



Université  
de Toulouse

# THÈSE

En vue de l'obtention du

## DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

**Délivré par :**

Institut National Polytechnique de Toulouse (Toulouse INP)

**Discipline ou spécialité :**

Génie des Procédés et de l'Environnement

---

**Présentée et soutenue par :**

M. ZHIYA DUAN

le mardi 21 mai 2019

**Titre :**

Etude d'un procédé d'élimination de résine époxy par pyrolyse applicable  
au désenrobage de combustibles nucléaires

---

**Ecole doctorale :**

Mécanique, Energétique, Génie civil, Procédés (MEGeP)

**Unité de recherche :**

Laboratoire de Génie Chimique ( LGC)

**Directeur(s) de Thèse :**

M. XAVIER JOULIA

M. LAURENT CASSAYRE

**Rapporteurs :**

M. JEAN-HENRY FERRASSE, AIX-MARSEILLE UNIVERSITE

Mme SOPHIE DUQUESNE, ECOLE NATIONALE SUP DE CHIMIE DE LILLE

**Membre(s) du jury :**

M. FREDERIC MARIAS, UNIVERSITE DE PAU ET DES PAYS DE L ADOUR, Président

M. LAURENT CASSAYRE, CNRS TOULOUSE, Membre

Mme CARINE ABLITZER, CEA CADARACHE, Membre

M. OLIVIER FIQUET, CEA CADARACHE, Invité

M. PASCAL FLOQUET, TOULOUSE INP, Invité

M. XAVIER JOULIA, TOULOUSE INP, Membre



# Remerciements

Ce travail de thèse, financé par le Commissariat à l'Energie Atomique et aux Energies Alternatives (CEA), s'est déroulé en parallèle entre le Laboratoire des Combustibles Uranium (LCU) du CEA Cadarache et le Laboratoire de Génie Chimique (LGC) à Toulouse. Sans l'aide de nombreuses personnes, celui-ci n'aurait jamais pu aboutir.

Je souhaiterais tout d'abord exprimer ma reconnaissance à M. Xavier JOULIA, mon directeur de thèse au LGC, qui a dirigé mon travail avec patience, disponibilité et m'a prodigué de précieux conseils. Son aide et son soutien m'ont permis de résoudre mes difficultés et de progresser dans ma recherche et également dans ma vie quotidienne. Je remercie aussi M. Laurent CASSAYRE, mon co-directeur de thèse, pour son encadrement de qualité, sa simplicité et sa gentillesse. Il a été un moteur dans ma thèse et m'a fait découvrir le monde de la recherche scientifique.

Je suis très fier d'avoir été encadré par M. Olivier FIQUET, mon encadrant au CEA, qui est toujours enthousiaste et plein d'énergie. Je n'oublie pas les jours passés avec Olivier pour les expériences. Ce fut un vrai plaisir de travailler à ses côtés. Je souhaite adresser mes vifs remerciements à Mme. Carine ABLITZER, M. Pascal FLOQUET et M. Hugues VERGNES, mes chers encadrants au CEA et au LGC, pour leur soutien, leur aide et leur participation dans l'accomplissement de ce travail de thèse.

Je remercie également les membres du jury qui ont accepté d'examiner et évaluer mes travaux : Mme. Sophie DUQUESNE et M. Jean-Henry FERRASSE qui ont accepté d'être les rapporteurs de ma thèse et M. Frédéric MARIAS qui a accepté de présider ce jury.

Je remercie vivement mes amis et collègues au CEA et au LGC : Robbie, Sergio, Youssef, Alexandro, Milad, Yue, Jianwei, Hongliang et tous les autres pour l'accueil sympathique que je n'oublierai jamais.

Je remercie aussi mes parents qui m'ont toujours fait confiance et m'ont soutenu. J'ai la chance d'avoir une famille formidable.

Enfin je voudrais terminer ces remerciements par celle qui m'a fait voyager entre Paris et le sud de la France tous les weekends pendant trois ans. Kaichen, merci de m'avoir soutenu, d'avoir écouté mes histoires de goudrons et de réconciliation de données et d'avoir été présente dans les moments difficiles.

Merci à tous !



# TABLE DES MATIERES

<i>Introduction générale</i> .....	7
<i>Chapitre 1. Contexte et problématique</i> .....	11
<i>Nomenclature</i> .....	12
<b>1 Contexte et problématique</b> .....	<b>15</b>
<b>1.1 Introduction</b> .....	<b>15</b>
<b>1.2 Stockage des produits araldités</b> .....	<b>15</b>
1.2.1 Contexte.....	15
1.2.2 La résine époxy .....	17
1.2.3 Le combustible UO <sub>2</sub> .....	20
1.2.4 Problématique d’entreposage des produits araldités .....	21
<b>1.3 Procédé de désaralditage</b> .....	<b>21</b>
1.3.1 Projet CURXD .....	21
1.3.2 Choix du procédé thermique pour le désaralditage .....	22
1.3.3 Risque d’oxydation du combustible UO <sub>2</sub> .....	23
<b>1.4 Eléments de bibliographie sur la pyrolyse de polymères</b> .....	<b>26</b>
1.4.1 Travaux de thèse d’A. Chairat (2015).....	26
1.4.2 Produits et mécanismes de pyrolyse des polymères .....	30
1.4.2.1 Produits de la pyrolyse .....	30
1.4.2.2 Mécanismes de la pyrolyse de polymères.....	32
1.4.3 Schéma réactionnel de la pyrolyse .....	34
1.4.4 Modèles de la pyrolyse de polymères/biomasse.....	35
1.4.4.1 Classification des modèles de pyrolyse .....	36
1.4.4.2 Modèles de connaissance de la pyrolyse de polymère .....	37
1.4.4.3 Modèles empiriques.....	38
1.4.5 Influences des paramètres du procédé de pyrolyse .....	38
<b>1.5 Conclusion – objectifs et problématiques</b> .....	<b>41</b>
<i>Chapitre 2. Méthodes et outils expérimentaux et numériques</i> .....	<b>43</b>
<i>Nomenclature</i> .....	<b>44</b>
<b>2 Méthodes et outils expérimentaux et numériques</b> .....	<b>47</b>
<b>2.1 Introduction</b> .....	<b>47</b>

<b>2.2</b>	<b>Méthodes et outils expérimentaux .....</b>	<b>47</b>
2.2.1	Résine Epofix™ .....	47
2.2.2	Essais de pyrolyse en four pilote.....	48
2.2.2.1	Four d’essai .....	49
2.2.2.2	Les dispositifs de filtration .....	50
2.2.2.3	Protocole d’essai du four .....	54
2.2.2.4	Acquisition des données – Masses des produits de pyrolyse .....	56
2.2.3	Essais en thermo-balance .....	57
2.2.3.1	Dispositif de thermo-balance .....	57
2.2.3.2	Protocole d’essai en thermo-balance.....	59
2.2.4	Techniques de caractérisation des produits de pyrolyse.....	60
2.2.4.1	Analyse élémentaire.....	60
2.2.4.2	Chromatographie en phase gazeuse (µGC).....	60
2.2.4.3	Analyseur IRTF industriel.....	61
2.2.4.4	Pyro – GC/MS .....	63
2.2.4.5	Thermo désorption – GC/MS .....	64
2.2.4.6	Analyse par RMN du solide .....	65
<b>2.3</b>	<b>Méthodes et outils numériques .....</b>	<b>67</b>
2.3.1	Réconciliation de données .....	67
2.3.2	Plan d’expériences .....	69
2.3.3	Comsol Multiphysics .....	70
<b>2.4</b>	<b>Conclusion – Méthodologie globale de la thèse.....</b>	<b>70</b>
	<i>Chapitre 3. Etude expérimentale et bilan matière de la pyrolyse de</i>	
	<i>résine époxy.....</i>	<b>75</b>
	<i>Nomenclature.....</i>	<b>76</b>
<b>3</b>	<b><i>Etude expérimentale et bilan matière de la pyrolyse de résine époxy .....</i></b>	<b>78</b>
<b>3.1</b>	<b>Introduction.....</b>	<b>78</b>
<b>3.2</b>	<b>Température de pyrolyse dans le four pilote .....</b>	<b>80</b>
3.2.1	Mesures de la température de pyrolyse.....	81
3.2.2	Influence de température sur le résidu solide .....	85
<b>3.3</b>	<b>Essais du plan d’expérience à 450 °C .....</b>	<b>89</b>
3.3.1	La grille d’essais .....	89
3.3.2	Modèle et objectifs pour le plan d’expérience .....	90
<b>3.4</b>	<b>Bilan matière de la pyrolyse – Réconciliation des données.....</b>	<b>91</b>
3.4.1	Implémentation de la réconciliation des données.....	91

3.4.2	Premiers résultats de réconciliation .....	96
3.4.2.1	Sous-problème 1 .....	96
3.4.2.2	Sous-problème 2 .....	98
3.4.2.3	Sous-problèmes 3 à 5 .....	99
3.4.2.4	Analyse et interprétation des premiers résultats de réconciliation.....	99
3.4.3	Application aux essais répétés à 450 °C pour le bilan matière .....	102
<b>3.5</b>	<b>Etude de l'influence des paramètres du procédé à 450 °C.....</b>	<b>107</b>
3.5.1	Influence des paramètres du procédé par le plan d'expérience .....	107
3.5.2	Influence de la vitesse de chauffe hors du plan d'expériences .....	109
<b>3.6</b>	<b>Conclusion .....</b>	<b>111</b>
<b><i>Chapitre 4. Caractérisations des produits de pyrolyse du système</i></b>		
<b><i>époxy DGEBA-TETA.....</i></b>		
	<b><i>Nomenclature.....</i></b>	<b><i>114</i></b>
<b>4</b>	<b><i>Caractérisations des produits de pyrolyse du système époxy DGEBA-TETA....</i></b>	<b><i>115</i></b>
<b>4.1</b>	<b>Introduction.....</b>	<b>115</b>
4.1.1	Travaux antérieurs sur l'identification des produits de pyrolyse.....	115
4.1.2	Démarche adoptée .....	116
<b>4.2</b>	<b>Caractérisation des goudrons.....</b>	<b>117</b>
4.2.1	Analyse élémentaire des goudrons.....	117
4.2.2	Analyse des goudrons par thermo-désorption couplée avec la GC-MS.....	120
<b>4.3</b>	<b>Caractérisation des gaz permanents.....</b>	<b>122</b>
4.3.1	Evolution des gaz permanents en fonction de la température (µGC) .....	123
4.3.2	Analyse des gaz par couplage avec un analyseur IRTF.....	125
<b>4.4</b>	<b>Caractérisation des résidus solides.....</b>	<b>126</b>
4.4.1	Elaboration des échantillons de résidus solides .....	127
4.4.2	Perte de masse et analyse élémentaire des résidus .....	128
4.4.3	Analyse du système polymère DGEBA-TETA en <sup>13</sup> C CPMAS.....	130
4.4.4	Evolution de la structure des résidus en fonction de la température de pyrolyse.....	134
<b>4.5</b>	<b>Conclusions.....</b>	<b>137</b>
<b><i>Conclusion générale et perspectives.....</i></b>		<b><i>139</i></b>
<b><i>Bibliographie.....</i></b>		<b><i>147</i></b>
<b><i>Annexes.....</i></b>		<b><i>155</i></b>
<b><i>Liste des illustrations.....</i></b>		<b><i>187</i></b>

Cette page est laissée blanche intentionnellement.



## Résumé

### **Etude d'un procédé d'élimination de résine époxy par pyrolyse applicable au désenrobage de combustibles nucléaires**

Cette étude s'inscrit dans le cadre de la mise au point d'un procédé de traitement thermique d'échantillons de combustibles nucléaires irradiés enrobés dans de la résine époxy. Ces combustibles doivent être séparés de la résine avant entreposage afin d'éviter la formation de gaz par radiolyse. Pour garantir la sûreté et l'universalité du procédé d'élimination de la résine époxy, un traitement de pyrolyse sous argon est proposé. L'enjeu majeur de ce traitement est d'atteindre des teneurs finales en hydrogène dans le résidu les plus faibles possibles tout en conservant l'intégrité du combustible afin d'éviter le relâchement des produits de fission et le foisonnement du matériau.

Une méthodologie générale est proposée afin d'approfondir la compréhension des phénomènes physico-chimiques intervenant lors de pyrolyse de la résine époxy et d'acquérir les données nécessaires pour le développement du procédé. Cette méthodologie repose sur différents outils et méthodes expérimentaux et numériques. Au cœur du dispositif expérimental se trouve un four pilote dans lequel sont réalisés les essais de pyrolyse. A ce four pilote est couplée une baie de filtration afin de récupérer les produits de pyrolyse et les analyser. Les gaz permanents sont analysés avec les colonnes de chromatographie en phase gaz. Pour quelques essais du four, un dispositif d'IRTF a été couplé afin d'ajouter une information sur les composés plus lourds et nitrés des gaz de pyrolyse. La résine, les goudrons et les résidus solides sont caractérisés par analyse élémentaire C, H, O, N. Les mesures des compositions CHON et des masses permettent d'établir, après réconciliation de données, un bilan matière précis, de définir des molécules modèles pour les goudrons et le résidu solide, sous la forme  $C_xH_yO_zN_w$ , et de déterminer les coefficients stœchiométriques  $\alpha_i$  de la réaction globale de pyrolyse. Les pourcentages massiques des produits obtenus à 450 °C sont les suivants : 78,74% de goudrons, 5,82% d'eau, 12,84% de résidu solide et 2,60% de gaz permanents. Les études paramétriques réalisées vis-à-vis du taux de résidu et de sa teneur en hydrogène ont mis en évidence que les paramètres prédominants sont, par ordre d'importance : la température, le temps de palier et la vitesse de chauffe. L'influence du débit d'argon et de la masse de résine initiale est négligeable. Pour aller plus loin dans la caractérisation des produits, des analyses par spectroscopie RMN ont été appliquées au résidu solide pour identifier les évolutions de la structure moléculaire du polymère en fonction de la température. Les analyses des goudrons par la TD-GC/MS révèlent quatre composés principaux : le dodécanol, le tétradécanol, le phénol et le 4-isopropylphénol. L'ensemble des résultats tant quantitatifs que qualitatifs constitue une aide à la définition des conditions d'élimination de la résine époxy par pyrolyse afin d'atteindre les objectifs en termes de taux d'hydrogène dans le résidu tout en respectant les contraintes de sécurité.

**Mots clefs :** pyrolyse, résine époxy, résidu solide, réconciliation de données, procédé pilote nucléarisable, bilan matière

## Abstract

### **Study of a pyrolysis process for epoxy resin elimination applicable to the treatment of mounted samples of nuclear fuels**

This study aims to develop a thermal treatment for the elimination of epoxy resin from spent nuclear fuel by pyrolysis. In order to suppress gas production from polymer's degradation by radiolysis in confined storage conditions, these fuels, which have been previously embedded in epoxy resin for the purpose of metallographic preparation, must be separated from the resin. To ensure the safety and universality of the process for removing the organic material, a pyrolysis process in an inert atmosphere of argon is selected. The main objective of the treatment is to minimize the final hydrogen content in the residual char while maintaining the integrity of the fuel in order to avoid the release of fission products and the expansion of the material, which occurs in oxidizing atmosphere.

In this work, a general methodology is proposed in order to understand the physico-chemical phenomena involved during the pyrolysis of the resin and to acquire relevant data for the development of the process. Experimental investigations were mainly carried out in a pilot-scale furnace which was coupled with a series of filtration devices to recover the pyrolysis products for characterization. Most of pyrolysis gases have been measured on line with micro gas chromatography columns. For some pilot experiments, a FTIR analyzer allowed to characterize heavier and nitrated compounds in the gas. The resin, the tars and the char were characterized by elemental analysis (CHON). All the measurements of the pyrolysis products' elemental compositions and weights have been adjusted by the method of data reconciliation. The results make it possible to establish a precise mass balance with the definition of model molecules ( $C_xH_yO_zN_w$ ) for tars and char and the stoichiometric coefficients for the overall pyrolysis reaction. At 450 °C, the mass distribution of pyrolysis products is: 78.74% tars, 5.82% water, 12.84% char and 2.60% permanent gases. The parametric studies carried out with regard to the char ratio and its hydrogen content have shown that the predominant parameters are, in order of importance: the temperature, the plateau time and the heating rate. The influence of argon flow rate and resin mass is negligible. For a further investigation of the char, NMR spectroscopy was applied to identify its molecular structure changes with pyrolysis temperature. Furthermore, the characterization of tars by TD-GC/MS reveals four main compounds: dodecanol, tetradecanol, phenol and 4-isopropylphenol. Both these quantitative and qualitative information help to define the process conditions for the removal of epoxy resin by pyrolysis with respect to the final objective, i.e. minimizing the hydrogen content in the residual char while respecting the safety constraints.

**Key words:** pyrolysis, epoxy resin, char, data reconciliation, pilot furnace, mass balance

# **Introduction générale**

Pour des études de compréhension et d'amélioration des performances en réacteur, les combustibles nucléaires font l'objet, après irradiation, de nombreuses caractérisations et en particulier d'examen microstructuraux. Afin d'effectuer une caractérisation en imagerie optique et/ou électronique, il est indispensable de réaliser une préparation métallographique. Lors de cette préparation, les échantillons de combustible sont enrobés dans une résine polymère. La résine employée dans la plupart des cas est une résine de type époxy, dont une marque commerciale bien connue est l'Araldite®.

Une fois les activités de caractérisation terminées, toutes les préparations métallographiques sont regroupées et les échantillons générés, dénommés produits araldités, sont provisoirement entreposés soit sur place dans des puits à sec, soit dans des Installations Nucléaires de Base d'entreposage dédiées aux Combustibles devenus Sans Emploi (CSE). Une des règles fondamentales de sûreté de cet entreposage impose l'absence de radiolyse dans les conditions mises en œuvre. En effet, du fait de l'intense irradiation, toute matière organique va subir à moyen terme une dégradation conduisant notamment à un dégagement gazeux. Ceci entraîne au moins deux conséquences majeures : l'augmentation de la pression dans les conditionnements étanches de ces CSE et la création d'une atmosphère contenant du dihydrogène et potentiellement explosive.

Ainsi, pour des raisons de sûreté, ces CSE araldités doivent être reconditionnés de manière à les rendre conformes aux conditions d'entreposage par une opération dénommée « désaralditage » dont l'objectif est d'éliminer l'hydrogène présent dans les étuis d'entreposage. Suite à l'étude de différentes options de traitement débutée dès 2007, un procédé thermique de type « pyrolyse » a été retenu pour réaliser cette opération. Ce traitement thermique est effectué sous argon, à une température maximale comprise entre 450 et 650 °C, sous pression atmosphérique. La contrainte de ce procédé est de conserver l'intégrité des combustibles (en particulier les combustibles oxydes UOX ( $UO_2$ ) et MOX [(U,Pu) $O_2$ ]) qui risquent d'être oxydés dans les conditions de pyrolyse, ceci afin d'éviter le foisonnement du matériau et le relâchement de produits de fissions gazeux (e.g., Krypton-85).

Les travaux menés dans le cadre de cette thèse portent sur l'étude, dans un four pilote, d'un procédé d'élimination de résine époxy par pyrolyse applicable au désenrobage de combustibles nucléaires. Le four pilote est couplé à un système de filtration, ce qui permet de récupérer les gaz de pyrolyse (permanents et goudrons) et de les analyser.

L'enjeu industriel de ces travaux est de définir les conditions du traitement thermique permettant d'atteindre les objectifs en termes d'élimination de l'hydrogène des CSE araldités tout en garantissant la sûreté du procédé. Ainsi, il s'agit d'une part d'étudier l'influence des

paramètres opératoires dans le but de minimiser la quantité d'hydrogène dans le résidu et d'autre part de déterminer la nature des produits qui sont dégazés au cours de la pyrolyse afin d'évaluer le risque d'oxydation. L'objectif scientifique principal de notre étude réside dans la compréhension et la description des phénomènes physico-chimiques intervenant lors de la pyrolyse de résine époxy dans un four pilote et l'acquisition des données expérimentales nécessaires au développement du procédé.

Les travaux menés dans le cadre de cette thèse sont présentés dans quatre chapitres. Le chapitre 1 présente la problématique de l'entreposage des produits araldités et le contexte nucléaire qui conduit à choisir un traitement par pyrolyse sous argon. Un modèle de référence d'échantillon à traiter (résine époxy DGEBA-TETA – combustibles oxydes à base de  $UO_2$ ) est défini. Les travaux antérieurs réalisés dans le cadre de la thèse A. Chairat (2015) sont exposés pour positionner cette étude. L'étude bibliographique est élargie à la pyrolyse des matériaux polymériques par rapport aux aspects suivants : les produits et mécanismes de la pyrolyse, la cinétique, les modèles et l'influence des paramètres opératoires.

Le chapitre 2 expose les différents outils et méthodes expérimentaux et numériques mis en œuvre. Premièrement, on présente les essais de pyrolyse réalisés au cours de la thèse à deux échelles, dans le four pilote et en thermo-balance. Les techniques de caractérisation des produits de la pyrolyse sont ensuite décrites en détaillant les dispositifs utilisés. Enfin les techniques mises en œuvre pour organiser les essais et exploiter les données expérimentales sont présentées.

Le chapitre 3 est consacré à l'exploitation des résultats expérimentaux et à l'établissement du bilan matière complet de la pyrolyse de résine époxy. Les produits, gaz permanents, goudrons, eau et résidu solide, sont quantifiés en termes de quantité et de composition en éléments C, H, O et N. L'influence de la température sur le résidu solide est évaluée en thermo-balance et en four pilote. Une étude de l'influence des conditions opératoires, autres que la température, sur la quantité et le taux d'hydrogène du résidu solide, est ensuite présentée. Les données expérimentales sont issues des essais d'un plan d'expériences réalisé dans le four pilote à une température de 450 °C, température fixée par la contrainte industrielle. Les valeurs mesurées sont ajustées par une méthode de réconciliation de données, afin de satisfaire les bilans matière et estimer les grandeurs non mesurées.

