 22). Ce phénomène pourrait s'expliquer par des fuites au niveau des connecteurs.

3.3.3 Suivi de la perte de masse

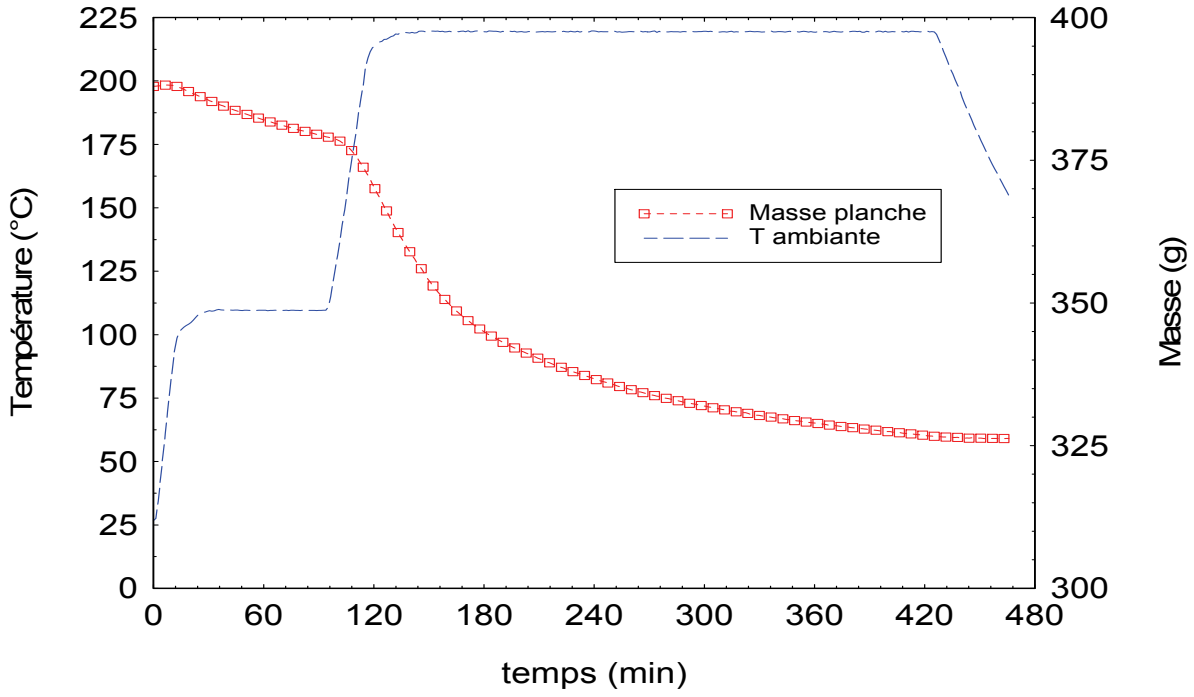


Figure 23 : Perte de masse au cours du temps de l'échantillon 3C

D'après l'humidité initiale (11,3 %) et la masse initiale (387,9 g), nous pouvons calculer la masse anhydre : 347,7 g. Nous pouvons simplement remarquer que la masse finale est inférieure à la masse anhydre (Figure 23). Ceci est expliqué par la dégradation de la matière ligno-cellulosique. Par ailleurs, chute de masse observée à partir de 120 minutes correspond à la vaporisation intense de l'eau restante et peut-être au début des réactions de dégradation.

Par ailleurs, nous pouvons remarquer que la perte de masse n'est pas stabilisée après cinq heures de traitement à 220 °C (Figure 23). Une comparaison avec le traitement d'une planche de 20 mm permettrait d'apprécier l'effet de l'épaisseur sur la vitesse de perte de masse.

4 Utilisation d'un code numérique de simulation

Les résultats expérimentaux seront comparés aux résultats des codes numériques *Transpore* 1-D et 2-D développés par P. Perré (Ben Nasrallah et Perré, 1988 et Perré et Degiovanni, 1990, Perré et Turner, 1999) auxquels a été greffé un module de simulation de pyrolyse ménagée (Rousset *et al.*2006). *Transpore* est un code numérique permettant de simuler les transferts couplés de chaleur et de masse en milieux poreux.

4.1 Présentation du code numérique de simulation de la pyrolyse ménagée

4.1.1 Définition des équations de conservation et de dégradation mises en jeu

Lors du traitement thermique du bois, il y a un couplage entre les transferts de chaleur et de masse et les processus chimiques de dégradations thermo-activées de la matière ligno-cellulosique. La simulation de ce procédé consiste donc en un suivi de l'état du milieu (le bois) par calcul numérique. Cet état est défini par l'évolution temporelle du champ spatial de la température, la teneur en eau, la pression de la phase gazeuse, la masse volumique des composés principaux du bois (celluloses, hémicelluloses et lignines).

Les équations de conservation de chaleur et de masse sont écrites en considérant les phases constitutives du milieu poreux à partir des travaux de Whitaker (Chen, Whitaker, 1986, Whitaker, 1977 a,b). Le bois est un milieu poreux qui est constitué de trois phases :

- Une phase gazeuse (air sec et vapeur d'eau),
- Une phase liquide (eau libre),
- Une phase solide (bois et éventuellement eau liée).