Le chapitre 4 est dédié aux analyses complémentaires effectuées sur les produits afin d'approfondir la compréhension des mécanismes de la pyrolyse de la résine époxy dans le four pilote. Dans un premier temps, on synthétise les travaux antérieurs relatifs à l'identification des produits de pyrolyse en précisant les techniques utilisées et la nécessité d'une caractérisation plus fine des produits. Le reste du chapitre est subdivisé en trois parties correspondant

respectivement aux résultats des analyses complémentaires des goudrons, des gaz permanents et des résidus solides. Pour ce dernier, il s'agit d'une étude de l'influence de la température de pyrolyse sur la composition du résidu solide.

Enfin, une conclusion générale synthétise ces travaux et des perspectives envisageables pour la poursuite du développement du procédé sont énoncées.

# **Chapitre 1. Contexte et problématique**

## Nomenclature

### ➤ Notations

Ar : argon

Araldite<sup>®</sup> : dénomination commerciale de résines époxy fabriquées par la société CIBA-GEIGY<sup>®</sup>

biochar : résidu solide produit par la pyrolyse de biomasse

bio-époxy : résine à la base de DGEBA dérivé d'extrait d'écorce

$E_{act}$  : énergie d'activation de la réaction [kJ/mol]

$k$  : coefficient de vitesse de la réaction [ $\text{min}^{-1}$ ]

$k_0$  : facteur pré-exponentiel [ $\text{min}^{-1}$ ]

$n$  : ordre de la réaction [-]

Nucléarisation : études techniques indispensables à l'adaptation des procédés et des moyens pour l'exploitation en cellule blindée

$p(\text{O}_2)$  : pression partielle d'oxygène [bar]

P-époxy : résine époxy fabriquée par le procédé traditionnel en utilisant des matières premières issues du pétrole

Résidu : résidu solide de la pyrolyse

Solide : solide initial

Volatils : produits gazeux de la pyrolyse (gaz permanents et goudrons)

$\nu$  : coefficient stœchiométrique

$w$  : poids du matériau solide au cours du traitement thermique

$\alpha$  : degré d'avancement de la réaction [-]

$\beta$  : vitesse de chauffe [ $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ]

$\beta$ -scission : craquage thermique d'hydrocarbures résultant à la formation des radicaux libres

### ➤ Indices et exposants

C : carbone

H : hydrogène

O : oxygène

N : azote

$\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z\text{N}_w$  : modèle des molécules pour la résine et les sous-produits de pyrolyse de la résine,  $x, y, z, w$  représentent les nombres d'atomes dans les pseudo-molécules

$f$  : temps final



0 : temps initial

## ➤ Abréviations

ATG : Analyse Thermo Gravimétrique

CASCAD : CASemate de CADarache, installation de l'INB 22 dédiée à l'entreposage à sec de longue durée de combustibles irradiés

CEA : Commissariat à l'Energie Atomique et aux énergies Alternatives

CSE : Combustibles Sans Emploi

CURXD : Projet de traitement des Combustibles Usés issus des Réacteurs eXpérimentaux et Divers

DGEBA : DiGlycidyl Ether de Bisphenol A

DMM (autre nom MDA): 4,4'-Diaminodiphénylméthane, un durcisseur amine aromatique pour fabriquer la résine époxy

DMBD : Diethyl-Methyl-Benzene-Diamine

FWO : Méthode de Flynn-Wall-Ozawa

IPDA : Isophorone Diamine en anglais, un durcisseur pour fabriquer la résine époxy

IRTF : Spectroscopie InfraRouge à Transformée de Fourier

INB : Installation Nucléaire de Base

LCU : Laboratoire des Combustibles Uranium

LECA : Laboratoire d'Examens des Combustibles Actifs qui est le laboratoire d'examens sur combustibles irradiés du CEA Cadarache (INB 55)

NLSQ : Non-linear least squares (méthode de régression non linéaire)

PEGASE : Installation de l'INB 22 affectée à l'entreposage sous eau de combustibles irradiés et déchets irradiants et à l'entreposage à sec de fûts de résidus de fabrication plutonifères

REP : Réacteur à Eau Pressurisée

RNR : Réacteur à Neutrons Rapides

STAR : Station de Traitement, Assainissement et Reconditionnement qui est l'extension du LECA destinée notamment à conteneuriser des combustibles pour entreposage dans CASCAD

SPA : Solid Phase Adsorption (Adsorption en Phase Solide)

SPME : Solid Phase Micro-Extraction (Micro-Extraction en Phase Solide)

TETA : TriEthylène TétrAmine, amine aliphatique utilisée comme durcisseur dans le système époxy Epofix™

UNGG : Uranium Naturel Graphite-Gaz : filière de réacteurs électrogènes français

μGC : Micro Gas Chromatography (Micro Chromatographie en phase Gazeuse)

# 1 Contexte et problématique

## 1.1 Introduction

Les travaux de cette thèse s'inscrivent dans le cadre de la mise au point d'un procédé de traitement thermique d'échantillons de combustibles enrobés dans un polymère de type résine époxy. Ces échantillons ont été produits lors de la caractérisation microstructurale de combustibles irradiés, l'enrobage dans une résine étant nécessaire à la préparation métallographique. Aujourd'hui, le CEA<sup>1</sup> doit séparer ces combustibles de la résine avant entreposage pour minimiser la formation de gaz de radiolyse. Un traitement thermique a été retenu pour réaliser cette opération, qui est appelée « désaralditage », car la résine utilisée est majoritairement de l'Araldite<sup>®2</sup>. On parle ainsi de combustibles araldités. Un enjeu majeur de ce traitement est d'atteindre des teneurs finales en hydrogène les plus faibles possibles tout en conservant l'intégrité du combustible. Le présent chapitre décrit le contexte et la problématique des produits araldités à traiter et du procédé de désaralditage à étudier.

## 1.2 Stockage des produits araldités

### 1.2.1 Contexte

Le CEA de Cadarache exploite des Installations Nucléaires de Base (INB) qui peuvent être des réacteurs expérimentaux, des laboratoires ou des installations de traitement ou d'entreposage de matériaux radioactifs. Les combustibles irradiés issus de ces activités, et qui ne suivront pas la voie d'un traitement par dissolution, sont entreposés sur le site et sont dénommés **Combustibles Sans Emploi (CSE)** (ASN Rapport, 2015). Le terme CSE est une appellation qui regroupe un ensemble de combustibles nucléaires irradiés ayant fait l'objet d'essais particuliers et de caractérisations.

Les produits concernés par les travaux de cette thèse, désignés par « araldités » dans l'inventaire des CSE, sont des éléments de combustibles ayant fait l'objet d'un enrobage dans une résine polymère et une préparation métallographique pour caractérisation microstructurale (Fiquet, 2008). La Figure 1-1 donne un exemple des enrobages réalisés au **Laboratoire d'Examens des Combustibles Actifs** au CEA Cadarache (LECA).

---

<sup>1</sup> CEA : Commissariat à l'Energie Atomique et aux Energies Alternatives

<sup>2</sup> Araldite<sup>®</sup> : dénomination commerciale de résines époxy fabriquées par la société CIBA-GEIGY<sup>®</sup>



Figure 1-1 : Exemples d'enrobages de combustibles dans la résine époxy réalisés au LECA - Echantillons de diamètres 50 mm et 25 mm

Sur le site de Cadarache, la plupart des combustibles araldités sont entreposés soit dans l'installation LECA -STAR<sup>3</sup>, soit dans la piscine d'entreposage de l'installation PEGASE<sup>4</sup>.

Selon un recensement effectué en 2003, il y a principalement trois familles de produits araldités, classés selon les objets combustibles enrobés dans des résines polymères (Minot, 2003; Fiquet, 2008) :

- des combustibles métalliques de différentes géométries issus de la filière Uranium Naturel Graphite-Gaz (UNGG). Ces objets peuvent contenir aussi des éléments de gaine en magnésium et en graphite (Bastien, 1993);
- des combustibles oxydes de différentes géométries issus des filières REP<sup>5</sup> et RNR<sup>6</sup> : ils sont principalement constitués d'oxydes d'uranium (UO<sub>2</sub>) (Moneyron, 1990);
- des boues séchées de polissage (dénommées « caviar ») : la préparation métallographique d'un échantillon de combustible préalablement enrobé dans une résine, génère des boues de polissage. Ces boues sont séchées en cellule (cellule blindée de haute activité permettant d'accueillir et traiter des combustibles) puis placées dans des boîtes désignées (Mille, 2008; Chairat, 2015).

Par ailleurs, les résines d'enrobage sont de différents types. De nombreux polymères (époxy, acrylique, phénolique) ont été utilisés selon l'époque et les usages des laboratoires. Parmi les résines polymères employées pour la préparation métallographique, les résines de

---

<sup>3</sup> STAR : Station de Traitement, Assainissement et Reconditionnement, extension du LECA destinée notamment à conteneuriser des combustibles pour entreposage dans CASCAD.

<sup>4</sup> PEGASE : Installation de l'INB 22 affectée à l'entreposage sous eau de combustibles irradiés et déchets irradiants ainsi qu'en puits secs.

<sup>5</sup> REP : Réacteur à Eau Pressurisée

<sup>6</sup> RNR : Réacteur à Neutrons Rapides

type époxy ont été les plus utilisées. Elles présentent l'avantage d'avoir une faible viscosité, ce qui permet de bien imprégner les échantillons, et une polymérisation lente indispensable à la mise en œuvre en cellule blindée (Fiquet, Duan, Pourcelot, 2017).

Dans le cadre de nos travaux, nous avons choisi de travailler sur un échantillon modèle. Ce dernier se doit d'être le plus représentatif possible d'un combustible nucléaire araldité. A cette fin, le choix s'est porté sur les combustibles oxydes à base d' $\text{UO}_2$  qui constituent les principaux combustibles utilisés en France dans la filière des REP. En ce qui concerne la résine. Le choix de la résine s'est porté sur la résine époxy « Epofix<sup>TM</sup> » de Struers, très majoritairement utilisée lors des préparations métallographiques. Les principales propriétés de ces deux éléments (résine époxy et dioxyde d'uranium) sont présentées dans les paragraphes qui suivent.

### 1.2.2 La résine époxy

Les résines époxy sont des matériaux polymères largement utilisés dans de nombreux domaines, tels que les revêtements de surface, les adhésifs, les matériaux d'enrobage, les peintures, la mise en œuvre de composites... (Zhang *et al.*, 2011; Ho *et al.*, 2006; Saad *et al.*, 2011). Le terme résine époxy désigne un groupe de produits ayant en commun des monomères comportant un ou plusieurs motifs époxydes (également appelés oxiranes) : un atome d'oxygène réalisant un pontage sur une liaison carbone-carbone (cf. Figure 1-2). Les groupes époxydes sont très réactifs avec de nombreux groupements fonctionnels, tels que les amines et les anhydrides.

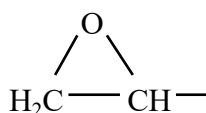


Figure 1-2 : Groupe d'époxy ou oxirane

Les résines époxy sont fabriquées par polymérisation d'un prépolymère d'époxy avec un durcisseur (agent de réticulation). Le prépolymère le plus ancien et le plus répandu (95% du tonnage mondial des résines époxy) est de type DGEBA (**Di**Glycidyl **E**ther de **B**isphenol **A**). Sa structure chimique est présentée sur la Figure 1-3. Le prépolymère est caractérisé par son degré de polymérisation n.

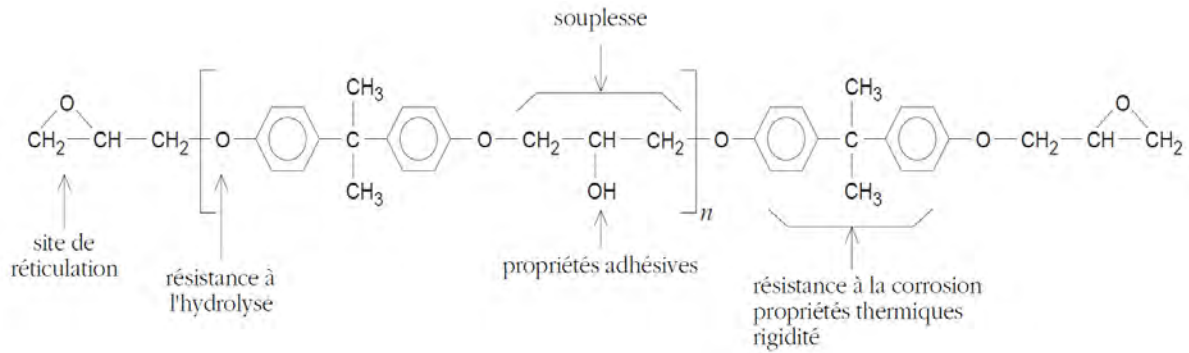


Figure 1-3 : Structure chimique du prépolymère de résine époxy de type DGEBA (Barrere, Dal Maso, 1997)

Selon l'ouvrage de Bryan (1993), il y a généralement deux procédés pour la fabrication du polymère DGEBA :

- le procédé « Taffy » pour l'élaboration de prépolymères avec un faible degré de polymérisation ( $1 < n < 4$ ) et qui produit des résines liquides ;
- le procédé de « Fusion ou Avancer » pour les prépolymères à plus longue chaîne ( $3 < n < 20$ ).

La réaction de synthèse du procédé « Taffy » met en jeu les réactifs diphenylopropane (connu sous le nom de bisphénol A) et épichlorhydrine en présence de soude. La réaction globale est représentée schématiquement sur la Figure 1-4. La soude joue le rôle de catalyseur pour l'ouverture du cycle époxy de l'épichlorhydrine ainsi que le rôle d'agent de déshydrochlorination pour la conversion de la chlorohydrine en groupe époxy (Barrere, Dal Maso, 1997). En fin de réaction de synthèse, on obtient une émulsion de résine-eau-NaCl. La résine époxy est récupérée en trois étapes: 1) une séparation des phases ; 2) un lavage à l'eau pour éliminer les sels inorganiques; 3) l'élimination de l'eau par séchage sous vide (Bryan, 1993).

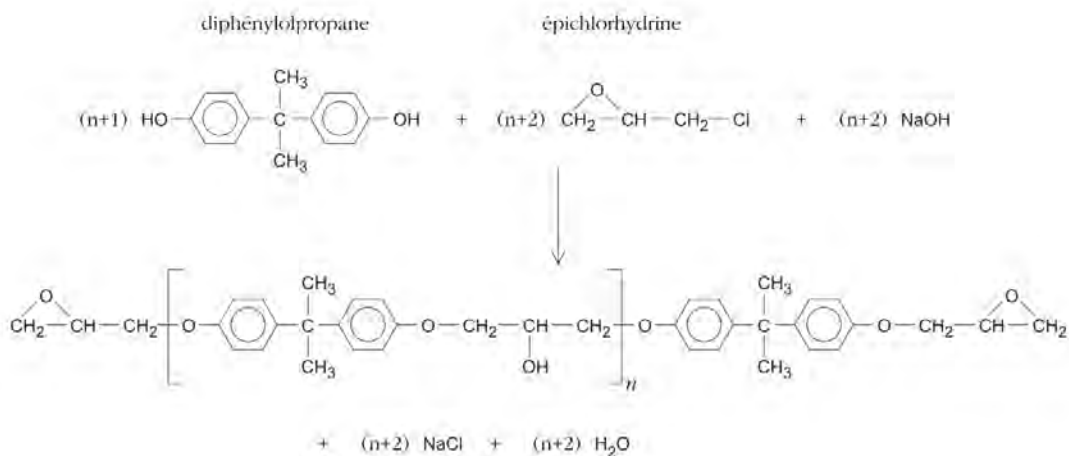


Figure 1-4 : Synthèse des prépolymères DGEBA par le procédé « Taffy » (Barrere, Dal Maso, 1997)

Le degré de polymérisation  $n$  dépend du rapport molaire entre l'épichlorhydrine et le bisphénol A. La longueur de la molécule DGEBA varie selon la valeur de  $n$ , et la viscosité du produit est alors modifiée. A température ambiante, selon le degré de polymérisation :

- si  $0 < n \leq 1$  : le prépolymère est liquide ;
- si  $1 < n \leq 1,5$  : le prépolymère est très visqueux ;
- si  $n > 1,5$  : le prépolymère est sous forme solide.

Dans la plupart des cas, on fait réagir un durcisseur sur le prépolymère liquide pour former la résine époxy. Cette étape de polymérisation durant laquelle les groupes époxydes des prépolymères réagissent avec le durcisseur est appelée la réticulation. Dès que la réticulation est terminée, une structure tridimensionnelle stable est formée. Celle-ci présente une forte résistance thermomécanique et chimique.

La résine commerciale Epofix™ de la société Struers®, distributeur de produits pour les préparations métallographiques, largement utilisée dans les laboratoires du CEA, a été choisie comme référence. Cette résine est constituée d'un prépolymère de type DGEBA avec un ajout d'environ 10% massique d'oxirane et d'un durcisseur TETA (TriEthylène TétrAmine, cf. Figure 1-5). Les proportions exactes des constituants de la résine ne sont pas connues (formule propriétaire).

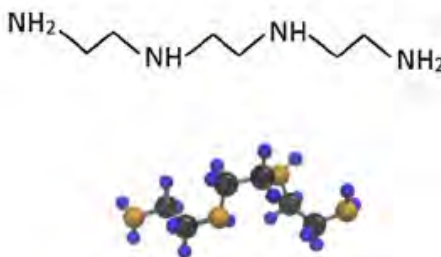


Figure 1-5 : Formule topologique et représentation 3D du durcisseur TETA (Pham, Marks, 2005)

La résine époxy fait partie des résines thermodurcissables, c'est-à-dire non fusibles et donc non transformables. Elle ne présente pas de point de fusion, mais un domaine de transition vitreuse. Sa température de transition vitreuse se situe entre 110 et 125 °C, sa masse volumique est de l'ordre de 1200 kg/m<sup>3</sup>, sa capacité calorifique est voisine de 1,2 kJ/(kg.K) et sa conductivité thermique est de l'ordre de 0,2 W/(m.K). Par ailleurs, sa structure tridimensionnelle rend cette résine résistante aux solvants.

### 1.2.3 Le combustible $UO_2$

Le dioxyde d'uranium  $UO_2$  est un matériau de structure de type fluorite (cf. Figure 1-6). Les atomes d'uranium (représentés par les sphères en bleu) constituent un réseau cubique à faces centrées. Les atomes d'oxygène occupent les sites tétraédriques (représentés par les sphères en rouge).

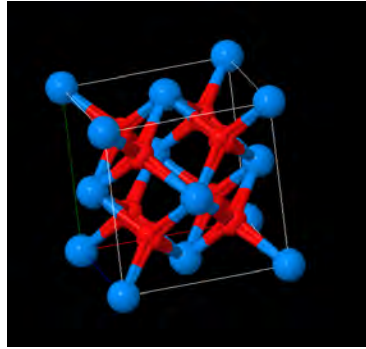


Figure 1-6 : Structure 3D du dioxyde d'uranium  $UO_2$  (Pagès, 2015)

Le combustible  $UO_2$  se présente sous forme de pastilles frittées denses (hauteur et diamètre de l'ordre du centimètre avec la hauteur plus grande que le diamètre). Les pastilles sont empilées dans une gaine métallique destinée à confiner les produits de fission, à assurer le maintien mécanique des pastilles et à évacuer vers le fluide caloporteur la chaleur produite par les réactions nucléaires. L'ensemble, appelé « crayon combustible », a une longueur d'environ 4 m pour un diamètre voisin de 1 cm (cf. Figure 1-7).

Le matériau de la gaine est un alliage de zirconium, choisi pour sa transparence aux neutrons, ses propriétés mécaniques et sa résistance à la corrosion. L'alliage le plus couramment utilisé jusqu'à ce jour en REP a été le Zircaloy-4 (Santarini, Bigot, 2008).

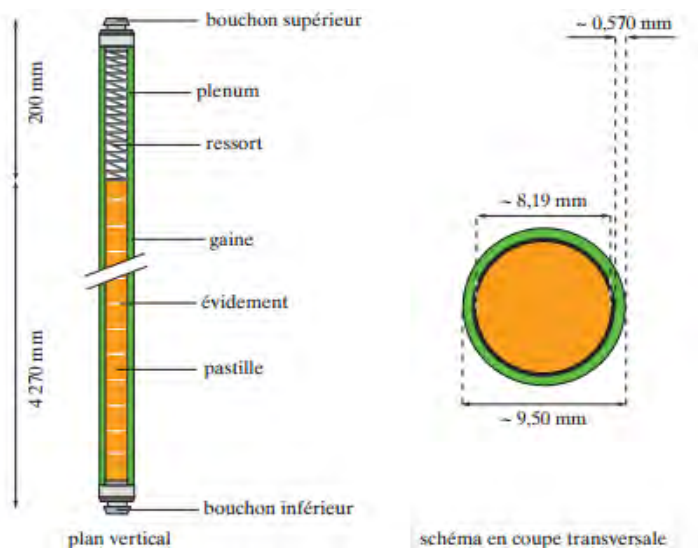


Figure 1-7 : Schéma représentatif d'un crayon combustible, plan vertical et coupe transversale (Santarini, Bigot, 2008)



### 1.2.4 Problématique d'entreposage des produits araldités

En 2012, lors de l'inventaire des puits de la cellule 3 de STAR, certains étuis contenant des CSE araldités (combustibles métalliques + composés organiques), présentaient des signes de surpression (visible sur un indicateur de pression interne). De ce fait, ces étuis ont été reconditionnés (Henri, 2013). En 2014, puis en 2015, lors de nouveaux inventaires, des signes de montée en pression ont été détectés sur une douzaine d'étuis (Gotta, 2015).

En effet, dans les conditions d'entreposage, les polymères sont soumis à de fortes irradiations de type ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ) à hauts débits de dose. Au cours du temps et en présence d'oxygène, les polymères subissent des phénomènes de radio oxydation modifiant leurs propriétés et aboutissant à la formation de produits de dégradation radiolytique sous forme gazeuse, liquide et solide (phénomènes de radiolyse).

Afin d'éliminer le risque de surpression, voire même d'explosion, un traitement de stabilisation doit être mis en œuvre pour les combustibles araldités avant leur entreposage dans l'installation CASCAD<sup>7</sup>.

## 1.3 Procédé de désaralditage

### 1.3.1 Projet CURXD

A la suite de la réévaluation de sûreté de l'installation PEGASE et de sa piscine qui est utilisée comme site d'entreposage sous eau en 2003 et des conclusions des études de renforcement au séisme de l'installation, le CEA s'est engagé à dés-entreposer la totalité des CSE présents (cf. Figure 1-8). Les conteneurs araldités qui font partie de l'inventaire de la piscine de PEGASE seront les derniers à être traités. Le futur lieu d'entreposage à sec des CSE sera l'installation CASCAD. Les conditions d'entreposage dans cette installation exigent que le risque d'explosion hydrogène soit intrinsèquement exclu. Un procédé de stabilisation, dit procédé de « désaralditage » et donc d'élimination des produits organiques, est envisagé dans la cellule 1 de l'installation STAR (Fiquet, 2008). La manipulation des combustibles irradiés dans cette installation impose un régime de criticité strict. La manipulation de liquides est contingentée et tous les effluents liquides sont interdits (cf. ANNEXE I). L'étude de ce procédé s'inscrit dans un plan global d'assainissement des centres CEA et concerne en particulier une action dite de « reprise des CSE » au sein du projet CURXD<sup>8</sup>.

<sup>7</sup> CASemate de CADarache - installation de l'INB 22 dédiée à l'entreposage à sec de longue durée de combustibles irradiés

<sup>8</sup> CURXD : Combustibles Usés issus des Réacteurs eXpérimentaux et Divers

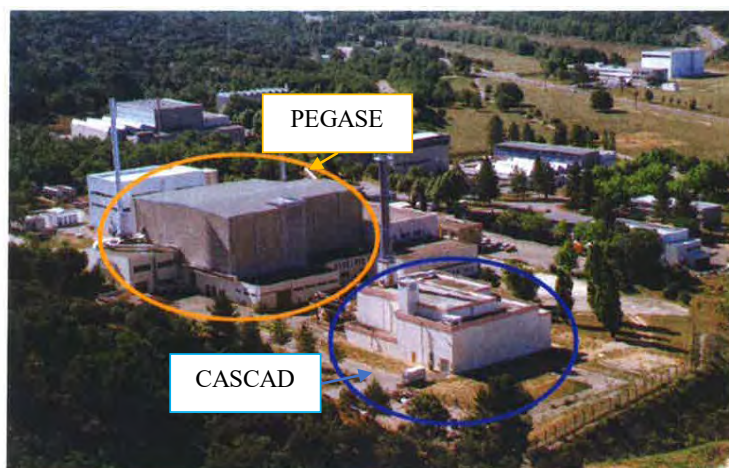


Figure 1-8 : Vue aérienne des installations PEGASE et CASCAD de l'INB 22

L'aspect des produits araldités après plusieurs années d'entreposage (cf. Figure 1-9) démontre qu'ils ont subi d'importantes transformations. Les objets initialement identifiables se présentent désormais, dans certains cas, sous la forme d'une masse visqueuse.



Figure 1-9 : Ouverture de l'étui araldité après plusieurs années d'entreposage

#### 1.3.2 Choix du procédé thermique pour le désaralditage

Des voies chimique, mécanique et thermique ont été envisagées pour le traitement. Pour garantir la sûreté et l'universalité du procédé, une dégradation thermique par pyrolyse sous gaz inerte a été proposée. Des études préexistantes au CEA ont évalué les différentes configurations de traitements thermiques (sous air, sous atmosphère inerte, sous vide) (Fiquet, 2005). Le traitement par pyrolyse en absence d'oxygène a été choisi pour éviter l'oxydation des produits pyrophoriques ou/et l'inflammation incontrôlée des produits combustibles. L'argon a été choisi de préférence à l'azote pour éviter tout risque de nitruration des combustibles métalliques.

Un pilote inactif (sans matière nucléaire) a été installé dans le hall du bâtiment 315 du CEA Cadarache (cf. Figure 1-10). Celui-ci permet de réaliser les essais de pyrolyse à échelle réduite et d'acquérir les informations pour le développement du procédé réel. Une baie de

filtration est couplée à la sortie du four pour la récupération des produits de pyrolyse. Ce dispositif permet de caractériser ultérieurement les sous-produits de la pyrolyse.

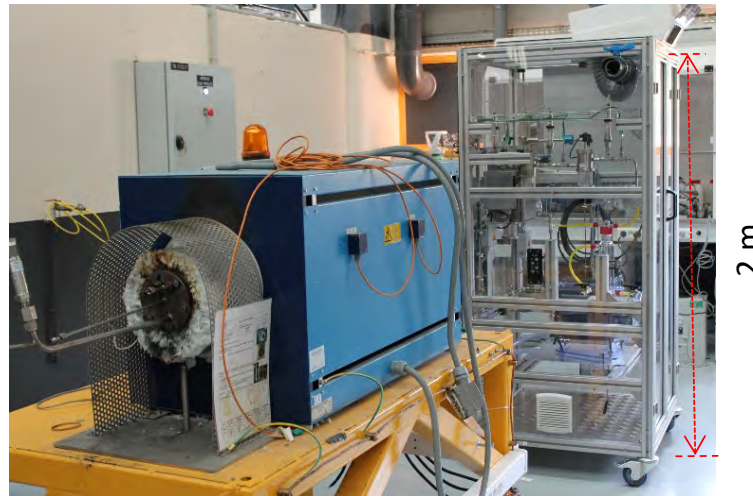


Figure 1-10 : Photo du pilote inactif de désaralditage

### 1.3.3 Risque d'oxydation du combustible $\text{UO}_2$

Même en l'absence d'oxygène et en imposant un flux d'argon au cours du traitement thermique, il existe un risque de provoquer une oxydation partielle de la phase d'oxyde d'uranium. En effet, l'oxyde  $\text{UO}_2$  ne représente pas le degré d'oxydation maximal de l'uranium, qui, du degré d'oxydation +IV dans  $\text{UO}_2$ , peut atteindre le degré d'oxydation +VI dans la phase  $\text{UO}_3$ , selon la séquence suivante (Taylor, 2005):



Lors de l'oxydation d' $\text{UO}_2$ , l'insertion d'atomes d'oxygène supplémentaires conduit d'abord à une légère contraction volumique de la maille tout en maintenant la structure cubique, dans une phase notée  $\text{UO}_{2+x}$ . La formation de la phase  $\text{U}_4\text{O}_9$  n'implique qu'une légère réduction volumique. Par contre, la transformation en  $\text{U}_3\text{O}_8$  s'accompagne d'une profonde modification structurale. Il se produit un fort accroissement volumique (+36%) que le matériau céramique, fragile, ne peut accommoder : une importante fissuration et un gonflement significatif apparaissent (McEachern, Taylor, 1998). En pratique, le passage d'une pastille frittée dense d' $\text{UO}_2$  en  $\text{U}_3\text{O}_8$  se traduit donc par la pulvérisation (décrépitation) de l'échantillon, comme l'illustre la Figure 1-11. Cette oxydation entraîne la ruine mécanique des pastilles d' $\text{UO}_2$  en poudre  $\text{U}_3\text{O}_8$ , l'éclatement des tronçons sous l'effet de l'augmentation de volume lors de la transition et la libération de l'ensemble (ou d'une partie) des gaz de fission inclus au sein du matériau et en particulier le Krypton ( $^{85}\text{Kr}$ ).

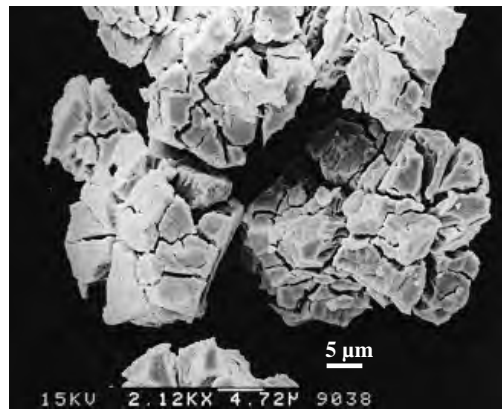


Figure 1-11 : Image MEB d' $U_3O_8$  obtenu par oxydation d' $UO_2$  (McEachern, Taylor, 1998)

Dans le cas du traitement de résines enrobant des combustibles oxydes ( $UO_2$ ,  $(U,Pu)O_2$ ), la conservation de l'intégrité physique des combustibles est donc une contrainte majeure pour le procédé, dans l'objectif de limiter le relâchement des gaz de fission. Au contraire, les combustibles métalliques (de type UNGG) n'imposent pas cette contrainte pour le procédé car ils sont déjà finement divisés et devront de toute façon, à terme, être stabilisés par un cycle d'oxydation.

Une représentation thermodynamique de la contrainte liée à l'oxydation du combustible est présentée sur la Figure 1-12. Cette figure représente une partie du diagramme de phase du système U-O, et en particulier la zone de stabilité de la phase  $UO_{2+x}$  en fonction de la quantité d'oxygène dans le système et de la température. Ce diagramme montre notamment que, quel que soit la température (entre l'ambiante et 1400 °C), l'oxydation de la phase initiale d' $UO_2$  peut mener à la formation de la phase  $U_3O_8$ , et donc à une déstructuration du solide dense en une poudre.

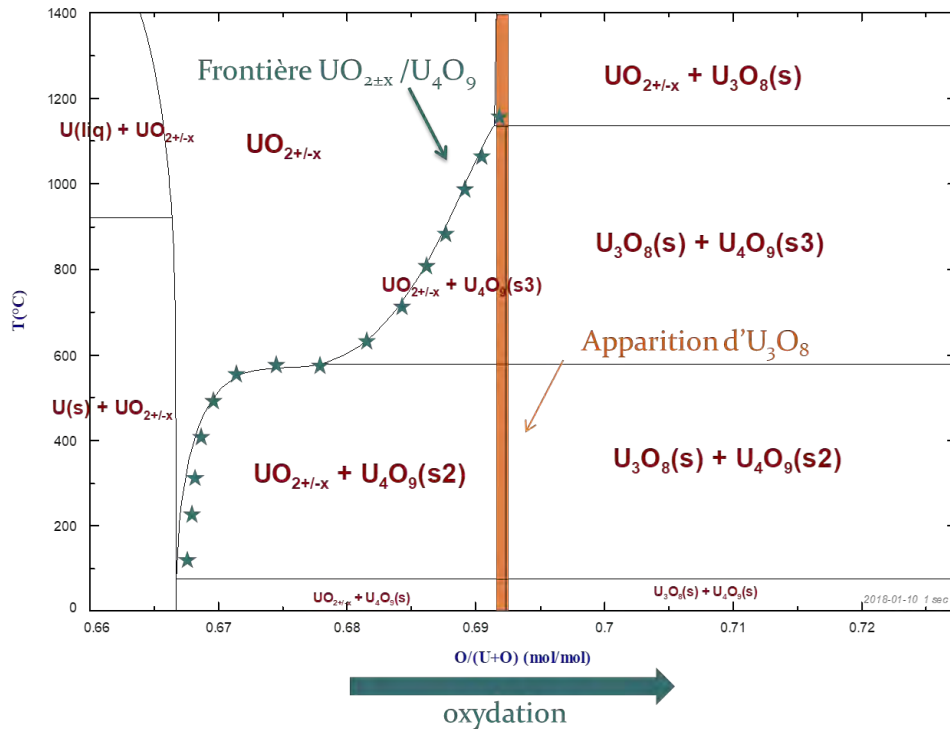


Figure 1-12 : Diagramme de phase du système Uranium-Oxygène centré sur la zone de stabilité de la phase  $UO_{2+x}$ , calculé d'après le modèle de Guéneau et al. (2011)

En résumé, l'objectif du procédé de désaralditage est de réduire au maximum la quantité d'hydrogène présente dans les étuis d'entreposage, tout en conservant l'intégrité du combustible. Dans cet objectif, il est nécessaire de comprendre au mieux les phénomènes physico-chimiques intervenant lors du traitement thermique de la résine époxy (DGEBA-TETA), pour évaluer leur influence sur (1) la nature et la composition du résidu de pyrolyse qui sera reconditionné (2) l'atmosphère à laquelle est soumis le combustible au cours de la pyrolyse. La suite de ce chapitre est dédiée à la présentation de l'état des connaissances concernant ces phénomènes.

## 1.4 Eléments de bibliographie sur la pyrolyse de polymères

La pyrolyse de matériaux polymères est une technologie prometteuse dans de nombreux domaines industriels. L'application industrielle la plus connue est la pyrolyse de la biomasse, qui génère des produits utiles tels que la bio-huile, le gaz de synthèse et le bio-charbon (Demirbaş et Arin, 2002; Wu *et al.*, 2014). Avec la capacité de fournir des produits finis, la pyrolyse est généralement un procédé alternatif d'incinération dans le cas du traitement des déchets plastiques (Williams et Williams, 1997; Onwudili *et al.*, 2009). La pyrolyse est également une méthode de base pour le traitement des déchets électroniques (généralement des cartes de circuit imprimé) dans le but d'éliminer les composants polymères tout en récupérant les éléments métalliques valorisables. Cette dernière application concerne des matériaux similaires à ceux utilisés dans notre cas où le métal est étroitement enrobé par le matériau polymère contenant généralement de la résine époxy (Gurgul *et al.*, 2018; Niu *et al.*, 2017; Chen *et al.*, 2018).

### 1.4.1 Travaux de thèse d'A. Chairat (2015)

Les études antérieures réalisées dans le cadre de la thèse d'Aziza Chairat (2015) ont porté sur plusieurs aspects du procédé de désaralditage, notamment les analyses qualitatives des espèces générées lors du traitement thermique : les gaz permanents, les goudrons et le résidu solide (Chairat, 2015). Les évolutions des gaz permanents ont été suivies à l'aide d'un microchromatographe en phase gazeuse ( $\mu$ -GC). Les principaux gaz dégagés et identifiés par  $\mu$ -GC au cours de la pyrolyse sont :  $H_2$ , CO,  $CO_2$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_2$  et  $C_2H_4$ . La caractérisation des goudrons a été réalisée au moyen de différentes méthodes de prélèvement telles que l'Adsorption en Phase Solide (SPA), la Micro Extraction en Phase Solide (SPME) et le Tar Protocol, couplées à des analyses par GC/MS. Quelle que soit la technique de prélèvement utilisée, le 1-dodécanol et les dérivés du phénol sont toujours présents. Concernant la caractérisation des résidus solides, seules des analyses élémentaires (C, H, O et N) ont été réalisées.

Les essais de traitement en inactif (résine seule) réalisés lors de la thèse de A. Chairat ont été menés à deux échelles : par analyse thermique en thermo-balance avec une petite quantité de résine (environ 500 mg) et en four pilote avec une quantité plus importante (> 5 g). Le procédé de référence du pilote (cf. Figure 1-13) dans ces études consiste en une pyrolyse sous gaz neutre associée à une postcombustion oxydante des gaz émis. L'étape de postcombustion est nécessaire afin d'oxyder les gaz issus de la pyrolyse avant rejet dans



l'environnement. Cependant, au travers des études de nucléarisation<sup>9</sup> du procédé, la mise en œuvre d'une postcombustion en cellule a révélé des difficultés qui semblent rédhibitoires. On peut notamment citer l'apport thermique supplémentaire indispensable pour l'oxydation complète des gaz, une quantité de chaleur difficile à évacuer en atmosphère confinée, l'introduction d'oxygène (ou d'air) dans une cellule inertée à l'azote et la gestion d'une étanchéité dynamique entre le four et la zone de postcombustion. Il a donc été décidé, au début du travail de thèse présenté dans ce manuscrit, de recourir à un dispositif de filtration en lieu et place de la postcombustion comme procédé d'élimination des goudrons des gaz de pyrolyse (Fiquet, 2016).

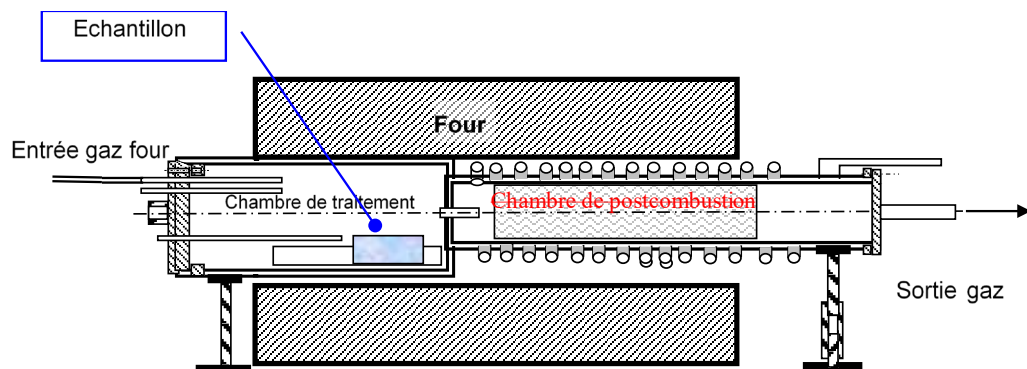


Figure 1-13 : Schéma du four pilote en inactif (vue en coupe)

Dans la thèse d'A. Chairat, un premier bilan matière approché a été proposé sur la base des essais réalisés sur four pilote et en thermo balance. Pour arriver à ce résultat, des hypothèses simplificatrices ont été nécessaires afin de réduire le nombre d'espèces chimiques pour représenter les sous-produits de la pyrolyse. Le Tableau 1-1 synthétise les résultats issus des différents essais de pyrolyse à 590 °C de la résine époxy DGEBA-TETA. Ainsi, à l'issue de la pyrolyse, le bilan montre qu'en moyenne les produits sont constitués de 65,0% en masse de goudrons (essais sur four, avec prélèvement par la méthode SPA), de 11,4% massique de résidu solide, de 9,2% de gaz permanents (essais en thermo balance avec analyse par  $\mu$ GC), de 10,3% d'eau et 8,1% pour les oxydes d'azote.

Les composés chimiques représentatifs des goudrons (méthode SPA) sont le dodécanol, le phénol et le phénol 4-1 méthyléthyl, mais il faut noter qu'il y a une grande incertitude sur la quantification des goudrons car les facteurs de réponses des différents composés n'ont pas été déterminés et des valeurs approchées ont été utilisées. Les principaux gaz permanents ( $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $C_2H_2$  et  $C_2H_4$ ) ont été quantifiés par des essais en thermo balance avec un  $\mu$ GC, dans

<sup>9</sup> Nucléarisation : études techniques indispensables à l'adaptation des procédés et des moyens pour l'exploitation en cellule blindée

#### 1.4 Eléments de bibliographie sur la pyrolyse de polymères

des conditions qui ne sont donc pas rigoureusement identiques à celles du four pilote. Les émissions de H<sub>2</sub>O et NO sont obtenues par bilan entre l'entrée et la sortie sur les analyses des éléments H et N respectivement. Le bilan global Entrée/Sortie conduit à un écart d'environ 5,4%.

Tableau 1-1 : Bilan matière de la pyrolyse de la résine époxy sous argon (vitesse de chauffe de 5 °C/min jusqu'à 590°C) (Chairat, 2015)

	Composés		Masse (mg)	Pourcentage par rapport à la masse des éléments C, H, O et N (%)
Entrée	Résine 500 (mg)	C	349,45	71,78 ± 0,07
		H	40,75	8,37 ± 0,01
		O	79,5	16,33 ± 0,02
		N	17,15	3,52 ± 0,03
		Total	486,85	100±0,13
Sortie	Gaz permanents	Dihydrogène H <sub>2</sub>	2,1	0,43±0,01
		Méthane CH <sub>4</sub>	12,95	2,66±0,01
		Oxyde de carbone CO	3,85	0,79±1e-3
		Dioxyde de carbone CO <sub>2</sub>	21,2	4,35±0,01
		Acétylène C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	1,3	0,27±8e-4
		Ethylène C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	3,1	0,66±8e-4
		Total	44,5	9,15±0,03
	Goudrons	Dodécanol C <sub>12</sub> H <sub>26</sub> O	142,88	29,35
		Phénol C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O	46,99	9,65
		Phénol, 4-1 methyl C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> O	47,01	9,66
		Autres oxygénés C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O	24,47	5,02
		Hydrocarbures aliphatiques C <sub>12</sub> H <sub>26</sub>	40,55	8,33
		Hydrocarbures aromatiques C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	3,02	0,62
		Composés azotés C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub>	11,55	2,37
		Total	316,47	65
	Résidu carboné (C, H, O et N)	C	49,6	10,19±4e-4
		H	0,85	0,17±4e-4
		O	1,7	0,35±8e-4
		N	3,19	0,66C4e-4
		Total	55,34	11,37±0,01
	Vapeur d'eau		5,02	1,03
	Oxyde d'Azote		39,23	8,06
	Total		460,56	94,60
Ecart	5,4 %			

Comme indiqué précédemment, l'une des contraintes du procédé de désaralditage est de conserver l'intégrité du combustible lors du traitement thermique, en minimisant son oxydation. La connaissance des espèces majoritaires issues de la pyrolyse de la résine permet de proposer



une première analyse du risque d'oxydation basée sur les calculs d'équilibres thermodynamiques.

Ainsi, nous avons déterminé, en fonction de la température, une valeur de pression partielle d'oxygène d'équilibre ( $p(O_2)$ ) de chaque espèce gazeuse (incondensable ou goudron) produite par la pyrolyse. La Figure 1-14 présente la superposition de ces courbes de pression partielle d'oxygène (en rouge) pour les quatre principaux produits de pyrolyse ( $H_2O$ ,  $CO_2$ , phénol et dodécanol) sur le diagramme de phase du système U-O, établi grâce au modèle de Guéneau (2011). Les courbes des oxydants représentent les  $p(O_2)$  des espèces pures, et donc le cas le plus défavorable pour l'oxydation de la phase  $UO_2$ .