Les équations utilisées sont très fortement couplées et non linéaires. La description de ces transferts a été améliorée (Ben Nasrallah et Perré, 1988) afin de prendre en compte les spécificités du matériau bois (aspiration des ponctuations aréolées, diffusion de l'eau adsorbée dans la matrice cellulosique). Les équations de conservation de masse utilisées tiennent compte des transferts dus à la migration capillaire et à la filtration de la phase liquide, à la diffusion-convection de la phase gazeuse et à la migration de site en site de la phase adsorbée. Le bilan énergétique tient compte de la conduction, de la chaleur latente de vaporisation et de la chaleur différentielle de sorption. Enfin, la pression résulte d'un bilan du flux des gaz et du volume de cette phase dans le matériau. La prise en compte de cette pression étend considérablement le domaine de validité du modèle, notamment pour les traitements à hautes températures.

De plus, un modèle de pyrolyse ménagée a été choisi par P. Rousset (Rousset *et al.* 2006) pour définir les chemins réactionnels, les paramètres cinétiques et les équations de dégradation des trois composés principaux du bois. Ce modèle est présenté en §1.3.4.

Cependant, l'arrangement des trois phases est complexe et rarement connu, ce qui empêche toute résolution de ces équations à l'échelle microscopique. Il est donc préférable de décrire le milieu en utilisant des équations macroscopiques. La valeur macroscopique d'une grandeur φ sera définie comme la moyenne de cette grandeur sur un Volume Elémentaire Représentatif (VER) du milieu poreux centré sur le point géométrique considéré (Figure 24).

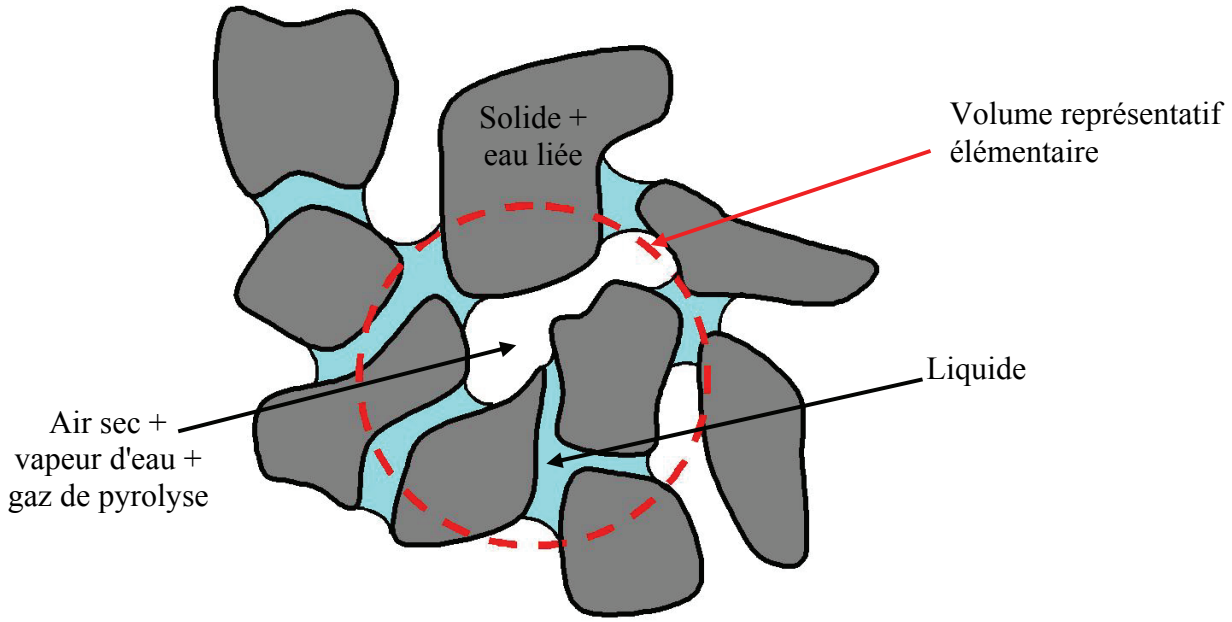


Figure 24 : Représentation d'un volume élémentaire représentatif du milieu poreux.

Le VER doit être grand par rapport aux pores, et par conséquent grand par rapport aux variations microscopiques, mais aussi petit par rapport aux variations macroscopiques (Figure 25).