Sur ce diagramme, les étoiles indiquent la frontière entre les phases  $UO_{2+x}$  et  $U_4O_9$ . Au-dessus de cette frontière, on constate que  $H_2O$  et  $CO_2$  imposent des  $p(O_2)$  oxydantes sur une large gamme de température (400-1000 °C). Au contraire, le phénol, le dodécanol ainsi que le monoxyde de carbone ne peuvent pas oxyder la phase  $UO_{2+x}$  en  $U_4O_9$  et donc a fortiori en  $U_3O_8$ . Cette analyse montre que la quantification de l'eau et du  $CO_2$  émis au cours de la pyrolyse est impérative pour évaluer le risque d'oxydation du système.

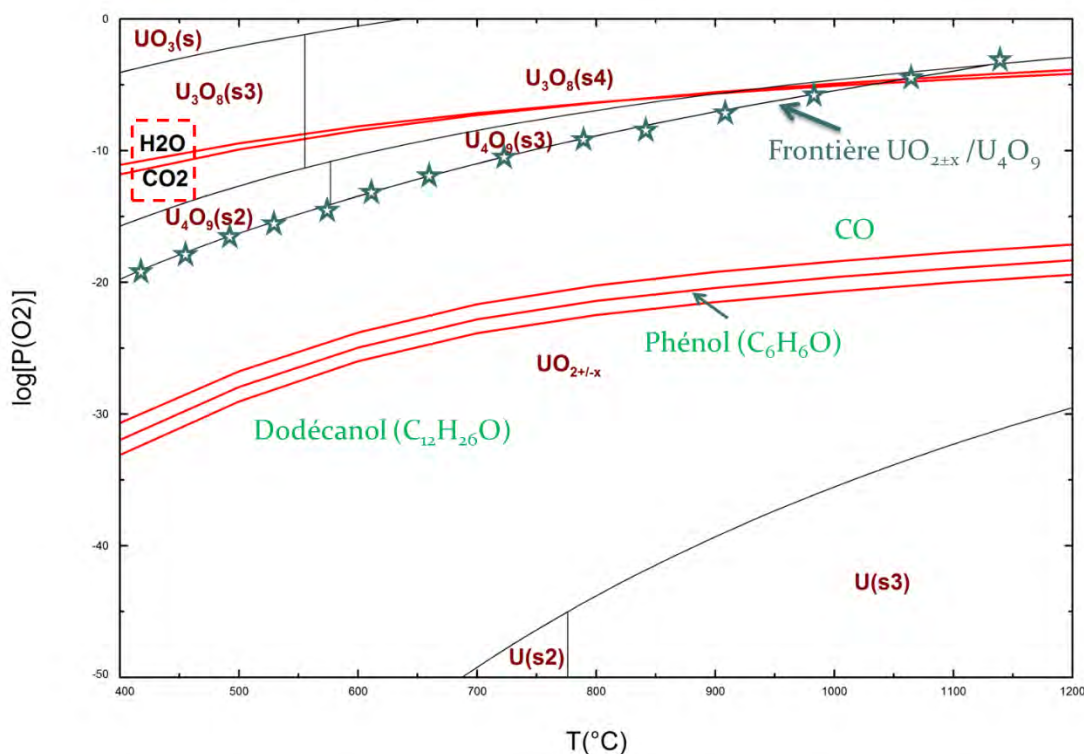


Figure 1-14 : Diagramme de phase du système U-O, calculé avec le modèle de Guéneau et al. (2011), superposé aux  $p(O_2)$  équivalentes pour les principaux produits oxydants (goudrons et gaz incondensables) de la pyrolyse de résine époxy DGEBA-TETA

Dans notre étude, on cherche donc à identifier les espèces produites à différentes températures de pyrolyse et à établir un bilan matière plus précis que celui établi dans la thèse

d'A. Chairat, en tirant parti de la nouvelle configuration de l'installation du four pilote. En effet, l'installation d'une baie de filtration des gaz apporte les avantages suivants : 1) récupération d'une quantité suffisante de goudrons pour réaliser différentes analyses chimiques, 2) modification de la position du prélèvement des gaz permanents permettant de s'assurer de leur représentativité 3) établissement d'un bilan matière pour chaque essai en fonction des paramètres de traitement.

## **1.4.2 Produits et mécanismes de pyrolyse des polymères**

### **1.4.2.1 Produits de la pyrolyse**

La pyrolyse d'un matériau polymère est un processus physico-chimique complexe qui s'accompagne du dégagement (ou volatilisation) de nombreux produits suivant la température de traitement. A titre d'illustration, nous présentons dans le Tableau 1-2, la liste des produits identifiés par Bishop et Smith (1970) lors de la pyrolyse sous azote à des températures entre 400 et 700 °C d'une résine Epoxy de type « EP274/DDM » préparée à partir d'un prépolymère connu sous le nom de « EP274 », et constituée de **DiGlycidyl Ether de Bisphenol A (DGEBA)** quasiment pur et d'un durcisseur, le 4,4'-Diaminodiphenylmethane (DDM). Le système époxy étudié dans cette publication est très proche de notre système DGEBA-TETA. En effet, ces deux polymères sont fabriqués à partir du même prépolymère DGEBA et réticulés par un durcisseur amine. L'une est une amine aromatique (le MDA), l'autre une amine aliphatique (le TETA). Selon le Tableau 1-2, il est constaté que le nombre et la nature des produits de pyrolyse dépend fortement de la température appliquée. A basse température (400 °C), dans une phase initiale de la pyrolyse, des molécules de faible poids moléculaire, telles que H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> et H<sub>2</sub>O se forment. Avec l'augmentation de la température (400 °C – 700 °C), les produits deviennent plus nombreux. Les fragments issus de la partie aliphatique s'enrichissent alors de nombreux composés aromatiques tels que le phénol, le crésol ou le toluène.

## 1.4 Eléments de bibliographie sur la pyrolyse de polymères

Tableau 1-2 : Exemple de produits de pyrolyse d'une résine (EP274/DDM) à différentes températures (Bishop, Smith, 1970)

Pyrolysis temperature			
400 °C	500 °C	600 °C	700 °C
Hydrogen	Hydrogen	Hydrogen	Hydrogen
Methane	Carbon monoxide	Carbon monoxide	Carbon monoxide
Water	Methane	Methane	Methane
	Carbon dioxide	Carbon dioxide	Carbon dioxide
	Acetaldehyde	Formaldehyde	Formaldehyde
	Water	Acetaldehyde	Acetaldehyde
	Phenol	Water	Unknown
		Phenol	Acetone
		<i>o</i> -Cresol	Water
			Benzene
			Toluene
			Unknown
			Phenol
			<i>o</i> -Cresol
			<i>p</i> -Cresol
			Hiher phenols

Pour notre étude, les produits de pyrolyse de la résine ont été classés en fonction de leurs différentes volatilités dans les conditions ambiantes : goudrons, gaz permanents et résidu solide. Cette classification se retrouve dans les modes d'échantillonnage des produits du four pilote : les goudrons proviennent des rétentions des filtres, les gaz permanents sont prélevés par les analyseurs de gaz et le résidu solide est récupéré dans le four après essai.

Dans le cas d'une pyrolyse lente à 650 °C, sous argon, de la résine époxy, les goudrons sont les constituants majoritaires (65% massique du poids initial). Ils se présentent sous forme de liquides visqueux aux conditions ambiantes.

La répartition des espèces lors de la pyrolyse s'effectue comme suit : (1) les gaz permanents s'échappent dès leur formation à basse température (2) les espèces plus lourdes passent sous forme liquide puis, lors de l'augmentation de la température, certaines molécules se volatilisent et d'autres se dissocient en des fractions plus légères (Beyler, Hirschler, 2002).

Dans la majorité des cas, l'ensemble du polymère ne se vaporise pas et il subsiste un résidu solide en fin de pyrolyse. Bien que plus riche en carbone que la résine initiale, ce résidu solide renferme encore une proportion d'hydrogène, oxygène, azote et des matières inorganiques. Illerhaus (2016) a étudié le résidu de pyrolyse d'une résine époxy DGEBA-

IPDA<sup>10</sup>. Leur étude montre que pour une vitesse de chauffe variant entre 1 à 60 °C/min et un palier à 900 °C, une vitesse plus importante entraîne une diminution de la quantité de résidu. Pour les polymères qui contiennent des espèces inorganiques apportées par les additifs, on retrouve ces éléments inorganiques dans le résidu.

Un procédé de pyrolyse de la résine époxy DGEBA-MTHPA<sup>11</sup> (durcisseur d'anhydride) est reporté par Grittner (1993) pour le recyclage de déchets d'époxy tels que des cartes de circuits imprimés et des matériaux composites. Ils ont réalisé la pyrolyse à 700-900 °C en utilisant un lit fluidisé. La pyrolyse a produit 50-60% massique de gaz (avec comme principaux composants CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> et C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), jusqu'à 29% massique de goudrons légers (principalement benzène, toluène, naphthalène), 11 à 23% en poids de goudrons lourds (i.e. ayant une température d'ébullition supérieure à 350 °C) et environ 1% massique de résidu solide. Du fait de l'utilisation d'un type de durcisseur très différent pour notre système DGEBA-TETA (durcisseur d'amine), la répartition des produits peut être très différente.

### 1.4.2.2 Mécanismes de la pyrolyse de polymères

Les mécanismes réactionnels liés à la pyrolyse dépendent de multiples facteurs : la structure et la composition du polymère, la vitesse de chauffe, la température, l'atmosphère gazeuse, la masse de polymère, etc. Du fait de l'influence de ces paramètres sur la nature et le nombre des produits de pyrolyse, il est presque impossible de déterminer un mécanisme précis. Dans le cadre de ces travaux, nous avons donc opté pour une approche globale et simplifiée.

Nous présentons ici une classification des réactions fréquemment appliquée pour identifier et comprendre les mécanismes de pyrolyse. Les réactions de pyrolyse peuvent être divisées entre celles qui concernent les atomes sur la chaîne principale du polymère et celles qui concernent les chaînes latérales ou bien les groupes fonctionnels (Beyler, Hirschler, 2002).

Réactions sur les chaînes principales :

- Scission de la chaîne. Il s'agit d'une coupure des liaisons sur la chaîne principale. Les différentes positions de coupure génèrent différents produits. Par exemple, pour une scission en bout de chaîne, un monomère est obtenu. Les plus grosses molécules sont produites par la coupure aléatoire sur la chaîne (Bockhorn *et al.*, 1999).
- Réticulation (cross-linking en anglais), qui se produit souvent après les dégagements des molécules légères. Cette réaction crée de nouvelles liaisons entre

---

<sup>10</sup> IPDA : Isophorone Diamine en anglais, un durcisseur pour fabriquer la résine époxy

<sup>11</sup> MTHPA : Methyltetrahydrophthalic Anhydride, durcisseur d'anhydride

deux chaînes adjacentes et donc de plus grosses molécules sont produites. La réticulation montre un fort lien avec la formation du résidu solide (Beyler, Hirschler, 2002).

Réactions sur les chaînes latérales ou les groupes fonctionnels :

- Réaction d'élimination, qui est la cause de la coupure de la liaison entre le groupe fonctionnel et la chaîne principale. Les produits légers de pyrolyse sont généralement issus de ce type de réaction.
- Réaction de cyclisation, qui crée de nouvelles molécules cycliques par la connexion entre deux groupes fonctionnels. Cette réaction joue aussi un rôle important pour la formation du résidu solide.

Au cours de la pyrolyse, la présence de gaz permanents (CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, etc.) et de vapeur d'eau peuvent être plus facilement suivis et mesurés ( $\mu$ -GC et IRTF) que les goudrons. De ce fait, les réactions d'élimination sont observables. C'est pourquoi nous nous limitons à ne présenter que les mécanismes et informations concernant la formation des gaz permanents et de la vapeur d'eau pendant la pyrolyse de la résine.

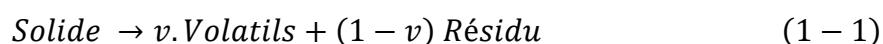
La vapeur d'eau est considérée comme le produit principal du début de pyrolyse (Grassie *et al.*, 1985). La réaction de déshydratation dépend de la concentration en groupe hydroxyle (-OH) dans la résine initiale. Cette réaction est souvent suivie par les réactions de scission de la chaîne (Kuo *et al.*, 2016). La consommation du groupe hydroxyle n'est pas uniquement due aux réactions de déshydratation mais également à celles de déshydrogénation du polymère. Ces deux réactions sont en concurrence quand il s'agit des groupes hydroxyles secondaires (-CH-OH) (Bishop, Smith, 1970). Le dihydrogène peut aussi se former par la décomposition des produits intermédiaires (acroléine, éthanal, formaldéhyde, acétone, etc.) issus de la décomposition initiale (Lee, 1965). A température élevée (supérieure à 600 °C), l'hydrogène peut se dégager depuis les cycles aromatiques (Bishop, Smith, 1970).

La génération de CO<sub>2</sub> résulte principalement de la décarboxylation, la réaction d'élimination de groupes carboxyles. CO est produit par un autre groupe oxygéné (R-O-R') qui est faiblement lié dans la chaîne (Kuo *et al.*, 2016). De plus, les évolutions des concentrations en CO et CO<sub>2</sub> sont corrélées pendant la pyrolyse, ce qui traduit un équilibre entre les deux molécules.

Concernant les hydrocarbures (CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, etc.), leurs formations sont généralement liées à la décomposition des parties aliphatiques dans la résine (Bishop, Smith, 1970).

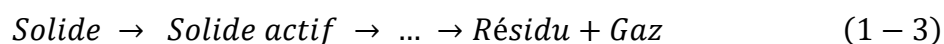
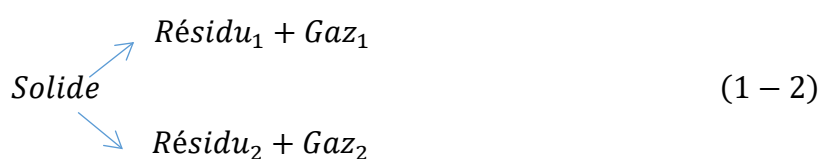
### 1.4.3 Schéma réactionnel de la pyrolyse

De manière générale, l'approche la plus couramment utilisée pour construire le schéma réactionnel d'une pyrolyse consiste à ne pas distinguer les différents produits de la pyrolyse, mais à les rassembler en pseudo-espèces (méthode de 'lumping' en anglais). Les regroupements nécessaires sont basés sur le comportement volatil des produits (Son *et al.*, 2013). Selon ce principe, les gaz permanents, les goudrons et le résidu solide forment donc trois groupes distincts. Ainsi, dans ce cas le plus simple, une réaction unique et globale est considérée (Font *et al.*, 2001) :



où *Solide* représente le solide initial, *Résidu* le résidu solide et *Volatils* les constituants gazeux (gaz permanents et goudrons).  $v$  est le coefficient stœchiométrique. Cependant, trop élémentaire, ce type de modèle n'est pas suffisant pour décrire tous les phénomènes complexes observés au cours d'une réaction de pyrolyse.

Il existe deux autres types de schéma réactionnel élémentaires décrivant la cinétique de pyrolyse : les réactions parallèles (cf. Eq. (1-2)) et les réactions consécutives (cf. Eq. (1-3)). Les réactions parallèles sont souvent appliquées dans les cas de compétition entre les produits de pyrolyse. Les réactions consécutives sont adaptées au cas où il y a formation de produits intermédiaires. De façon générale, de nombreuses réactions interviennent lors de la pyrolyse d'un matériau solide, et il est parfois nécessaire de proposer diverses combinaisons de ces 3 types élémentaires afin de modéliser la pyrolyse (Vyazovkin, Wight, 1999).



Park (2010) a proposé un schéma réactionnel pour la pyrolyse de particules de bois basé sur le modèle de Kilzer et Broido (1965) (cf. Figure 1-15). Les auteurs ont constaté qu'une température basse est plus favorable à la formation de résidu de pyrolyse que de volatils. Il existe donc une compétition entre les conversions du matériau initial en résidu et en volatils. La réaction de formation du résidu doit commencer plus tôt que la formation des gaz car son énergie d'activation ( $k_3 \sim 111$  kJ/mol) est plus basse que celle de la production des volatils ( $k_1$

~ 153 kJ/mol et  $k_2 \sim 148$  kJ/mol). Cependant, dans leur étude, les auteurs ne récupèrent le résidu qu'à la fin du traitement alors que les gaz sont identifiés en cours de pyrolyse ; il n'est donc pas possible de vérifier cette déduction. La formation du résidu est donc considérée comme une réaction en deux étapes (associées aux constantes cinétiques  $k_3$  et  $k_6$  respectivement sur la Figure 1-15). Un solide intermédiaire est introduit dans le modèle et représente le produit de la déshydratation du bois. Cette réaction est en compétition avec les formations des espèces volatiles. Un autre phénomène concernant les goudrons est mentionné dans cet article : la prolongation du temps de séjour des particules de bois conduit à une réduction de la quantité de goudrons. Une décomposition secondaire des goudrons est donc prise en compte pour expliquer ce phénomène.

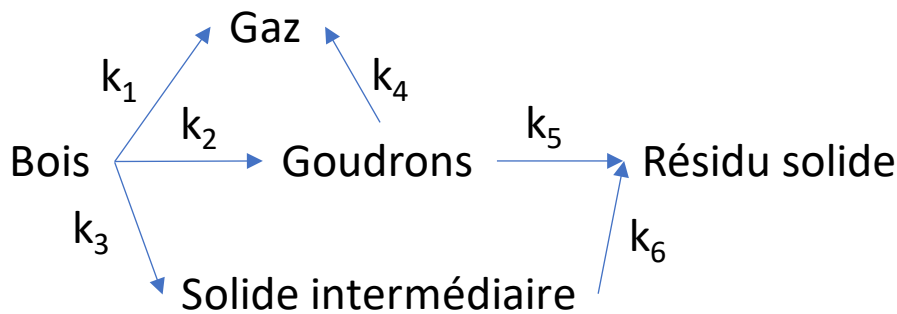
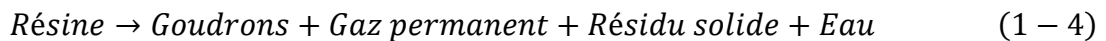


Figure 1-15 : Schéma réactionnel de la pyrolyse du bois (Park et al., 2010)

Pour l'étude de la pyrolyse de la résine époxy, nous avons choisi le schéma réactionnel ci-dessous (cf. Eq. (1-4)).



La résine et les produits de pyrolyse seront représentés par des molécules modèles de formule globale  $C_xH_yO_zN_w$ . Ce schéma réactionnel est suffisant pour décrire le comportement global de la pyrolyse de la résine époxy mais ne permet pas de représenter les évolutions des espèces produites au cours de la pyrolyse.

#### 1.4.4 Modèles de la pyrolyse de polymères/biomasse

Afin de mieux exploiter les données expérimentales et de comprendre les phénomènes de pyrolyse, une étude bibliographique a été faite sur les modèles de pyrolyse de polymères ou de la biomasse. Les modèles de la pyrolyse d'un matériau polymère sont essentiellement issus de deux domaines de recherche : le recyclage et la valorisation des déchets plastiques d'une part et l'ingénierie des retardants de flamme d'autre part. On trouve également un sujet similaire

dans les études concernant la pyrolyse de la biomasse, qui constitue un autre matériau solide de composition complexe et majoritairement organique. Du fait de la vague d'exploitation des énergies renouvelables, ce dernier sujet a été largement étudié dans l'industrie et de nombreux modèles ont été développés.

#### 1.4.4.1 Classification des modèles de pyrolyse

De manière générale, la construction d'un modèle est basée sur deux piliers : les données expérimentales et la connaissance théorique. Ces deux piliers sont liés, l'analyse des données expérimentales conduisant forcément à un approfondissement de la connaissance. On peut donc définir deux types de modèles qui correspondent à ces deux extrémités (Truong-Meyer, 2009) :

- Modèle de connaissance pure basé uniquement sur la connaissance théorique du système et qui s'appuie sur les lois fondamentales de la physique et de la chimie. Ce modèle a théoriquement de grandes capacités d'extrapolation mais nécessite d'avoir une connaissance très approfondie et précise des phénomènes mis en jeu, ce qui est rarement le cas.
- Modèle comportemental, également désigné par les termes modèle empirique ou modèle « boîte noire », basé uniquement sur les données expérimentales. Ce type de modèle ne peut être exploité que sur le système étudié et dans les conditions opératoires pour lesquelles il a été établi. Ainsi, bien que simple à mettre en œuvre, il ne peut être extrapolé.

Intéressons-nous maintenant spécifiquement aux modèles de pyrolyse disponibles dans la littérature. Pour l'heure, il n'existe que très peu de modèles complets du procédé de pyrolyse. La plupart des modèles se concentrent uniquement sur la description du comportement de la réaction de pyrolyse sans s'aventurer au niveau du procédé. La classification proposée par Lopez-Uriónabarrenechea (2012), rejoint celle présentée précédemment tout en étant plus spécifique au domaine de la pyrolyse. Les modèles sont ainsi classés suivant quatre catégories :

- Modèle cinétique, qui permet de décrire globalement le comportement cinétique de la réaction de pyrolyse, généralement basé sur des résultats obtenus par ATG.
- Modèle mécanistique, qui décrit théoriquement en détail le mécanisme spécifique de la réaction ; un système d'équations différentielles est formulé pour déterminer les concentrations des espèces.
- Modèle thermodynamique qui prédit les concentrations des produits à l'équilibre.
- Modèle empirique, basé sur l'exploitation des données expérimentales.



#### 1.4.4.2 Modèles de connaissance de la pyrolyse de polymère

##### Modèle de la réaction de la pyrolyse – modèle mécanistique

Au niveau de la réaction de pyrolyse, afin d'expliquer les phénomènes complexes constatés, plusieurs modèles mécanistiques ont été développés et des mécanismes spécifiques sont proposés. Westerhout *et al.* (1998) ont examiné ces modèles. Un bref résumé est présenté ci-dessous.