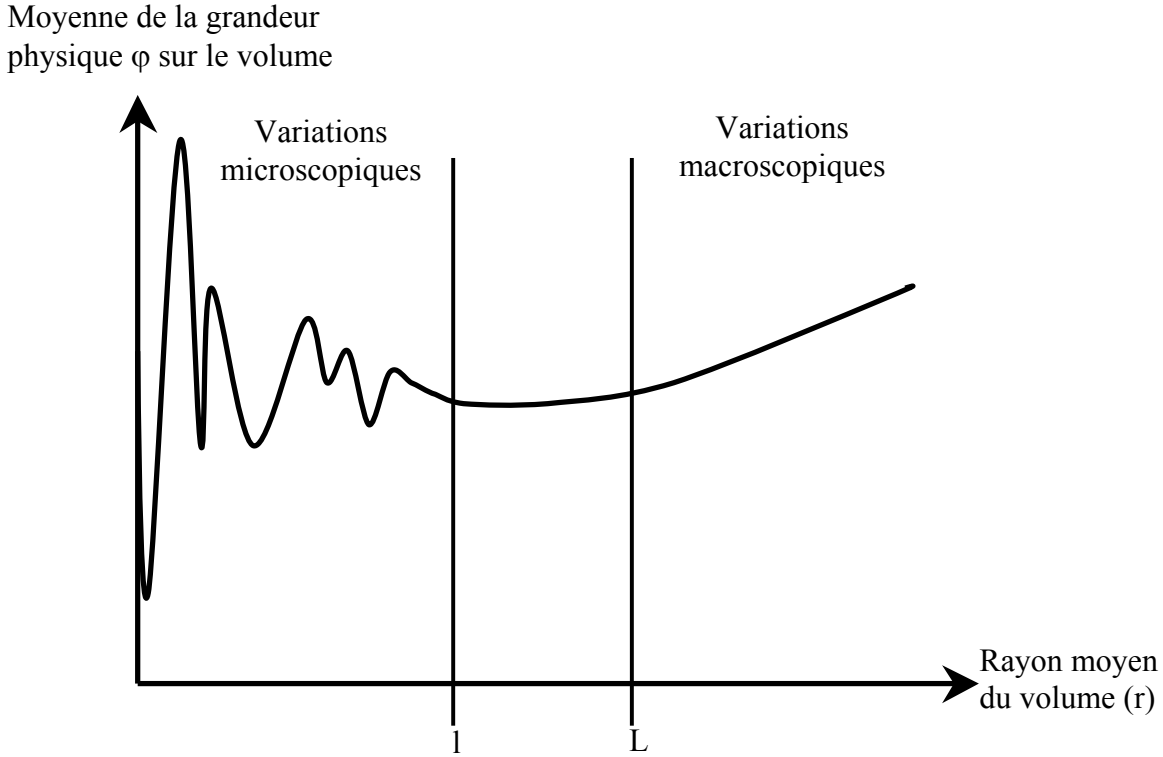


Figure 25 : Notion de Volume Elémentaire Représentatif. Son existence est liée à la condition L>r>l.

Les équations de conservation et de dégradation sont moyennées et sommées sur le VER, ce qui permet de passer d'un milieu poreux réel à un milieu continu fictif. La résolution s'effectue donc à l'échelle de cette macroparticule.

4.1.2 Résolution numérique

La simulation repose sur la résolution numérique des équations de conservation et de dégradation précédemment établies. Pour ce faire, ces équations sont discrétisées dans le temps et l'espace. A partir de la géométrie définie par l'utilisateur, l'échantillon est "divisé" en un nombre prédéfini de volumes de contrôle centrés sur des nœuds répartis régulièrement ou non sur une ligne (*TransPore* 1-D) ou une surface (*TransPore* 2-D) (Figure 26). Il s'agit de la méthode du volume fini préconisée par Pantakar (Pantakar 1980).

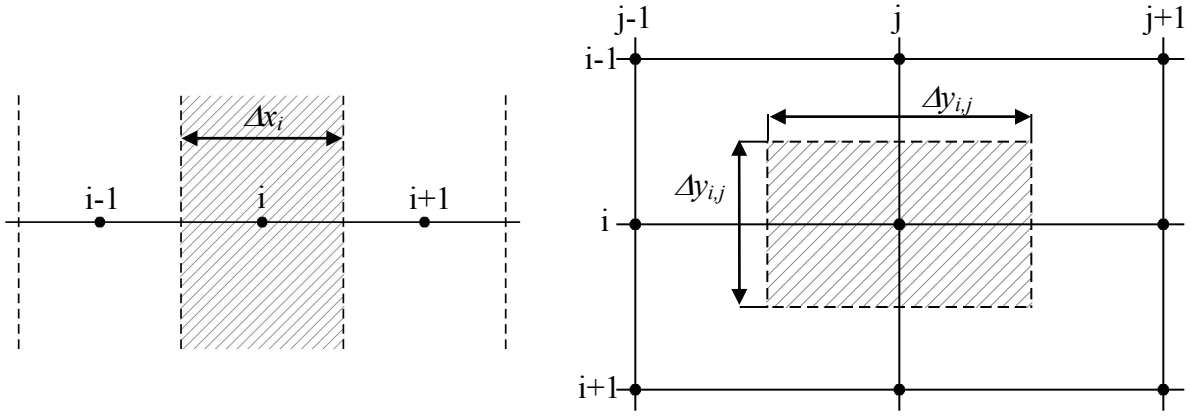


Figure 26 : Caractéristique du volume de contrôle utilisé dans la résolution numérique 1-D et 2-D

Les équations de conservation de masse et de chaleur et les équations de dégradation des trois composés principaux pourront être résolues sur ces volumes de contrôle.
Plusieurs hypothèses sont effectuées afin de permettre la résolution :

- En un point, l'état du système et les flux restent constant entre les instants t et $t+\Delta t$ et sont calculés un instant $t+\Delta t$ (schéma implicite en temps),
- Les flux sont évalués sur les surfaces des volumes de contrôle en supposant leurs variations linéaires entre deux nœuds,
- Les gradients des variables sont supposés constants entre deux nœuds…

Un grand nombre de paramètres physiques utilisés dans les équations dépendent directement du matériau traité. Des études de caractérisation du bois ont permis l'alimentation du code en valeurs numériques pour ces paramètres (Siau 1984, Agoua, 2001, Kouchadé, 2004, Houngan *et al.*, 2006). Certaines sont fixes car éprouvées et stables pour un spectre donné d'essences ; d'autres sont libres car susceptibles d'être modifiés par l'utilisateur en fonction du bois étudié (densité, porosité, perméabilité gazeuse et liquide, résistance à la diffusion et enthalpies des réactions). De plus, en raison du caractère anisotrope du bois, ces paramètres dépendent de la direction étudiée.
L'utilisateur indique l'état initial de l'échantillon (température et humidité) et indique l'évolution au cours du traitement des paramètres de consigne de l'atmosphère (température, pression, température de rosée, coefficient de transfert externe de chaleur et coefficient de transfert externe de masse).
TransPore peut alors simuler le traitement thermique et donne l'évolution temporelle du champ spatial des variables d'état du bois (température, teneur en eau, pression de la phase gazeuse, masse volumique des composés principaux du bois) (Figure 27).

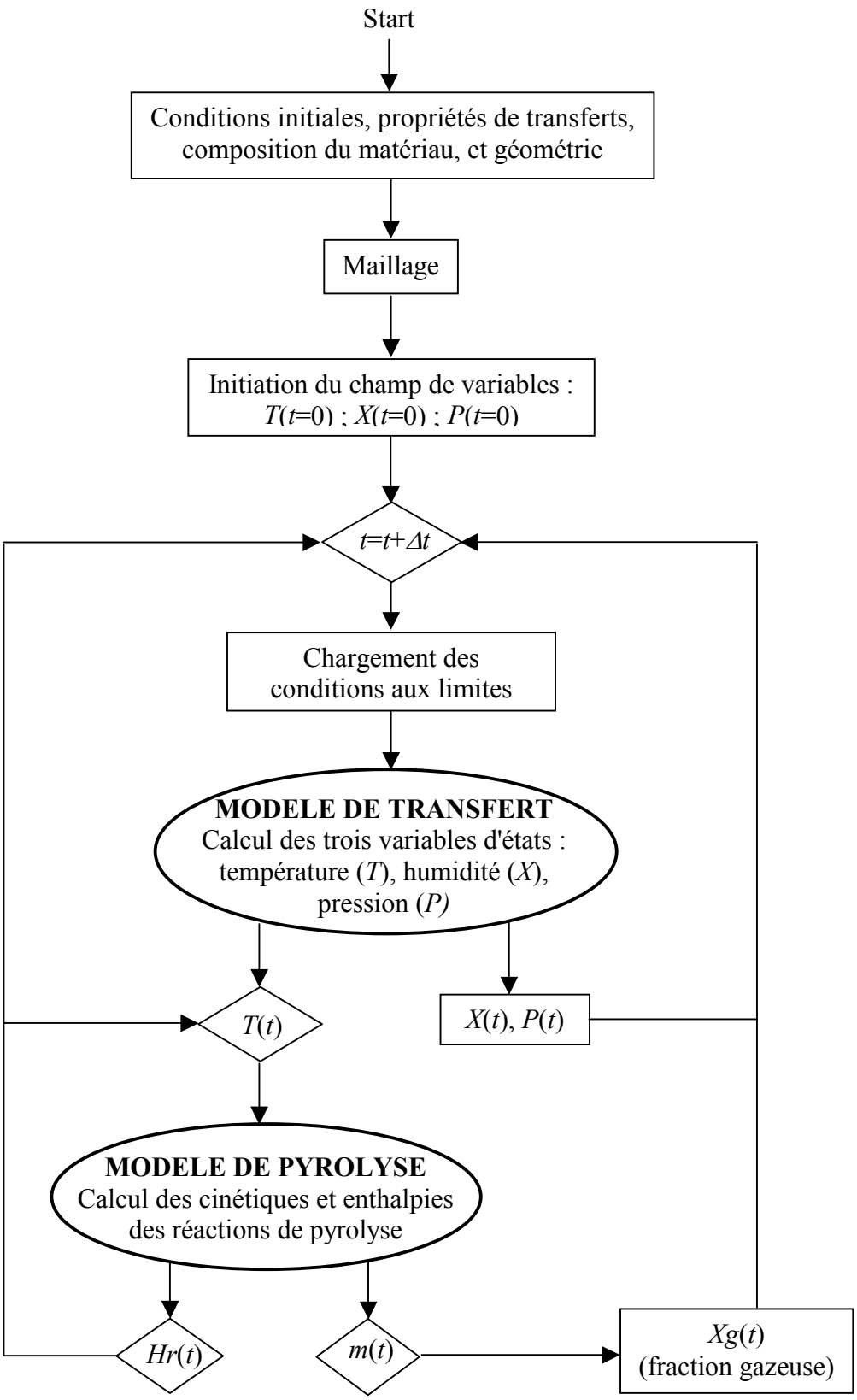


Figure 27 : Diagramme de résolution des équations du modèle de séchage et de pyrolyse

4.2 Simulation numérique du traitement thermique

La faible quantité de résultats expérimentaux obtenus jusqu'ici ne nous donne pas le recul suffisant pour assurer la fiabilité des mesures. Nous n'avons donc pas souhaité valider le

module de pyrolyse ménagée de *TransPore* avec les résultats obtenus dans ce travail. Nous nous limiterons à présenter les résultats obtenus par simulation avec des paramètres ajustables standard (Tableau 3) et les conditions expérimentales de nos essais (géométrie des planches, conditions de traitement, *etc*.).

	Valeur	Unité
Température initiale du bois	20	°C
Teneur en eau initiale	11.3	%
Densité anhydre	400	$Kg.m^3$
Proportion de Cellulose	50	%
Proportion d' Hemicellulose	25	%
Proportion de Lignine	25	%
Porosité	0.75	
Perméabilité gazeuse Radiale	$3.\ 10^{-16}$	m^2
Perméabilité gazeuse Tangentielle	$6.\ 10^{-16}$	m^2
Résistance à la diffusion Radiale	$1.\ 10^{-3}$	(-)
Résistance à la diffusion Tangentielle	$2.\ 10^{-2}$	(-)
Coeff de transfert externe massique	$28.\ 10^{-3}$	$m\ .\ s^{-1}$
Coeff de transfert externe de chaleur	28	$W.m^{-2}.°C^{-1}$

Tableau 3: Valeurs des paramètres d'entrées utilisées pour la simulation

Pour la planche de 20 mm, le rapport largeur/épaisseur est supérieur à 4 et les transferts longitudinaux de masse sont entravés. Dans ces conditions, les transferts s'effectuent essentiellement de façon monodimensionnelle suivant l'épaisseur de l'échantillon. Le traitement peut donc être simulé avec *TransPore* 1-D (Figure 28). Pour simuler un traitement identique à celui appliqué à la planche, les conditions expérimentales réellement subies par la planche lors de l'essai expérimental sont entrées dans le code.