Darivakis *et al.* (1990) ont proposé un modèle où les polymères se décomposent suivant un nombre infini de réactions du premier ordre en parallèle. La distribution des énergies d'activation suit une loi normale. Tous les facteurs pré-exponentiels sont supposés valoir  $10^{-13} \text{ s}^{-1}$ , ce qui est la valeur représentative des réactions de pyrolyse des hydrocarbures.

Oakes et Richards (1949) ont développé leur modèle pour expliquer un phénomène : la vitesse de conversion du polymère diminue au cours de la pyrolyse. Dans ce modèle, il est supposé qu'il existe des liaisons faibles et des liaisons normales dans le polymère. Ces deux types de liaisons se cassent à différentes vitesses au cours de la pyrolyse. La concentration des liaisons faibles est supposée être une fonction de la température.

Le modèle de Simha *et al.* (1950) est essentiellement un modèle de dépolymérisation qui prend en compte une réaction en trois étapes : initiation, propagation (réactions telles que l'abstraction d'un atome d'hydrogène et la  $\beta$ -scission<sup>12</sup>) et terminaison. Le mécanisme en chaîne radicalaire est en faveur de ce modèle. Bockhorn *et al.* (1999) ont proposé une version simplifiée de ce modèle. Le principal avantage de ce modèle est sa capacité à décrire la pyrolyse en détail. Par contre, ce modèle nécessite la détermination de nombreux paramètres.

Les modèles ci-dessus sont construits à partir des mécanismes de réaction proposés qui permettent d'expliquer le mieux la pyrolyse. Cependant, leur complexité les rend très difficiles à utiliser.

##### Modèle du procédé de la pyrolyse – modèle thermodynamique

Les modèles thermodynamiques sont largement utilisés pour les procédés qui convertissent des matières premières (e.g. biomasse ou déchets) en produits valorisables. Ce type de modèles permet d'évaluer les impacts de la composition initiale, de la température et de la pression sur la distribution des produits finaux (Baratieri *et al.*, 2008). Ils servent souvent à estimer le rendement théorique du procédé sous la contrainte thermodynamique.

---

<sup>12</sup>  $\beta$ -scission : craquage thermique d'hydrocarbures résultant à la formation des radicaux libres

Généralement, la limite d'application des modèles thermodynamiques résulte des hypothèses émises (Prins *et al.*, 2007) :

- La température du système est supposée homogène. Dans la réalité, le profil de température dans le système est non-uniforme.
- Le modèle suppose que l'équilibre thermodynamique est atteint et ne tient donc pas compte de la cinétique des réactions.

#### 1.4.4.3 Modèles empiriques

En première analyse, les modèles mécanistiques et thermodynamiques semblent fournir des informations plus détaillées sur la pyrolyse. Cependant, les premiers nécessitent de déterminer un très grand nombre des variables et paramètres, ce qui rend le modèle difficile à implémenter. Les modèles thermodynamiques peuvent conduire à de grosses erreurs en supposant que l'état d'équilibre chimique est atteint à basses températures. En conséquence, le développement d'un modèle empirique basé à partir des données expérimentales a été choisi dans ce travail. On peut rappeler qu'un des objectifs de cette thèse est de maîtriser la performance du procédé. Le modèle empirique ici doit permettre donc d'étudier les impacts des conditions opératoires du procédé de désaralditage sur sa performance, qui est la quantité d'hydrogène dans le résidu de pyrolyse. Le développement d'un modèle lié à un objectif de performance et soutenu par une étude paramétrique sur la pyrolyse de l'époxy n'a pas été trouvé dans la littérature. On retrouve plus couramment ces études pour la biomasse ou le traitement des déchets plastiques. Le sous chapitre suivant présente donc une étude bibliographique sur l'influence des paramètres du procédé de pyrolyse.

#### 1.4.5 Influences des paramètres du procédé de pyrolyse

Les principaux paramètres opératoires concernant la pyrolyse sont : la température, la vitesse de chauffe, le temps de palier, le débit d'argon et la masse de résine. Nous rappelons que l'objectif du procédé de désaralditage est de réduire au maximum la quantité d'hydrogène résiduelle. Sachant que l'influence des paramètres sur la cinétique de dégradation thermique de la résine a déjà été beaucoup étudiée dans la thèse de Chairat (2015), ces travaux vont mettre plus l'accent sur leurs effets sur le résidu solide.

Al Arni (2018) a comparé la pyrolyse lente (45-50 °C/min) et la pyrolyse rapide (120-127 °C/min) de la même biomasse à différentes températures 480 °C, 580 °C et 680 °C dans un

four. Leurs résultats montrent que la distribution des produits de pyrolyse dépend fortement de la température de fonctionnement et de la vitesse de chauffe.

Demirbas (2004) a étudié l'effet de la température de pyrolyse sur le rendement de biochar<sup>13</sup> pour la pyrolyse de résidus d'agriculture. La Figure 1-16 montre que la teneur en résidu diminue en fonction de la température. A basse température entre 50 – 300 °C, la réaction liée à la formation des produits intermédiaires du résidu solide est considérée comme dominante. Au-delà de 300 °C, la réaction de volatilisation devient plus importante. L'effet du temps de palier dépend donc fortement de la température de pyrolyse appliquée. Par exemple, dans un cas de pyrolyse à 450 °C, la réaction de volatilisation est dominante. Ce fait se traduit donc par la réduction du taux de résidu après la pyrolyse.

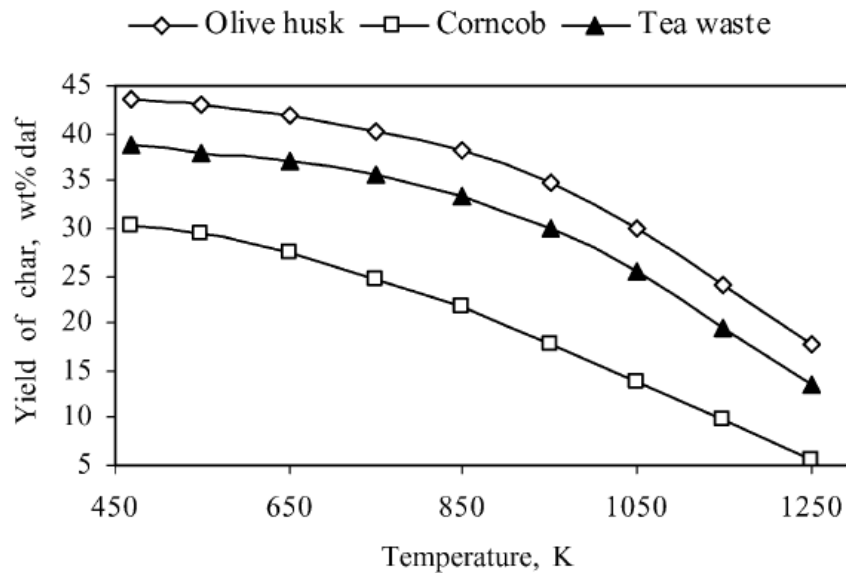


Figure 1-16 : Effet de la température sur le taux de résidu solide (Demirbas, 2004)

Des analyses élémentaires ont également été réalisées lors de cette étude. La Figure 1-17 présente la décroissance de la teneur en hydrogène dans le résidu selon l'augmentation de la température de pyrolyse. Cette perte en hydrogène correspond à la réaction de scission des liaisons faibles qui est favorisée par une température plus élevée (Della Rocca *et al.*, 1997). Très clairement, pour les trois types de biomasse étudiés, l'augmentation de la température de pyrolyse réduit fortement la teneur en hydrogène du résidu solide.

<sup>13</sup> biochar : résidu solide produit par la pyrolyse de biomasse

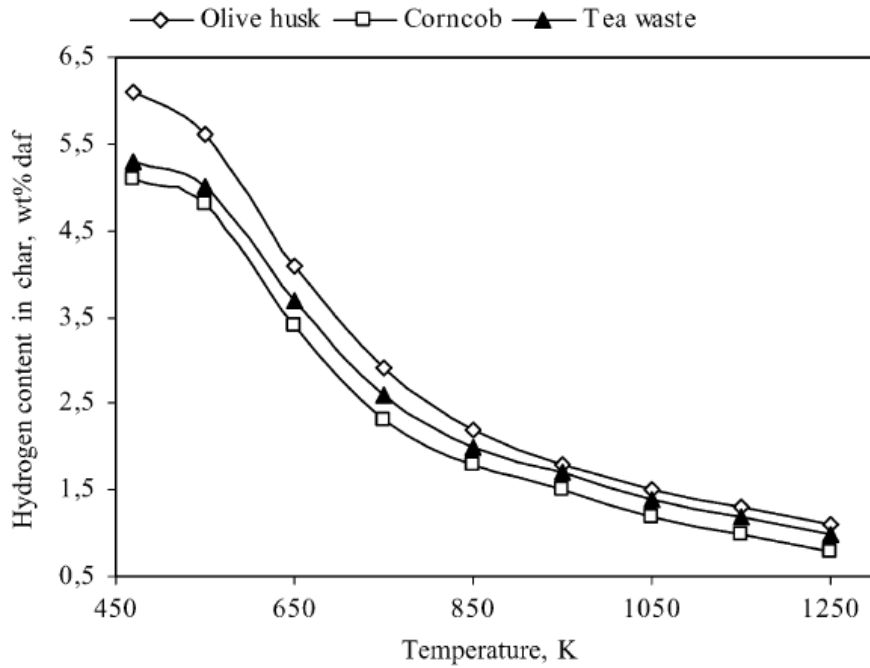


Figure 1-17 : Effet de la température sur la teneur en hydrogène résiduel (Demirbas, 2004)

Concernant l'effet de la vitesse de chauffe, une pyrolyse rapide semble favoriser la production de produits gazeux. La pyrolyse lente ou conventionnelle est connue pour être utilisée afin de produire un biochar ou un résidu solide (Williams et Besler, 1996, Al Arni, 2018). L'augmentation de la vitesse de chauffe montre donc un effet marqué en faveur de la réduction du taux de résidu. Si la vitesse de chauffe est très élevée, la biomasse est exposée à une température inférieure à 300 °C pendant une très courte durée et les réactions liées à la production du char sont donc limitées.

Le débit de gaz vecteur (argon) sert simplement à évacuer les produits volatils (gaz et goudrons) formés. Il a donc un lien direct avec le temps de séjour des produits volatils dans le four ainsi qu'avec le temps de contact des volatils avec le résidu solide (Ahuja *et al.*, 1996) : plus élevé est le débit d'argon, plus court est le temps de séjour des volatils dans le four. D'après la littérature, le temps de séjour des volatils influence principalement leurs compositions. L'augmentation du temps de séjour des volatils favorise la décomposition des goudrons qui génère plus de gaz permanents (Demirbaş, Arin, 2002). Avec un faible débit d'argon on va obtenir moins de goudrons et plus de gaz permanents dans les produits de pyrolyse.

De nombreuses études paramétriques peuvent être trouvées dans la littérature pour la pyrolyse rapide de la biomasse. Cependant, notre cas d'étude, à savoir la pyrolyse lente d'une résine époxy, est très peu étudié. Un objectif important de cette thèse est donc d'étudier les effets des paramètres opératoires sur la quantité de résidu et sa teneur en hydrogène.

## 1.5 Conclusion – objectifs et problématiques

Dans ce chapitre, nous avons exposé la nécessité de traiter par pyrolyse les produits araldités utilisés pour l'enrobage de combustibles nucléaires. Afin de s'affranchir de la complexité due à la variabilité des résines d'enrobage à traiter, le système de référence combustibles oxydes à base d' $\text{UO}_2$  - résine Epofix<sup>TM</sup> (DGEBA-TETA) a été fixé pour notre étude. Un procédé de pyrolyse sous argon a été choisi pour le désaralditage.

L'objectif du procédé est de minimiser la quantité d'hydrogène présente dans les étuis d'entreposage des produits araldités. La contrainte de ce procédé est de conserver l'intégrité des combustibles qui risquent d'être oxydés dans les conditions de pyrolyse, afin d'éviter le relâchement des produits de fissions et le foisonnement du matériau. L'état des connaissances actuelles sur les produits de pyrolyse et des considérations basées sur des calculs d'équilibres thermodynamiques nous indiquent que le risque d'oxydation majeur pour la phase  $\text{UO}_2$  provient essentiellement de la libération des molécules  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{CO}_2$ . Ces molécules sont formées au cours de la pyrolyse par des réactions d'élimination (coupure de liaison entre un groupe fonctionnel tel que  $-\text{OH}$ ,  $-\text{CH}-\text{OH}$ ,  $\text{R}-\text{O}-\text{R}'$  et la chaîne principale).

Comme cela a été exposé au cours de ce chapitre, de nombreux travaux ont été dédiés à l'étude de la pyrolyse des polymères, et permettent d'avoir une vue globale de la nature des produits (gaz, goudrons, résidu), des mécanismes réactionnels et des modèles développés pour les appréhender. Cependant, le procédé de désaralditage comporte certaines spécificités qui n'ont pas été, à notre connaissance, étudiées jusqu'ici.

Ainsi, dans cette thèse, l'objectif majeur est d'approfondir la compréhension des phénomènes physico-chimiques intervenant lors du traitement thermique de la résine époxy (DGEBA-TETA) et d'acquérir les données nécessaires pour le développement du procédé en répondant aux deux questions majeures suivantes :

- Quelle est l'influence des paramètres du procédé de pyrolyse sur la quantité d'hydrogène dans le résidu solide ?
- Peut-on décrire précisément l'environnement gazeux (incondensables et goudrons) au contact du combustible pendant la pyrolyse, afin d'évaluer le risque d'oxydation ?

La méthodologie adoptée pour répondre à ces questions est présentée dans le chapitre suivant.

Cette page est laissée blanche intentionnellement.

# **Chapitre 2. Méthodes et outils expérimentaux et numériques**

## Nomenclature

### ➤ Notations

Ar : argon

C : carbone

$C_xH_yO_zN_w$  : modèle des molécules pour la résine et les sous-produits de pyrolyse de la résine

$c_{\alpha(g)}$  : concentration volumique d'espèce solide  $\alpha$  dans la phase gaz [ $\text{mol.m}^{-3}$ ]

$c_{\alpha(s)}$  : concentration surfacique d'espèce solide  $\alpha$  dans la résine [ $\text{mol.m}^{-2}$ ]

$c_{\alpha(s)}^0$  : concentration initiale surfacique de l'échantillon solide [ $\text{mol.m}^{-2}$ ]

$C_p$  : capacité thermique d'acier [ $\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ]

$D_{\alpha,\beta}$  : coefficient de diffusion d'espèce  $\alpha$  dans l'atmosphère remplie par la matière  $\beta$  [ $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ ]

$E_a$  : énergie d'activation de la réaction [ $\text{J.mol}^{-1}$ ]

H : hydrogène

$k$  : conductivité thermique de l'acier [ $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ]

$k_{\alpha}^0$  : facteur pré-exponentiel [ $\text{s}^{-1}$ ]

$m$  : nombre d'éléments de  $\mathbf{y}$

$n_i$  : nombre de mesures de la même grandeur  $y_i, i = 1, 2, 3, \dots, m$

N : azote

$N_{\alpha}$  : flux d'espèce gazeuse  $\alpha$  entrant dans la phase gaz [ $\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ]

$n$  : ordre de la réaction [1]

O : oxygène

$p$  : pression [Pa]

$Q$  : source de chaleur [ $\text{J.s}^{-1}$ ]

$R_{\alpha(g)}$  : vitesse de création d'espèce gazeuse  $\alpha$  [ $\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ]

$R_{\alpha(s)}$  : vitesse de réaction d'espèce solide  $\alpha$  [ $\text{mol.m}^{-2}$ ]

T : goudrons (Tar en anglais)

$u$  : champs de vitesse de l'espèce  $\alpha$  [ $\text{m.s}^{-1}$ ]

$\mathbf{y}$  : vecteur des valeurs mesurées  $y_i$  pour un jeu d'essais de pyrolyse de la résine époxy

$\mathbf{y}^*$  : valeurs vraies de  $\mathbf{y}$

$y_i^j$  :  $j^{\text{ème}}$  valeur mesurée de la  $i^{\text{ème}}$  composante  $y_i, i = 1, 2, 3, \dots, m$  et  $j = 1, 2, 3, \dots, n_i$   
du vecteur  $\mathbf{y}$



$\bar{y}_i$  : valeur moyenne des  $n_i$  valeurs mesurées  $y_i^j, j = 1, 2, 3, \dots, n_i$   
 $\alpha_i$  : un composé  $i$  des produits de pyrolyse dans le modèle de réaction de pyrolyse  
 $\rho$  : masse volumique du fluide (air ou argon) [ $\text{kg.m}^{-3}$ ]  
 $\rho_s$  : masse volumique de l'acier [ $\text{kg.m}^{-3}$ ]  
 $\sigma_i$  : écart-type des mesures de  $y_i$

### ➤ Indices et exposants

0 : initial

g : phase gazeuse

s : phase solide

t : temps  $t$

f : temps final

x, y, z, w : nombres d'atomes de carbone (C), hydrogène (H), oxygène (O) et azote (N)  
des molécules modèle des produits, de type  $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z\text{N}_w$

NR : non récupérée

TW : goudrons et eau récupérés (Tar and Water en anglais)

TWG : somme des goudrons et de l'eau récupérés et des gaz permanents

### ➤ Abréviations

ATG : **A**nalyse **T**hermo**G**ravimétrique

CFD : **C**omputational **F**luid **D**ynamics

Ch : résidu solide (**C**har en anglais)

COV : **C**omposés **O**rganiques **V**olatils

CP-MAS: **C**ross **P**olarization **M**agic **A**ngle **S**pinning

CRAMPS: **C**ombined **R**otation **A**nd **M**ultiple-**P**ulse **S**equence

DGEBA : **D**i**G**lycidyl **E**ther de **B**isphénol **A**

DOP : Test de chute des particules d'hydrocarbures dispersées

DTG : **G**ravimétrie **T**hermique **D**ifférentielle

ER : résine époxyde (**E**poxy **R**esin en anglais)

G : gaz permanent (**G**as en anglais)

GC : **C**hromatographie en phase **G**azeuse

$\mu$ GC : **M**icro **C**hromatographe en phase **G**azeuse

IRTF : Spectroscopie **I**nfra**R**ouge à **T**ransformée de **F**ourier

LCU : **L**aboratoire des **C**ombustibles **U**ranium.

Pyro – GC/MS : **Pyrolyseur** couplé à la chromatographie gazeuse - spectrométrie de masse

RMN : **Résonance Magnétique Nucléaire**

SPA : **Adsorption en Phase Solide**

SPME : **Micro-Extraction en Phase Solide**

SPE : **Single Pulse Experiment**

SQP : **Programmation Quadratique Successive**

TCD : **Détecteur de Conductivité Thermique**

TD – GC/MS : **Thermo Désorption** couplée à la Chromatographie Gazeuse - Spectrométrie de Masse

TETA : **TriEthylene TetrAmine**

UNGG : **Uranium Naturel Graphite-Gaz**

W : eau (**Water** en anglais)

## 2 Méthodes et outils expérimentaux et numériques

### 2.1 Introduction

Ce chapitre décrit les différentes méthodes et outils utilisés au cours de la thèse pour répondre aux diverses problématiques liées au traitement de résine par pyrolyse. On peut rappeler que l'objectif du procédé de « désaralditage » est de réduire la teneur en hydrogène dans le résidu solide tout en conservant l'intégrité du combustible lors du traitement thermique. Ce double objectif peut être traduit par la recherche des conditions opératoires favorisant la réduction de la teneur en hydrogène dans le résidu et l'évaluation des risques d'oxydation du combustible lors de la pyrolyse de résine. A cette fin, il est impératif d'avoir une connaissance approfondie de la pyrolyse de la résine époxy, notamment par l'identification et la répartition des produits que sont le résidu carboné, les goudrons, les gaz permanents et l'eau. Pour l'évaluation de l'oxydation du combustible, les distributions locales des espèces issues de la pyrolyse doivent aussi être connues. Enfin, il est nécessaire d'établir un bilan matière global et des bilans matière partiels par produit et par élément atomique afin de valider les mesures expérimentales, plus particulièrement la teneur en hydrogène dans le résidu carboné.

Dans un premier temps, les dispositifs expérimentaux utilisés pour étudier les phénomènes lors de la pyrolyse de la résine époxy (DGEBA-TETA) sont présentés. L'étude de la pyrolyse a été effectuée à deux échelles : des essais en four pilote et des essais en thermo balance. Ensuite, les techniques de caractérisation qui permettent de qualifier ou de quantifier les produits de pyrolyse sont décrites. Les données issues de ces techniques sont nécessaires à la construction des bilans matière de la réaction de pyrolyse. Disposant d'un grand ensemble de données expérimentales, plusieurs outils numériques sont utilisés pour leur traitement et leur exploitation afin d'en extraire le maximum d'information.

### 2.2 Méthodes et outils expérimentaux

#### 2.2.1 Résine Epofix™

Notre système de référence est le système « Epofix™ » distribué par la société Struers. La résine Epofix™ est préparée par mélange du prépolymère et du durcisseur dans des proportions respectives de 25 pour 3 en poids. Pour les besoins de nos études, un lot d'échantillons a été préparé en une fois en respectant les proportions du fournisseur. Le Tableau 2-1 montre les résultats des analyses élémentaires C-H-O-N sur différents échantillons du lot de référence. Les mesures 1 et 2 ont été effectuées lors de la thèse de Chairat (2015). Nous

avons réalisé deux autres analyses (Mesures 3 et 4 dans le Tableau 2-1) en 2017 avec la même méthode d'analyse. En théorie, le prépolymère DGEBA pur du procédé « Taffy » a une teneur en chlore nulle. Cependant, il faut noter que le produit commercial peut contenir jusqu'à 1% massique de chlore (Bryan, 1993). Cette teneur peut expliquer le déficit dans le bouclage des analyses CHON. Il y a aussi un résidu minéral (oxyde de fer ou fer) provenant de la pollution lors de la préparation.

Tableau 2-1 : Analyse élémentaire C-H-O-N de la résine époxy Epofix™

Pourcentage massique (%)	C	H	O	N	Total
Mesure 1 (Chairat, 2015)	69,62	8,10	15,82	3,54	97,08
Mesure 2 (Chairat, 2015)	70,15	8,20	15,97	3,32	97,64
Mesure 3	70,16	8,38	16,48	3,97	98,99
Mesure 4	69,99	8,39	16,52	3,92	98,82

### 2.2.2 Essais de pyrolyse en four pilote

Pour réaliser des essais de pyrolyse sur des échantillons de masses significativement supérieures à celles mise en œuvre en thermo-balance, un dispositif instrumenté a été mis en place (implanté dans le hall du bâtiment 315 du site du CEA Cadarache). Le dispositif, présenté sur la Figure 2-1, comporte un four tubulaire horizontal (marque Nabertherm, Lilienthal, Allemagne), couplé à une baie de filtration ainsi qu'à un ensemble d'analyseurs de gaz en ligne. La connexion entre le four de pyrolyse et la baie de filtration s'effectue par une ligne chauffée pour éviter la condensation des produits volatils de pyrolyse avant la filtration (Fiquet, Duan, Pourcelot, 2017).

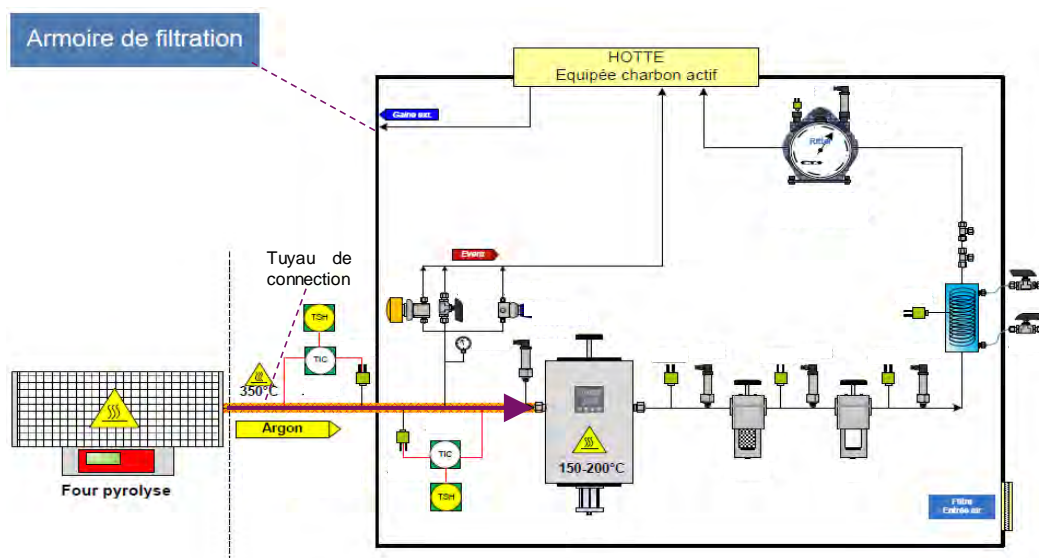


Figure 2-1 : Schéma global du procédé pilote (four et filtration)

### 2.2.2.1 Four d'essai

Le four d'essai est un four électrique à chauffage par effet joule (résistances métalliques) dont la température maximale est limitée à 1200 °C par construction et à 1000 °C dans son application. Le four est muni d'un tube métallique étanche aux gaz permettant des traitements sous atmosphères inertes ou oxydantes. Il est composé de deux chambres cylindriques horizontales (cf. Figure 2-2) correspondant à deux zones de traitement, reliées entre elles par un tube de section interne de 16 mm et de longueur 32 mm.

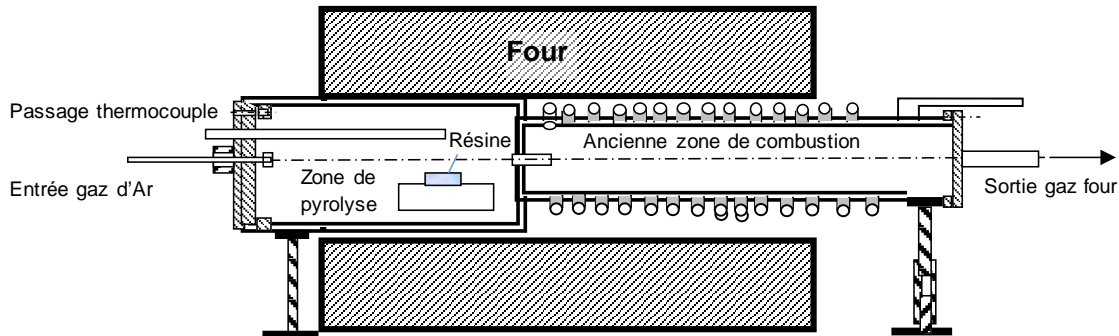


Figure 2-2 : Schéma du four pilote du procédé de désaralditage

La première zone de traitement, de section interne 132 mm et de longueur 512 mm, est utilisée comme chambre de pyrolyse. La seconde chambre, de 750 mm de long et d'un diamètre interne de 90 mm, a été initialement conçue pour la postcombustion des gaz de pyrolyse. Cependant, pour des raisons de sûreté du procédé (Fiquet, Duan, Pourcelot, 2017), la postcombustion a été remplacée par des dispositifs de filtration. La chambre de postcombustion n'est plus utilisée mais est programmée en température comme la chambre de pyrolyse.

A l'entrée du four se situe une bride dont la conception (cf. ANNEXE II) a été optimisée à l'issue des travaux de thèse de Chairat (2015). La bride dispose en son centre d'une entrée d'argon munie d'un déflecteur, ceci afin de réduire les écoulements préférentiels et d'améliorer ainsi la répartition des flux dans la chambre (cf. Figure 2-3). Cette bride est munie d'un doigt-de-gant pour la mise en place d'un thermocouple (tube borgne de longueur 400 mm). Lors des essais, la température du ciel gazeux est suivie par un thermocouple de type K inséré au fond du doigt-de-gant. Cette mesure de température correspond à la position au-dessus de la nacelle de traitement. Les positions des perçages et des passages pour prélèvements sont montrées sur le schéma de la bride en ANNEXE II. Le passage d'entrée du gaz se situe au centre et le perçage pour le thermocouple est à 30 mm de l'axe du four.

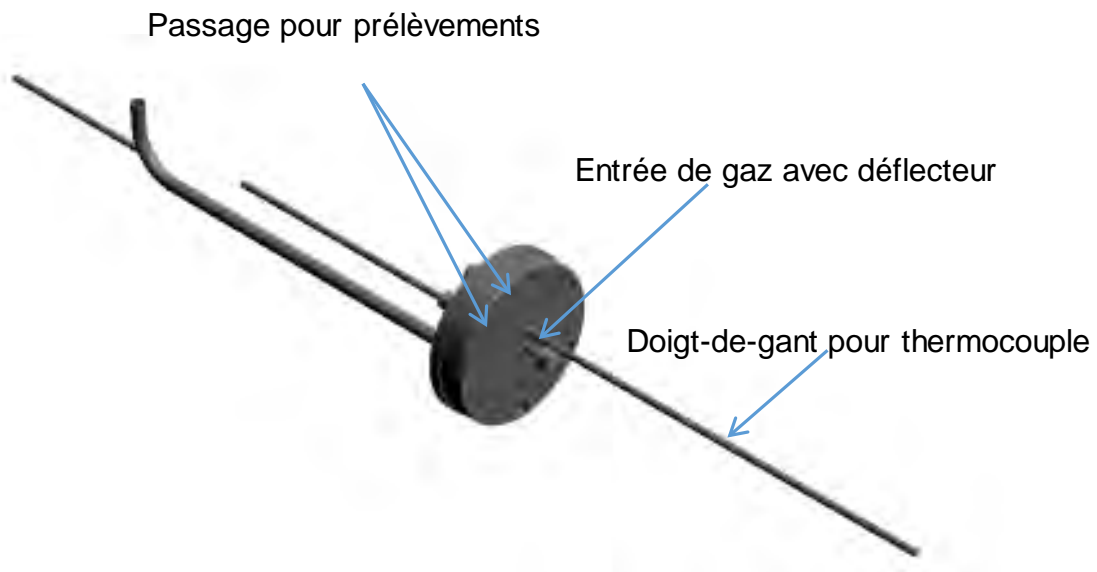


Figure 2-3 : Bride d'entrée du four de désaralditage en 3D

### 2.2.2.2 Les dispositifs de filtration

La Figure 2-4 donne une représentation du montage de la baie de filtration. Le piégeage des goudrons par dissolution dans des solvants n'est pas envisageable dans notre cas car il est interdit d'introduire des effluents liquides dans le procédé en actif pour respecter le régime de criticité strict imposé par l'installation STAR. Dans le procédé du pilote, les produits de pyrolyse volatils sont poussés par un flux d'argon vers le système de filtration via un tube de connexion chauffé (repère A de la Figure 2-4). Dans la baie de filtration, la grande majorité des goudrons ainsi que l'eau sont piégés par trois filtres (repères B, C, D) et une colonne de condensation (repère E) montés en série. Après un débitmètre volumique (repère F), les gaz nettoyés sont rejetés. A chaque étape de filtration, on dispose d'une mesure de pression et de température. Les éléments chauffés (tube, filtre) sont régulés en température. Les trois filtres et le condenseur sont présentés en détail ci-après (cf. Figure 2-5).

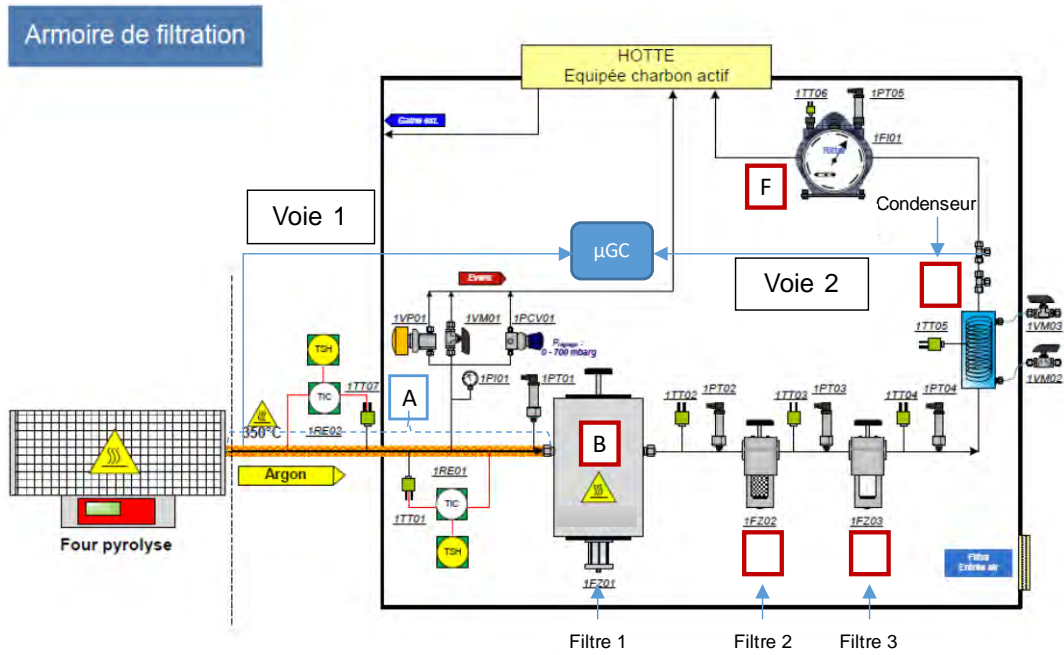


Figure 2-4 : Schéma de l'armoire de filtration dans le procédé pilote de désaralditage

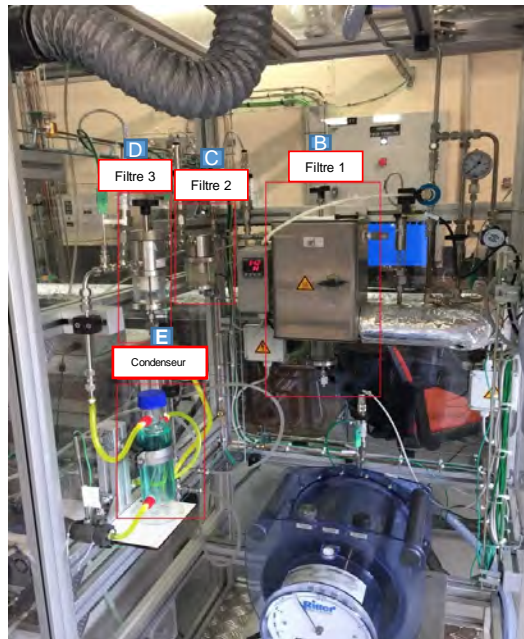


Figure 2-5 : Photo des dispositifs de filtration

- Le dévésiculateur chauffé (Figure 2-6) – (Figure 2-4 - repère B)

Le dévésiculateur chauffé (DEV 1S1 TD HT 09, EIF-ASTUTE, France) est constitué d'un ensemble de billes de verre d'environ 5 mm de diamètre contenu dans un fourreau métallique (repère 1B sur Figure 2-6). L'ensemble est chauffé et maintenu à 60 °C pour éviter l'obstruction du gaz par la condensation directe des goudrons. Les condensats sont recueillis par gravité dans un réceptacle en verre. Son volume interne est estimé à 600 mL environ. La section de passage est de 47,5 mm.



Figure 2-6 : Dispositif démontable du dévésiculeur chauffé (B) : 1B - cartouche garnie de billes

- Le dévésiculeur non chauffé (à température ambiante) (Figure 2-7) – (Figure 2-4 -repère C)

Le dévésiculeur à température ambiante (D 100 25, EIF-ASTUTE, France) est constitué de billes inox de plus petit diamètre dans une cartouche indémontable. Son volume est de 120 mL d'après les données du constructeur. Les condensats sont recueillis, par gravité, dans un réceptacle en verre.

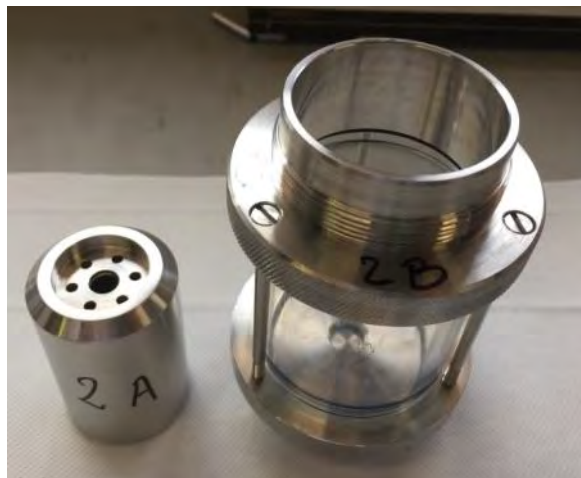


Figure 2-7 : Dévésiculeur : 2a - cartouche, 2b - réceptacle en verre

- Le filtre coalesceur (Figure 2-8) – (Figure 2-4 - repère D)

Le dispositif du coalesceur (6 H 10-025, Parker Hannifin SAS, France) peut fonctionner soit en mode filtration, soit en mode coalescence en inversant le sens de passage des gaz. En effet, le manchon filtrant est asymétrique. Différents types de cartouche peuvent équiper cette unité de filtration. Le seuil de filtration des poussières est de 2  $\mu\text{m}$ . Pour les essais réalisés lors de nos travaux, nous avons choisi une cartouche de grade 10. L'efficacité annoncée de ce type



de cartouche est de 95% pour les particules supérieures à 0,6  $\mu\text{m}$  selon le test DOP<sup>14</sup> (cf. ANNEXE III). Le volume du filtre est de 145 mL. Suivant le sens d'utilisation, la surface d'échange est de 50  $\text{cm}^2$  en mode coalescence et de 64  $\text{cm}^2$  en mode filtration.



Figure 2-8 : Filtre coalesceur démonté (le filtre porte le numéro 6 sur la photo)

- Le condenseur garni de silica gel– (Figure 2-4 - repère E)

Le condenseur est une colonne à double paroi remplie de granulés en silica gel afin de piéger l'humidité du gaz. La température du fluide de refroidissement est réglée à  $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$  et dans ces conditions la température du gaz est mesurée à environ  $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ . En pratique, le condenseur piège aussi une fraction des goudrons. En effet, il a été constaté que le silica gel, de couleur bleue avant essai, devient noir en fin de traitement (cf. Figure 2-9). Saturé en eau, sa couleur passe normalement de bleue à blanche. Cette différence de couleur indique que la capture de la vapeur d'eau s'accompagne également d'un piégeage de goudrons résiduels.



Figure 2-9 : Condenseur avec le silica gel après la pyrolyse

<sup>14</sup> DOP : Test de chute des particules d'hydrocarbures dispersées

En résumé, ces dispositifs démontables permettent de récupérer les produits condensables et de réaliser ainsi un bilan de masse. Ce bilan concerne les goudrons et une fraction de l'eau produite lors de la pyrolyse. Des prélèvements de gaz sont effectués après le condenseur pour l'analyse des gaz permanents par micro-chromatographie en phase gazeuse ( $\mu$ GC). L'humidité dans le gaz sortant du condenseur, bien que détectée par les mesures de  $\mu$ GC ainsi que par un hygromètre à miroir, n'a pas été quantifiable par ces techniques. Les mesures par température de point de rosée (miroir refroidi) sont quant à elle perturbées par la présence des goudrons qui se condensent également.

### 2.2.2.3 Protocole d'essai du four

Avant chaque essai, l'échantillon de résine est placé au centre de la grille d'une nacelle carrée en acier inoxydable réfractaire (80 mm de côté et 30 mm de hauteur, cf. Figure 2-10). L'ensemble résine et nacelle est placé dans la zone de pyrolyse du four à une position fixe pour tous les essais, soit à une distance de 370 mm de l'entrée du four. A cette même position, un thermocouple est placé au-dessus de l'échantillon et au centre de la nacelle (cf. Figure 2-11). Le thermocouple est à environ 45 mm au-dessus de l'échantillon de résine.

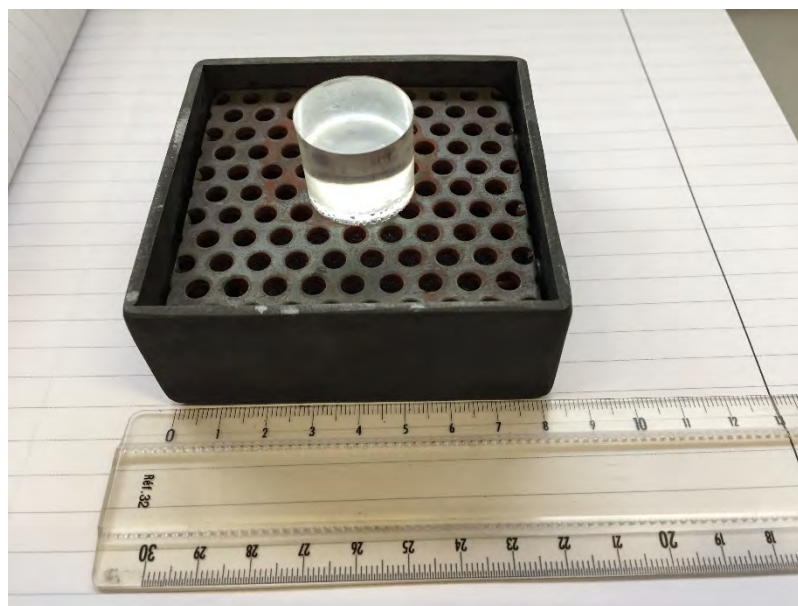


Figure 2-10 : Échantillon de 10 g de résine placé sur la grille de la nacelle

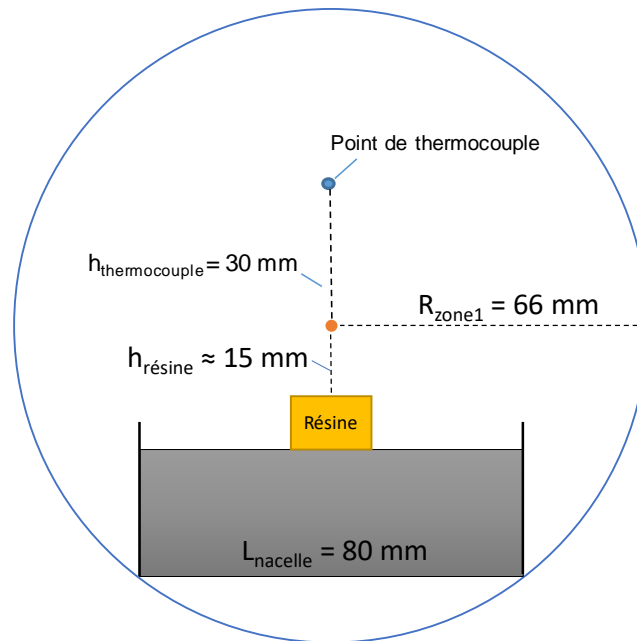


Figure 2-11 : Vue en coupe de la zone 1 (zone de pyrolyse) du four avec la mise en place de l'ensemble nacelle et résine

Pour chaque essai, le traitement de pyrolyse consiste en 3 étapes thermiques : une rampe de la température ambiante jusqu'à la température de pyrolyse avec différentes vitesses de chauffe, un palier de température de durée variable, puis un refroidissement jusqu'à la température ambiante.

Après une phase de balayage en argon jusqu'à ce que la teneur en oxygène soit jugée négligeable avec l'analyseur de gaz, le débit en gaz vecteur Ar est fixé pour maintenir une atmosphère inerte dans le four et pousser les produits volatils vers les filtres par un tube de connexion chauffé à 300 °C. La majorité des composés lourds, à savoir les goudrons sont piégés par les filtres tandis que les composés légers (gaz permanents, tels que H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, etc.) sont caractérisés par le  $\mu$ GC.