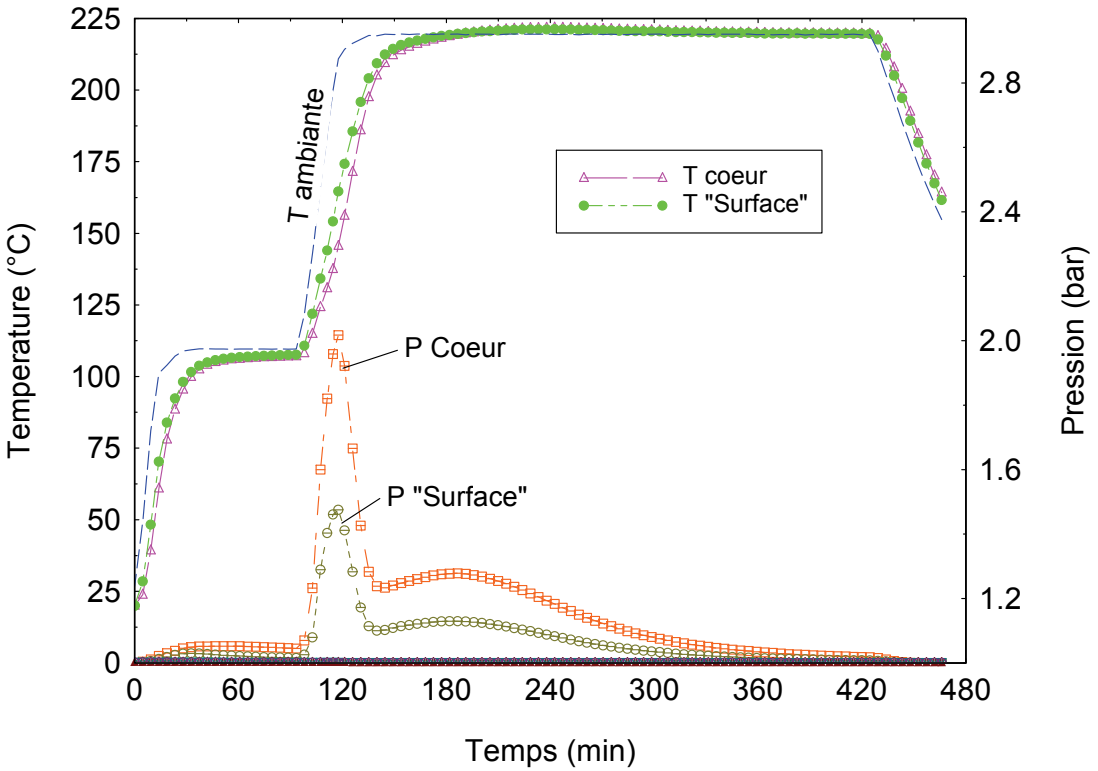


Figure 28 : Résultats de la simulation du traitement thermique d'une planche de 20 mm d'épaisseur par *TransPore* 1-D (humidité initiale : 11,3 %)

Le terme surface désigne ici un volume de contrôle à 6 mm en dessous de la surface d'échange de la planche.

Au cours de la phase de séchage, une légère surpression apparaît dans la planche, provenant de la vaporisation de l'eau liée (Figure 28). Celle-ci est nettement inférieure à celle observée expérimentalement. Ceci va dans le sens de l'hypothèse selon laquelle la dilatation du volume de gaz du connecteur joue une part importante dans la surpression mesuré lors du palier à 110 °C. Les 75 minutes de séchage ne sont pas suffisantes pour obtenir l'état anhydre de la planche. La montée en température à 220°C provoque une vaporisation intense de l'eau restant dans le bois et, dans une moindre mesure, la dilatation de gaz. Ainsi, un deuxième pic de surpression apparaît alors au court de la montée en température (Figure 28). Au cours du palier à 220°C, la production de gaz de pyrolyse produit un troisième pic de surpression (Figure 28) qui est plus important à cœur qu'en surface en raison de la plus grande difficulté qu'ont les gaz à sortir de la matrice solide. La température dans la planche dépasse légèrement la température de consigne extérieure de 2.5°C (Figure 28) en raison des réactions de dégradation exothermiques. Le point proche de la surface est refroidi par convection au niveau de la surface d'échange et sa température est inférieure à celle du cœur.

Pour nous convaincre de l'effet de la teneur en eau initiale de la planche sur le traitement, nous avons simulé le même traitement pour une planche initialement à l'état anhydre (Figure 29).

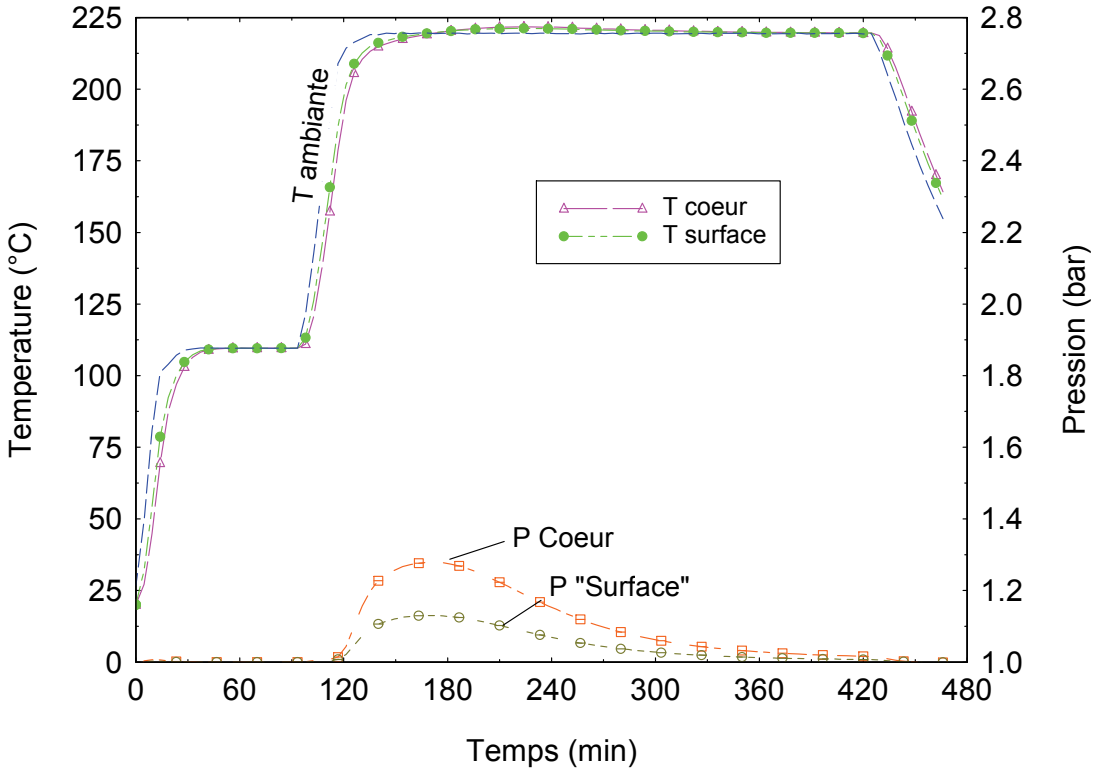


Figure 29 : Résultats de la simulation du traitement thermique d'une planche de 20 mm d'épaisseur initialement anhydre par *TransPore* 1-D

Nous pouvons constater que les deux premières surpressions n'apparaissent plus dans cette nouvelle configuration. Seul le pic de surpression lié à la formation des gaz de pyrolyse apparaît (Figure 29). La température tend très rapidement vers la température sèche de l'air au cours de la phase de séchage, puis la vitesse de montée en température à 220°C dans la planche est plus rapide car la phase d'évaporation de l'eau, changement de phase endothermique, n'apparaît plus. . Le pic de surpression apparaît plus tardivement lorsque

l'échantillon est initialement plus humide (165 min pour cette planche contre 180 min pour la planche précédente). Par conséquent, l'humidité initiale des planches d'une pile de bois est un facteur conditionnant l'homogénéité du traitement.

Nous avons ensuite simulé le traitement thermique de la planche 3C que nous avons étudié expérimentalement. Les conditions expérimentales réellement vues par celle-ci sont entrées dans le code afin de tenir compte des éventuelles fluctuations de la température de l'enceinte au niveau des prédictions du code. Pour cette planche le rapport largeur/épaisseur étant inférieur à 2, il est nécessaire de considérer des transferts bi-dimensionnels. La version 2-D de *TransPore* a donc été utilisée dans la suite de ce travail.

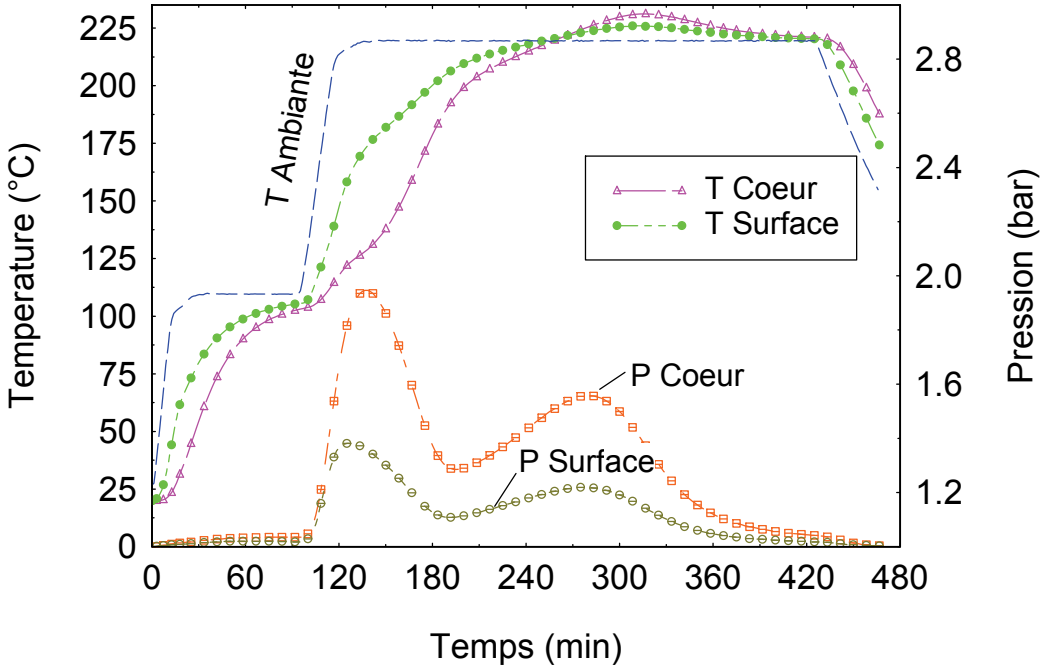


Figure 30. Evolution de la température et de la pression dans une planche débitée sur Dosse de 40 mm x 85 mm de section, simulée avec *TransPore 2D.*