Une fois l'essai terminé, la quantité totale des condensats (mélange goudrons-eau) est quantifiée en pesant les différents éléments démontables avant et après la pyrolyse avec une balance de laboratoire (précision de 0,01 g, KERN, Allemagne). Les goudrons sont ensuite échantillonnés à partir des différents filtres pour analyse ultérieure. La nacelle et sa grille sont soigneusement retirées du four et pesées pour déterminer la masse du résidu solide. Ce résidu est collecté, broyé par un broyeur électrique (broyeur d'analyse IKA A11) puis échantillonné pour l'analyse élémentaire. Après chaque essai de pyrolyse, la chambre du four ainsi que la nacelle subissent un traitement thermique oxydant (balayage à l'air à 800 °C pendant 2 h) pour éliminer tout résidu solide. Pour enlever les traces de goudrons, les éléments de filtration en inox et en verre sont nettoyés dans un bain à ultrasons contenant un solvant tel que l'acétone

ou l'éthanol. Après nettoyage, les éléments de filtration sont placés dans une étuve à 100 °C jusqu'au prochain essai afin d'éviter toute reprise d'humidité.

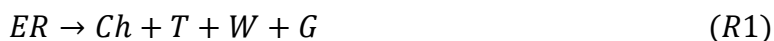
### 2.2.2.4 Acquisition des données – Masses des produits de pyrolyse

Les produits issus de la pyrolyse de la résine sont classés en fonction de leurs différentes températures de volatilisation dans les conditions standards : le résidu solide, encore appelé char, les produits condensables (goudrons et eau) et les gaz permanents.

On peut rappeler le schéma réactionnel global qui décrit la pyrolyse de la résine présentée dans le chapitre précédent. La décomposition de la résine par pyrolyse peut être représentée par la réaction globale suivante :

*Résine* → *Résidu solide* + *Produits condensables (Goudrons + Eau)* + *Gaz permanents*

Par la suite, les abréviations utilisées pour les produits de la pyrolyse seront les suivantes : ER (Epoxy Resin), Ch (Char), T (Tar), W (Water), G (Gas) pour respectivement la résine, le résidu solide, les goudrons, l'eau et les gaz permanents. La réaction s'écrit alors :



Le résidu solide (Ch), de couleur noire et de structure poreuse (cf. Figure 2-12), est constitué majoritairement de carbone (teneur supérieure à 75% en masse). La masse du résidu est déterminée par pesée de la nacelle avant et après les essais. Après pesées, le résidu est récupéré de la nacelle et broyé. Les échantillons pulvérulents de résidu sont alors conditionnés dans des flacons étanches avant caractérisations telles que l'analyse élémentaire ou la RMN du solide.



Figure 2-12 : Résidu solide, produit de la pyrolyse de résine époxy dans la nacelle

Les produits que l'on définira comme condensables sont constitués par l'eau (W) et par les goudrons (T). Ces produits sont noirs ou de couleur foncée et se présentent sous une forme liquide à forte viscosité. Après chaque essai, les dispositifs de filtration, à savoir le dévésiculateur chauffé (filtre 1), le dévésiculateur à température ambiante (filtre 2), le filtre coalesceur (filtre 3) ainsi que le condenseur en verre (contenant du silica gel), sont entièrement démontés (cf. Figure 2-5) et pesés.

La masse totale des produits condensables (Goudrons (T) + Eau (W) notés  $M_{TW}$ ) est considérée comme la somme des gains en masse des quatre dispositifs de filtration. Lorsqu'elles sont accessibles, les parties non démontables de ces dispositifs sont nettoyées et les masses recueillies sont ajoutées au bilan global. Après avoir réalisé les pesées et prélevé les échantillons des goudrons pour analyses, les pièces de filtration sont nettoyées à l'éthanol. Ces pièces propres sont pesées avant d'être remontées pour un nouvel essai.

Un  $\mu$ GC de marque SRA de type R3000 permet de réaliser des prélèvements de gaz après les dispositifs de filtration et fournit un enregistrement en ligne des concentrations de gaz permanents suivants :  $H_2$ , CO,  $CO_2$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_2$  et  $C_2H_6$ . En fin d'essai, les quantités dégagées de gaz sont calculées par intégration des débits molaires partiels en fonction du temps. Il convient de noter que par la suite, le terme « gaz permanents » désignera les seuls composés de la liste ci-dessus, ce qui sous-entend que tous les autres gaz incondensables qui n'ont pu être analysés, telles que les gaz azotés, sont intégrés dans le bilan des produits « goudrons ». En effet, afin de satisfaire le bilan de matière, toutes les masses non identifiées par les dispositifs analytiques sont assignés à la masse des « goudrons ».

### 2.2.3 Essais en thermo-balance

#### 2.2.3.1 Dispositif de thermo-balance

Les essais de pyrolyse en thermo-balance permettent de réaliser des traitements avec une maîtrise complète des conditions opératoires, notamment la température locale et les flux gazeux. En plus, la thermogravimétrie (TG) et la gravimétrie thermique différentielle (DTG) permettent d'étudier la cinétique de la perte de masse de la résine lors de la pyrolyse. Les équations de la cinétique de dégradation thermique de la résine époxy, déterminée dans le cadre des travaux antérieurs (A. Chairat et al., 2015), sont présentées en ANNEXE IV. Dans cette thèse, les essais en thermo-balance ont été effectués avec un analyseur de type LABSYS evo TGA 1150 (SETARAM Instruments, France) (cf. Figure 2-13).

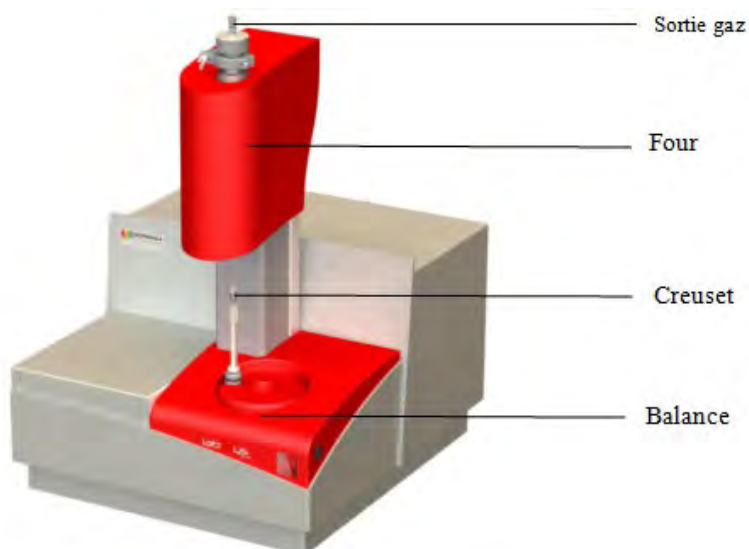


Figure 2-13 : Schéma d'analyseur ATG, du modèle LABSYS evo TGA 1150 (Setaram Instrument, 2015)

Des échantillons d'environ 100 mg sont placés dans un creuset de 1 mL en alumine et opérés sous argon de haute pureté (ALPHAGAZTM2 Argon de Air Liquide) avec un débit de 100 mL/min. Le cycle thermique pour chaque essai est similaire à celui appliqué pour les essais dans le four. Les échantillons de résine époxy sont traités à une vitesse de chauffe de 1 °C/min ou de 5 °C/min de la température ambiante à la température programmée de pyrolyse, de 200 °C, 250 °C, 350 °C, 400 °C, 450 °C, 500 °C, 550 °C, 600 °C, 650 °C, 750 °C ou 800 °C. La rampe est suivie d'un plateau de 2 à 10 h.

Cet analyseur est équipé d'un dispositif « plug & play » de couplage aux analyseurs de gaz permettant des connexions simultanées avec les analyseurs tels que l'IRTF ou le GC-MS (cf. Figure 2-14). Ce dispositif de couplage est chauffé à 300 °C pour éviter toute condensation des gaz avant prélèvement. Dans notre cas, un analyseur  $\mu$ GC est connecté afin de quantifier les teneurs en gaz permanents. Un IRTF gaz est aussi connecté à la tête de la thermo-balance.

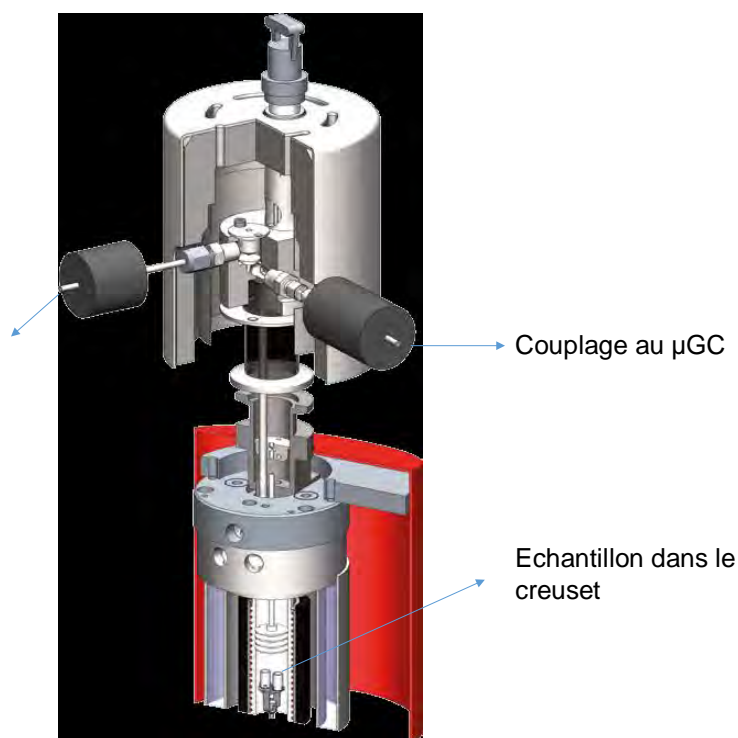


Figure 2-14 : Schéma du dispositif de couplage aux analyseurs de gaz pour la thermo-balance : couplage IRTF, couplage µGC et échantillon dans le creuset (Setaram Instrument, 2015)

### 2.2.3.2 Protocole d'essai en thermo-balance

Une série d'échantillons du résidu solide a été élaborée avec le cycle thermique suivant, pour lequel seule la température de palier varie :

- Stabilisation de la température à 30 °C et purge de l'atmosphère de la thermo-balance (au moins 40 minutes de balayage sous argon) afin d'obtenir une teneur en oxygène non détectable par µGC.
- Vitesse de chauffe : 1 °C/min ou 5 °C/min.
- Palier en température : 10 heures (ou 2 heures pour les cycles au-delà de 500 °C) à une température comprise entre 200 et 800 °C.
- Descente 20 °C/min jusqu'à 20 °C.

La durée de palier a été réduite à 2 heures pour les cycles réalisés au-delà de 500 °C car on n'observe plus à ces températures d'évolution de masse en thermo balance à partir d'un palier d'une heure. Les analyses de gaz confirment aussi l'arrêt des émissions de gaz et donc l'absence de réaction.

Après le traitement de pyrolyse, le résidu solide est récupéré dans le creuset en alumine. Ces échantillons sont ensuite mis à l'étuve à 100 °C puis placés dans un pilulier fermé. Afin d'obtenir la quantité suffisante de résidu pour les caractérisations, chaque essai d'ATG a été



répété deux fois dans des conditions identiques. Les goudrons issus de la pyrolyse ne peuvent être récoltés et partent aux événements.

### 2.2.4 Techniques de caractérisation des produits de pyrolyse

#### 2.2.4.1 Analyse élémentaire

Les analyses élémentaires sont réalisées dans un laboratoire du CNRS, le SRSMC (Structure et Réactivité des Systèmes Moléculaires Complexes) de l'Université de Lorraine. Elles ont été effectuées sur les échantillons de résine époxy, les résidus solides et les goudrons avec un analyseur d'élément organique (FlashEA<sup>®</sup> 1112, Thermo Finnigan, USA, cf. Figure 2-15). Cet analyseur se compose d'une unité centrale, d'un échantillonneur automatique et d'un ordinateur avec le logiciel Eager 300. La masse minimale d'échantillon est de 10 mg. Le carbone (C), l'hydrogène (H) et l'azote (N) sont déterminés ensemble, tandis que la teneur en oxygène (O) est mesurée selon une autre procédure. Les protocoles des analyses élémentaires sont décrits en détail dans l'ANNEXE V. Chaque analyse élémentaire CHN/O est réalisée au minimum sur deux prélèvements à partir du même échantillon. La dispersion de la mesure par rapport à l'incertitude absolue de la méthode analytique (0,3% en poids) permet de juger de l'homogénéité des échantillons et de la représentativité des prélèvements. La composition élémentaire rapportée constitue la valeur moyenne des deux mesures sur le même échantillon.



Figure 2-15 : Analyseur élémentaire FLASH EA 1112 (Thermo Finnigan)

#### 2.2.4.2 Chromatographie en phase gazeuse ( $\mu$ GC)

La chromatographie en phase gazeuse est une technique qui permet de séparer des molécules d'un mélange complexe et d'aider à quantifier les molécules dans certains cas. Le mélange ou l'échantillon du gaz est prélevé séquentiellement. Il est injecté dans une colonne séparative à l'aide d'un gaz porteur (dans notre cas l'argon ultra pur) et permet de faire une séparation temporelle des différentes molécules en fonction de leur poids moléculaire. Les différentes molécules du mélange (phase mobile) vont se différencier en fonction de leur vitesse



de diffusion dans la colonne ou la phase stationnaire. En sortie de colonne, les molécules séparées arrivent successivement dans un détecteur de type TCD (Détecteur de Conductivité Thermique) qui génère des variations de signaux électriques et permet de tracer un chromatogramme. Dans un chromatogramme, l'aire d'un pic est proportionnelle à l'abondance de l'espèce correspondante.

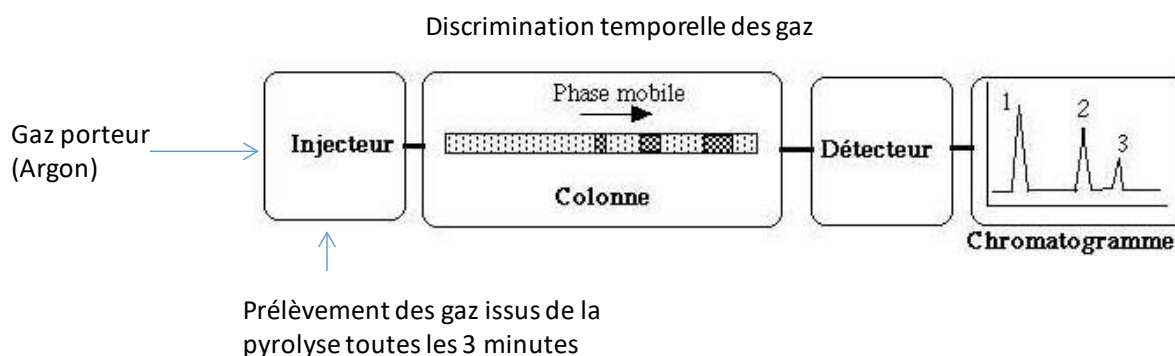


Figure 2-16 : Schéma de principe de la chromatographie en phase gazeuse

Le  $\mu$ GC utilisé (modèle R3000, SRA Instruments, France) comporte deux colonnes de séparation, la colonne A (un tamis moléculaire 5 Å) et la colonne B (une voie Poraplot Q). Une analyse d'échantillons de gaz est réalisée en moins de 180 s. Un détecteur de micro-conductivité thermique ( $\mu$ TCD) détecte la variation de composition du gaz avec un temps de réponse de 5 ms. Les différents pics ont été étalonnés par analyse de mélanges certifiés de différentes concentrations de gaz connues dans l'argon. Il s'agit des composés  $H_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_2$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_2H_6$  et  $C_3H_8$ . Les droites d'étalonnage sont générées en traçant les aires des pics de chromatographie en fonction des concentrations de gaz de référence.

#### 2.2.4.3 Analyseur IRTF industriel

Certains essais dans le four pilote, en plus des analyses par  $\mu$ GC, ont bénéficié des résultats obtenus grâce à la location d'un analyseur IRTF de type industriel. Cet équipement permet de disposer d'analyses complémentaires sur les gaz de pyrolyse, surtout les analyses des espèces azotées. Celui-ci a été couplé au procédé de pyrolyse de résine dans le four. La spectroscopie infrarouge (IR) est une analyse permettant de déterminer la nature des liaisons chimiques présentes dans une molécule. Lorsqu'un matériau est soumis à un rayonnement électromagnétique (longueur d'onde de 2,5 à 50  $\mu$ m), une partie du rayonnement est absorbée. Des bandes d'absorption spécifiques situées dans la gamme de fréquence permettent d'obtenir des informations sur la structure des composés, telle une empreinte chimique. Précisément, un champ électrique est induit par l'onde électromagnétique et il peut interagir avec un moment dipolaire d'une entité moléculaire présente dans le matériau. Lorsque la fréquence du champ

électrique est égale à la fréquence mécanique de vibration des atomes dans la molécule, l'interaction créée engendre la vibration de certaines liaisons et l'absorption de l'énergie de l'onde excitatrice correspondante. La fréquence à laquelle est absorbé le rayonnement dépend de la nature des liaisons, de la masse des atomes concernés et de l'environnement proche du groupement considéré (Borella, 2009).

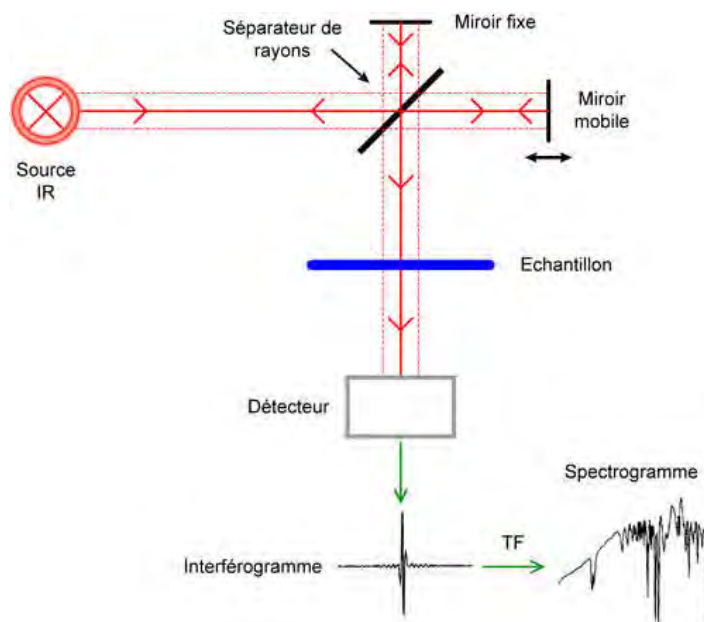


Figure 2-17 : Schéma de principe d'analyse IRTF (Borella, 2009)

Dans un dispositif d'IRTF, présenté en Figure 2-17, le faisceau IR provenant de la source est dirigé vers un interféromètre de Michelson. Par un mouvement oscillatoire du miroir mobile, l'intensité du faisceau est modulée suite à un déphasage des longueurs d'ondes créant des interférences, appelé interférogramme. La transformée de Fourier (TF) de cet interférogramme permet d'obtenir un graphe dans l'espace des fréquences qui est directement exploitable. Pour acquérir les spectres IRTF, on réalise d'abord un spectre de référence sans échantillon et puis un spectre avec l'échantillon. Le spectre d'analyse est alors la soustraction des deux spectres.



Figure 2-18 : Dispositif de prélèvement et d'analyse IRTF d'un gaz (Gaset, Finlande)

Une location d'un équipement IRTF en ligne (Gasmet, Finlande) a été faite pour réaliser des analyses de gaz plus complètes (cf. Figure 2-18). La prestation a permis de réaliser 4 essais de pyrolyse selon deux configurations de prélèvement. A noter que contrairement à l'analyse par  $\mu$ GC qui réalise un prélèvement de gaz de très faible volume et ponctuelle dans le temps, le volume de prélèvement des gaz pour l'IRTf est de l'ordre de 3 NL/minute. L'équipement possède sa propre pompe de prélèvement. Il est alors indispensable de réinjecter ces gaz dans le circuit de la baie de filtration pour un traitement avant rejet et pour pouvoir faire un bilan complet des gaz. Ce prélèvement important nous a conduit à augmenter le débit d'alimentation du four de 5 à 6 NL/min. L'IRTf dispose d'une ligne de prélèvement des gaz ainsi que de deux filtres chauffés à 180 °C (cf. Figure 2-19).