Pour cette géométrie de planche, la température à cœur dépasse d'environ 10°C la température ambiante, et l'écart de la température maximale atteinte entre le cœur et la surface est plus importante que celui observé pour la planche de 20 mm d'épaisseur. Il semble donc plus difficile d'obtenir un traitement homogène au sein même de la planche lorsque l'épaisseur des avivés augmente.

L'évolution simulée de la température dans la planche est proche de celle mesurée expérimentalement. Le pic de température apparaît après 310 min de traitement (275 min pour l'essai expérimental) et la température maximale à cœur dépasse la température atteinte au voisinage de la surface. Par contre, le code simule clairement deux pics de surpression lors du palier à 220 °C (causé par la vaporisation et dilatation des gaz, et par l'émission de gaz de pyrolyse) alors que nous n'en avons observé qu'un seul dans l'essai expérimental. Toutefois la durée de la surpression simulée est similaire celle mesurée.

Le modèle et ces résultats devront être validés prochainement par confrontation avec d'autres essais expérimentaux. Nous pourrons ainsi identifier par exemple par méthode inverse des paramètres "libres" tel que les enthalpies de réaction qui sont très difficiles à identifier expérimentalement.

Conclusion

Nous devions, lors de ce stage, mettre au point un dispositif expérimental original pour étudier le procédé de traitement thermique en atmosphère inerte. Comme nous l'avons exprimé dans ce mémoire, la construction a été ralentie par le choix restreint des matériaux résistant à 250 °C et leurs délais de livraison.

Ce travail a donc permis de concevoir et fabriquer un four permettant de réaliser des conduites de traitement thermique jusqu'à 250 °C en atmosphère inerte sur des échantillons de bois d'une dimension maximale de 30 cm. Une métrologie sophistiquée a été mise en place pour mesurer en continu la perte de masse de l'échantillon, le champ de température et la pression interne en deux points.

Plusieurs essais expérimentaux ont été nécessaires afin d'améliorer la justesse des mesures. Il semble désormais que nous avons considérablement amélioré la répétatibilité des essais. Ces résultats sont donc encourageants. Des simulations ont été réalisées avec le code numérique TransPore dans lequel est inclus un module de la pyrolyse ménagée de bois. Les tendances simulées par le code sont proches de celles observées expérimentalement.

Nous allons prochainement engager une campagne d'essais afin de recueillir les données nécessaires à la validation du module de pyrolyse de TransPore et améliorer les connaissances concernant le traitement thermique du bois.

Bibliographie

Agoua, E., 2001, *Diffusivité et perméabilité du bois: Validation de méthodologies expérimentales et prise en compte de paramètres morphologiques simples pour la modélisation physique*, Thèse, ENGREF, Nancy, 173 p.

Alves, S.S., Figueiredo, J.L., 1989, *Kinetics of cellulose pyrolysis modelled by three consecutive first-order reactions*, Journal of analytical and applied pyrolysis, Volume 17, Issue1, pp. 37-46

Avat, F., 1993, *Contribution à l'étude des traitements thermiques du bois jusqu'à 300RC: transformations chimiques et caractérisations physico-chimiques*, Thèse, Ecole des Mines des Saint-Etienne, Saint-Etienne, 237 p.

Beall, F.C., 1971, *Differential calometric analysis of wood and wood components*, Wood Science and Technoly, Volume 5, Issue 3, pp. 159-175

Ben Nasrallah, S., Perré, P, 1988, *Detailed study of a model of heat and mass transfer during convective drying of porous media*, International Journal of Heat and Mass Transfer, Volume 31, Issue 5, pp. 957-967

Berg, J.M., Tymoczko, J.L., et Stryer, L., 2002, *Biochemistry, Fifth Edition*, New York, W.H. Freeman and Company,

Bhuiyan, M., Hirai, N., Sobue, N., 2001, *Effect of intermittent heat treatment on crystallinity in wood cellulose*, Journal of Wood Science, Volume 47, Issue 5, pp. 336-341

Broido A., Weinstein M., 1971, *Low temperature isothermal pyrolysis of cellulose*, Combustion science and technology, Volume 3, pp. 285-296

Chanrion, P., Schreiber, J., 2002, *Bois traité par haute température*, Centre Technique du Bois et de l'Ameublement, 120 p.

Chen, S., Whitaker, S., 1986, *Moisture distribution during the constant rate drying period for unconsolidated porous media: failure of the diffusion theory*, 5th International Drying Symposium, Cambridge, Massachusetts, pp. 39-48

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

Florentin G.H., 2003, *Quelles priorités pour la recherche sur le bois dans la construction d'ici 2005 ?*, CTBA, Info 99, pp. 17-20

Guiatrd, D., 1987, *Mécanique du bois et composites*, Cepadues Edition, 238p.

Harrington, J.J., Booker, R., Astley, R.J., 1998, *Modelling the elastic properties of softwood, Part I, the cell wall lamellae*, Holz als Roh- und Werkstoff, Volume 56, pp. 37-41

Houngan, A.C., Jacquin, P., Perré, P., 2006, *Accurate determination of mass diffusivity in wood from absorption/desorption data obtained with a magnetic suspension balance*, 15th International Drying Symposium, Volume A, pp. 107-113

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

Kollmann, F., Topf, P., 1971, *Exothermic reactions of wood at elevated temperatures*, Journal of Fire & Flammability, Volume 2, pp. 231-239

Kouchadé, A.C., 2004, *Détermination en routine de la diffusivité massique dans le bois par la méthode inverse à partir de la mesure électrique en régime transitoire*, Thèse, ENGREF, Nancy, 160 p.

Koufopanos, C.A., Maschio, G., Lucchesi, A., 1989, *Kinetic modelling of the pyrolysis of biomass and biomass components*, Canadian Journal of Chemical Engineering, Volume 67, Issue 1, pp. 75-84

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

Mouras, S., Girard, P., Rousset, P., Permadi, P., Dirol, D., Labat, G., 2002, *Propriétés physiques de bois peu durables soumis à un traitement de pyrolyse ménagée*, Annals of Forest Science, Volume 59, Issue 3, pp. 317-326

Pantakar, S. V., 1980, *Numerical Heat Transfer and Fluid Flow*, Hemisphere Publishing, Washington DC, 210 p.

Perré, P., Degiovanni, A., 1990, *Simulation par volumes finis des transferts couplés en milieux poreux anisotropes : séchage du bois à basse température*, International Journal of Heat and Mass Transfer, Volume 31, Issue11, pp. 2463-2478

Perré, P., Turner I., 1999, *TransPore: A Generic Heat and Mass Transfer Computational Model for Understanding and Visualising The Drying of Porous Media*, Drying Technology Journal n° 17, pp. 1273-1289

Permadi, P., 2000, *Optimisation du traitement thermique appliqué au bois d'oeuvre pour l'amélioration des propriétés des espèces non durables*, Département Génie des procédés, Université technologique de Compiègne

Roberts, A.F., 1971, *The heat of reaction during the pyrolysis of wood*, Combustion and Flame, Volume 17, Issue 1, pp. 79-86

Rousset, P., 2004, *Choix et validation expérimentale d'un modèle de pyrolyse pour le bois traité par haute température : de la micro-particule au bois massif*, Thèse, ENGREF, Nancy, 198 p.

Rousset, P., Turner, I., Donnot, A., Perré, P., 2006, *Choix d'un modèle de pyrolyse ménagée du bois à l'échelle de la microparticule en vue de la modélisation macroscopique*, Annals of Forest Science, Volume 63, Issue 2, pp. 213-229

Santos A.J., 2000, *Mechanical behavior of eucalyptus wood modified by heat*, Wood Science and technology, Volume 34, Issue 1, pp. 39-43

Shafizadeh, F., Bradbury, A.G.W., 2003, *Thermal degradation of cellulose in air and nitrogen at low temperatures*, Journal of Applied Polymer Science, Volume 23, Issue 5, pp. 1431-1442

Siau, J.F., 1984, *Transport processes in wood*, Springer-Verlag, New York, 245 p.

Sivonen, H., Maunu, S., Sundholm, F., Jämsä, S., Viitaniemi, P., *Magnetic resonance studies of thermally modified wood*, Holzforschung, Volume 56, Issue 6, pp. 648-654

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

Van der Hage, E.R.E., Mulder, M.M., Boon, J.J., Kaminsky, W., 1993, *Structural characterization of lignin polymers by temperature resolved in source pyrolisis mass spectrometry and curie point pyrolisis gas chromatography/mass spectrometry*, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, Volume 25, pp. 149-183

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

Varhegyi, G., Antal, M.J., Szekely, T., Szabo, P., 1989, *Kinetics of the thermal decomposition of cellulose, hemicellulose, and sugarcane bagasse*, Energy & Fuels, Volume 3, pp. 329-335

Whitaker, S., 1977, *Simultaneous heat, mass and momentum transfer in porous media: a theory of drying*, Advances in Heat Transfer, Volume 13, pp.119-203

Whitaker, S., 1977, *Toward a diffusion theory on drying*, Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals, Volume16, Issue 4, pp.408-414

Williams, P.T., Besler, S., 1994, *Thermogravimetric analysis of the component of biomass*, A.V. Bridgwater, Editor, Advances in Thermochemical Biomass Conversion, Blackie Academic, London, pp. 771-783

Résumé

Le traitement thermique du bois en atmosphère inerte permet de conférer à ce matériau une meilleure stabilité dimensionnelle et de le préserver face aux dégradations biologiques (insectes, champignons…). Malgré une bonne maîtrise des caractéristiques du bois ayant subi ce traitement en laboratoire, ce procédé s'avère délicat à l'échelle industrielle, notamment pour garantir l'homogénéité des produits. Il apparaît donc nécessaire de développer des outils permettant de prédire les transformations subies par le bois lors de ce traitement.

Cette étude vise à mettre au point un dispositif expérimental qui sera utilisé pour la validation d'un code de simulation numérique. Nous présenterons donc dans ce rapport le dispositif mis au point lors de ce stage, les résultats expérimentaux obtenus et quelques simulations numériques. Même si, faute de temps, le code numérique de pyrolyse n'a pas pu être validé, les résultats présentés sont encourageants. Le dispositif permettra prochainement d'effectuer cette validation.

Mots clés : Traitement thermique, procédé, transferts couplés de chaleur et de masse, simulation numérique.