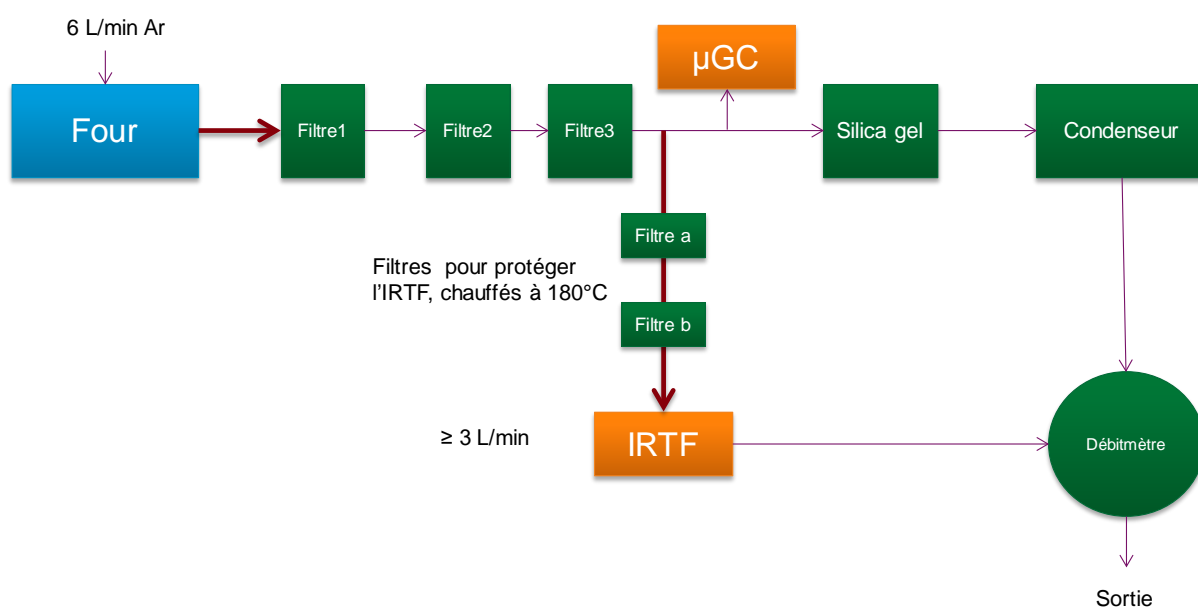


Figure 2-19 : Mise en place des équipements d'IRTf après les filtrations de goudrons

Afin d'avoir une meilleure précision d'analyse, les données sur la nature des composés attendus ont été fournies à la société Gasmet au préalable à la location du dispositif. Lors de la prestation, une première séquence d'analyses a permis un traitement et une interprétation différée par la société Gasmet. Celle-ci nous a alors adressé une matrice de dépouillement correspondant au post-traitement de toutes les analyses réalisées. Ces résultats seront exploités dans le chapitre 4.

#### 2.2.4.4 Pyro – GC/MS

L'analyse « Pyro – GC/MS » est une technique utilisée pour caractériser la structure des polymères. L'intérêt de coupler le dispositif GC/MS avec un pyrolyseur est de permettre une analyse complète des fragments de polymères souvent ni solubles ni volatils et donc

impossibles à analyser par GC/MS. Cela nous a permis d'avoir une connaissance des produits de pyrolyse dégagés à différentes températures imposées. Ces analyses complémentaires ont été réalisées par un laboratoire externe spécialisé dans l'analyse des polymères – Polymex<sup>15</sup>.



Figure 2-20 : Couplage d'un pyrolyseur avec GC/MS

L'équipement de Pyro-GC/MS est composé d'un pyrolyseur (Modèle - Pyrojector Mk II, SGE Analytical Science) couplé avec un GC/MS (GC Modèle - Clarus 580 et MS modèle - Clarus 560 S, Perkin Elmer).

Un échantillon de résine d'environ 1 mg est injecté au moyen d'une seringue à solide dans le four du pyrolyseur pré-chauffé à la température stabilisée désirée. Instantanément, on réalise une pyrolyse « flash » qui occasionne une fragmentation du polymère et la volatilisation des molécules organiques. Ces fragments pyrolytiques vont être séparés par la colonne chromatographique, puis identifiés par la spectrométrie de masse. En termes d'identification des composés, on privilégie les composés complexes car l'objectif est souvent de réaliser une étude de déformulation de composés polymères. Les fractions légères comme CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O ne sont pas suivies dans la procédure de ces analyses.

### 2.2.4.5 Thermo désorption – GC/MS

Pour aller plus loin dans l'analyse des goudrons produits par la pyrolyse de notre système chimique (DGEBA-TETA), des analyses par thermo désorption couplé à GC/MS (TD-GC/MS) ont aussi été réalisées par le laboratoire de la société Polymex. Les échantillons des goudrons sont issus des essais sur le four à différentes températures de pyrolyse, soit 380 °C, 590 °C, 750 °C et 775 °C. Ils sont tous prélevés à partir du filtre 1 car seul ce filtre capture une quantité suffisante pour les analyses.

L'objectif de ces analyses est d'identifier et quantifier les composés qui dégagent de ces différents échantillons lors d'un chauffage sous azote pendant une heure. L'analyse par TD-GC/MS permet d'extraire, d'identifier, de quantifier et de comparer les composés organiques volatils émis par les époxy (Fiquet, Duan, Saye, 2017).

---

<sup>15</sup> Polymex : Société Polymex – Actipole Saint Charles-131 avenue de l'étoile 13710 Fuveau - France

Avant les essais, la chambre de dégazage (de marque Markes) est lavée 3 fois à l'hexane, 3 fois au dichlorométhane et subit un nettoyage thermique à 180 °C. L'échantillon de goudrons a été introduit dans la chambre de dégazage (cf. Figure 2-21) pour une thermo désorption à 150 °C pendant 1 heure. Les gaz émis sont stockés dans la cartouche Tenax® TA et seront ensuite analysés par TD-GC/MS.



Figure 2-21 : Chambre de dégazage (de marque Markes) et le couplage des analyseurs GC-MS

La thermo désorption de la cartouche sur un thermo-désorbeur (TD) permet une identification et une quantification sur l'analyseur GC/MS des composés organiques volatils (COV) émis. La détermination semi-quantitative a été réalisée en normalisant les aires des pics chromatographiques par rapport à celui d'un COV étalon (aromatique, n-hexane, cétone...). La limite de détection du système analytique est inférieure à 0,05 µg/g d'échantillon, soit < 0,05 ppm.

La calibration externe est en 3 points pour les différentes familles organiques (1,1'-Biphényl pour les aromatiques – Hexa décane pour les aliphatiques, Cyclotetrasiloxane, octaméthyl- pour les Siloxanes et 2-Hexanone pour composés oxygénés...).

La configuration du système d'analyse GC/MS est listée ci-dessous :

- Chromatographe : Perkin Elmer Clarus 580.
- Spectromètre de masse : Perkin Elmer Clarus 560 S.
- Thermo-désorbeur : Perkin Elmer Turbomatrix 650.
- Colonne : Elite-5MS (capillaire, méthyl-silicone greffée 5% PH ME siloxane), 30 m x 0,25 mm x 0,25 µm.
- Paramètres GCMS : solvant delay : 0', injecteur en mode fuite 50.
- Paramètres TD : Sample desorb : 60 min à 150°C – Tube desorb : 30 minutes à 300 °C - Trap desorb : 5 min à 360 °C

### 2.2.4.6 Analyse par RMN du solide

La spectroscopie RMN est une technique qui exploite les propriétés magnétiques de certains noyaux atomiques. Elle permet de connaître la structure des molécules. La

spectroscopie RMN repose sur la détection du phénomène RMN qui se produit lorsque des noyaux atomiques de spin non nul sont placés dans un champ magnétique externe généralement uniforme et qu'ils sont excités par un rayonnement radiofréquence accordé sur les différences d'énergie entre les différents états possibles du spin nucléaire (Bruker Company, 2015). Les analyses en RMN du  $^{13}\text{C}$  et du proton nous permettent d'accéder aux informations sur les environnements atomiques du carbone et de l'hydrogène dans la molécule analysée.

Les analyses RMN du solide ont été effectuées pour caractériser en détail les compositions du résidu solide issu de la pyrolyse de résine époxy. Ces analyses ont été réalisées au Spectropôle Aix-Marseille Université du Campus de St Jérôme, dans le laboratoire de RMN du solide.

Les analyses sont réalisées avec un équipement Bruker Avance III WB 400 (aimant de 9,4 Tesla) dans les conditions suivantes :

- $^{13}\text{C}$  CP/MAS (Cross-Polarisation/Magic Angle Spinning): Recycle delay  $d1=2\text{s}$ , Contact Time  $P15=2\text{ms}$ , Number of Scans  $NS=14\text{k}$  (experimental time 8h) spinning rate= 12 kHz
- $^1\text{H}$  SPE (Single Pulse Experiment) ZG Recycle delay  $d1=5\text{s}$ , Number of Scans  $NS=64$ , spinning rate = 12 kHz
- CRAMPS (Combined Rotation and Multiple-Pulse Sequence) Recycle delay  $d1=5\text{s}$ , Number of Scans  $NS=64$ , spinning rate = 12 kHz



Figure 2-22 : Spectromètre RMN solide - Bruker Avance III WB 400

Le CP/MAS est une configuration qui permet d'obtenir des spectres de haute résolution par transfert de polarisation entre le proton abondant et le carbone 13. Même si les analyses réalisées sur solides donnent des pics moins résolus que pour des échantillons liquides, on peut identifier correctement les différentes contributions des atomes de carbone de la structure époxy.

Les analyses en  $^{13}\text{C}$  CP/MAS ont été réalisées pour suivre l'évolution de la structure des résidus en fonction de la température de pyrolyse.

Les analyses SPE sont quantitatives en hydrogène ce qui permet d'estimer directement la quantité de protons dans l'échantillon. Par contre, la résolution des analyses est faible par rapport aux analyses par voie liquide et se présentent sous la forme de larges massifs.

## 2.3 Méthodes et outils numériques

### 2.3.1 Réconciliation de données

Une partie importante des résultats des travaux de thèse repose sur la construction d'un bilan matière de la pyrolyse de résine époxy (DGEBA-TETA). Afin d'établir ce bilan, les mesures brutes nécessitent d'être réconciliées. La réconciliation de données est une technique qui vise d'une part à corriger les valeurs mesurées en fonction de leur incertitude, afin de les rendre cohérentes avec les bilans et améliorer leurs intervalles de confiance, et d'autre part à estimer certaines grandeurs physiques non mesurées. C'est une étape intermédiaire, se situant entre l'étape d'acquisition de données et celle de l'analyse et de l'interprétation des résultats des essais expérimentaux. Après la mise en œuvre de cette étape, les données, dites réconciliées, sont cohérentes avec le modèle décrivant le système (Francken, 2010).

Sur le plan numérique, les méthodes de réconciliation de données consistent à résoudre un problème d'optimisation. Les données brutes non cohérentes sont ajustées pour satisfaire le modèle du système étudié par minimisation des écarts entre les données réconciliées et les données brutes.

La formalisation d'un problème de réconciliation de données comporte généralement les étapes ci-dessous (Walter, Pronzato, 1997) :

- Description des relations qui lient entre elles les valeurs vraies  $\mathbf{y}^*$  des variables mesurées  $\mathbf{y}$  (ensemble des  $m$  variables  $\mathbf{y}_i$ , la variable  $\mathbf{y}_i$  ayant été mesurées  $n_i$  fois) par un ensemble d'équations connues (modèle du système ou contraintes du problème d'optimisation) :

$$g(\mathbf{y}^*) = 0 \quad (2 - 1)$$

- Caractérisation de « l'erreur » de mesure. Les valeurs des mesures  $\mathbf{y}$  sont liées à  $\mathbf{y}^*$  par la relation suivante

$$\mathbf{y} = \mathbf{y}^* + \boldsymbol{\varepsilon}_y \quad (2 - 2)$$



où  $\boldsymbol{\varepsilon}_y$  correspond aux « erreurs aléatoires » ou incertitudes sur les mesures. La réconciliation de données est réalisée sous l'hypothèse que  $\boldsymbol{\varepsilon}_y$  suive une loi gaussienne de moyenne nulle et de variance  $\sigma^2$  connue.

$$\boldsymbol{\varepsilon}_y \sim \mathcal{N}(0, \sigma^2) \quad (2 - 3)$$

Nous supposons par ailleurs que le nombre de répétitions  $n_i$  des mesures pour chaque valeur mesurée  $y_i$  est suffisant pour pouvoir calculer une valeur moyenne  $\bar{y}_i$  et estimer un écart type  $\sigma_i$  suivant la formule :

$$\sigma_i = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^{n_i} (y_i^j - \bar{y}_i)^2}{(n_i - 1)}} \quad (2 - 4)$$

Avec

$\mathbf{y}$  : vecteur des valeurs mesurées  $y_i$  pour un jeu d'essais de pyrolyse de la résine époxy

$\mathbf{y}^*$  : valeurs vraies de  $\mathbf{y}$

$y_i^j$  :  $j^{\text{ème}}$  valeur mesurée de la  $i^{\text{ème}}$  composante  $y_i$ ,  $i = 1, 2, 3, \dots, m$  et  $j = 1, 2, 3, \dots, n_i$  du vecteur  $\mathbf{y}$

$\bar{y}_i$  : valeur moyenne des  $n_i$  valeurs mesurées  $y_i^j$ ,  $j = 1, 2, 3, \dots, n_i$

$m$  : nombre d'éléments de  $\mathbf{y}$

$n_i$  : nombre de mesures de la même grandeur  $y_i$ ,  $i = 1, 2, 3, \dots, m$

$\sigma_i$  : écart-type des mesures de  $y_i$

La réconciliation de données consiste alors à chercher les valeurs estimées  $\hat{\mathbf{y}}$  des valeurs vraies  $\mathbf{y}^*$  satisfaisant les contraintes. Le problème de réconciliation de données se ramène ainsi à un problème de recherche des valeurs estimées  $\hat{\mathbf{y}}$  qui minimisent, sous contraintes égalité, un critère des moindres carrés pondérés (somme des carrés des écarts entre les valeurs mesurées et estimées), soit :

$$\begin{cases} \min J = \sum_{i=1}^m \frac{(\bar{y}_i - \hat{y}_i)^2}{\sigma_i^2} \\ g(\hat{\mathbf{y}}) = 0 \end{cases} \quad (2 - 5)$$

Avec

$\bar{y}_i$  : valeur moyenne de  $y_i$

$\hat{y}_i$  : estimateur de  $y_i^*$  qui satisfait les contraintes  $g(\hat{\mathbf{y}}) = 0$

$g(\hat{\mathbf{y}})$  : fonction décrivant le modèle du système ou les contraintes



Pour résoudre le problème d'optimisation décrit par l'Eq. (2-5), une méthode de programmation quadratique successive (SQP en anglais) peut être utilisée. De manière générale, SQP est un algorithme de résolution d'un problème d'optimisation non linéaire sous contraintes. Dans le cadre de ces travaux, la résolution du problème a été effectuée à l'aide d'un optimiseur du package Scipy (v.1.0.0) du langage python `scipy.optimize.minimize` (méthode «SLSQP»).

### 2.3.2 Plan d'expériences

Un objectif de cette thèse est de réaliser une étude paramétrique sur le traitement thermique de la résine époxy (DGEBA-TETA). De ce fait, une série d'essais de pyrolyse dans le four pilote à 450 °C a été organisée grâce à un plan d'expériences.

Le plan d'expériences permet d'analyser les effets et interactions de variables d'entrée (facteurs) sur des variables de sortie (réponses). Il consiste en une série d'essais au cours desquels les variables d'entrée sont intentionnellement modifiées. L'expérimentateur choisit librement les facteurs à étudier selon le modèle qu'il propose et en adéquation avec ses objectifs. Dans cette thèse, un plan de criblage est utilisé pour identifier les facteurs les plus influents sur la performance du procédé de désaralditage. Les plans factoriels fractionnaires à deux niveaux sont fréquemment utilisés pour le criblage.

La mise en œuvre d'un plan d'expérience s'effectue généralement en six étapes :

- étape n° 1 : définir l'objectif et sa mesure ;
- étape n° 2 : sélectionner les facteurs et choisir les niveaux ;
- étape n° 3 : choisir la table des essais ;
- étape n° 4 : réaliser les essais ;
- étape n° 5 : analyser les résultats ;
- étape n° 6 : vérifier les résultats.

Pour la définition de l'objectif, il est possible d'envisager plusieurs réponses simultanément avec un seul plan. Dans notre cas, la performance de notre procédé qui vise à minimiser la quantité d'hydrogène dans le résidu, peut être quantifiée sous différents aspects correspondant à plusieurs réponses. Les facteurs à sélectionner correspondent aux paramètres du procédé qui peuvent avoir une influence sur la performance du procédé et qu'on peut maîtriser avec précision. Les facteurs sont : la température de pyrolyse, la vitesse de chauffe, la durée du palier, le débit d'argon et la masse de la résine. Dans un plan factoriel complet, le

nombre d'essais augmente de façon exponentielle avec le nombre de facteurs. Les plans fractionnaires sont des plans optimaux orthogonaux qui se focalisent sur les effets les plus intéressants avec un nombre d'essai réduit. Lors d'un essai, les facteurs varient simultanément, ce qui permet d'étudier les interactions entre les facteurs. Après les essais, on analyse les effets des facteurs par la modélisation de la relation entre les facteurs et la réponse à étudier. Les tests statistiques, tel que le test de Student et le test de Fisher sont nécessaires pour vérifier la significativité des effets et des interactions des facteurs.

### 2.3.3 Comsol Multiphysics

Du fait de l'influence marquée de la température sur la cinétique de pyrolyse, la connaissance précise et la maîtrise de la température au voisinage de l'échantillon s'avère important. Or les essais thermiques réalisés dans le four ont mis en évidence l'existence de gradients axial et radial dans le gaz au voisinage de la nacelle et, dans une moindre mesure, dans la nacelle elle-même. Des simulations sous Comsol Multiphysics, en considérant une géométrie 2D axisymétrique, ont ainsi été réalisées sur la base du modèle développé dans le cadre de la thèse d'A. Chairat (2015) et présenté en ANNEXE VI. L'objectif est d'estimer les températures au voisinage de l'échantillon, valeurs difficilement atteignables expérimentalement, et d'établir une relation entre la température de consigne et les températures locales.

## 2.4 Conclusion – Méthodologie globale de la thèse

Dans ce chapitre, les différents outils et méthodes mis en œuvre, sur lesquels repose la méthodologie globale développée dans le cadre de ces travaux afin de répondre aux questions posées dans le chapitre précédent, ont été présentés. Cette méthodologie est représentée schématiquement sur la Figure 2-23. Au cœur du dispositif expérimental se situe le four pilote dans lequel ont notamment été réalisés les essais de pyrolyse relatifs à un plan d'expérience à 450 °C. La connaissance des conditions locales relève de calculs réalisés dans l'environnement de modélisation-simulation COMSOL Multiphysics. Sur la Figure 2-23, les outils et méthodes numériques sont notés en **bleu** afin de les distinguer des moyens analytiques notés en **rouge**. L'influence de la température sur la pyrolyse a été évaluée en thermo-balance car celle-ci permet une meilleure maîtrise des conditions locales. L'installation d'une baie de filtration en sortie du four pour récupérer les produits condensables de la pyrolyse, les goudrons et l'eau, permet d'établir un bilan matière global. Sur la droite de la Figure 2-23 et en **rouge** sont notés les différents outils et méthodes expérimentales utilisés pour, dans un premier temps, quantifier

les produits de pyrolyse (gaz permanents (Gas), goudrons (Tar), eau (Water) et résidu (Char)) et, dans un deuxième temps, les caractériser plus finement. Les gaz permanents, plus précisément  $H_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_2$ , et  $C_2H_6$ , sont analysés grâce au couplage avec un  $\mu GC$ . Pour quelques essais du four, un dispositif d'analyse par **IRTF** a été couplé après la filtration afin d'ajouter une information sur les composés plus lourds des gaz de pyrolyse et l'ammoniac. Pour les deux échelles de pyrolyse, la résine et les résidus solides sont caractérisés par **analyse élémentaire CHON**. Par contre les goudrons ne pouvant être récupérés par des essais en thermo-balance, l'analyse élémentaire des goudrons n'a été réalisée que pour les essais en four pilote. La spectroscopie **RMN** du solide a été appliquée au résidu solide pour identifier les évolutions de sa structure moléculaire, à savoir la qualification et quantification des liaisons chimiques dans les différents échantillons du résidu. L'analyse des goudrons est quant à elle complétée par deux types de caractérisations : une analyse par couplage de **TD-GC/MS** et par **Pyro-GC/MS**. Le premier consiste à analyser directement les goudrons issus des essais dans le four et permet d'identifier trois familles de composés : aromatiques, aliphatiques et oxyrans. Le second caractérise l'ensemble des fragments générés par une pyrolyse flash. Deux familles complémentaires sont identifiées, les hydrocarbures légers et les composés azotés. Il convient de noter que la pyrolyse flash n'est pas représentative des conditions d'essais dans le four qui correspondent à une pyrolyse lente. Enfin, l'eau n'a pu être quantifiée expérimentalement.

L'ensemble de ces analyses réalisées sur les produits de pyrolyse ainsi que les masses récupérées des goudrons à chaque essai et la quantification des gaz permanents et du résidu solide servent à établir un **bilan matière** complet de la pyrolyse sur les produits et par élément C, H, O et N. Cependant, du fait des incertitudes et des quantités non récupérées en raison notamment des dépôts sur les parois du four et dans les tuyauteries, mais aussi des imprécisions de mesures, du manque de quantification de certains composés, tel que l'eau, les mesures brutes nécessitent un traitement statistique afin de les rendre cohérentes avec les bilans matière. C'est le rôle de la **réconciliation des données** dont les résultats fournissent les masses des produits  $\%M_i$ , y compris de l'eau, les nombres d'atomes de carbone (C), hydrogène (H), oxygène (O) et azote (N) des molécules modèles de ces produits, de type  $C_xH_yO_zN_w$  et les coefficients stœchiométriques  $\alpha_i$  de la réaction globale de décomposition de la résine par pyrolyse. Une **étude paramétrique** du procédé pilote est alors réalisée sur la base des résultats expérimentaux issus des essais du **plan d'expérience**. Cette étude fournit les paramètres prédominants vis-à-vis de la quantité d'hydrogène dans le résidu. L'ensemble de ces résultats tant quantitatifs que qualitatifs constitue une aide à la définition des conditions de traitement

afin d'atteindre les objectifs en termes de taux d'hydrogène dans le résidu tout en respectant les contraintes de sécurité.

Le chapitre 3 de la thèse se focalise sur l'établissement du bilan matière complet de la pyrolyse de la résine sur la base d'une représentation globale des goudrons et du résidu. Dans le chapitre 4 une analyse plus fine et complémentaire des produits de la pyrolyse est réalisée afin de dégager les composés principaux des goudrons, comprendre l'évolution de la structure chimique du résidu au cours de la pyrolyse et analyser certains composés présents dans les gaz permanents et non quantifiables par  $\mu\text{GC}$ .

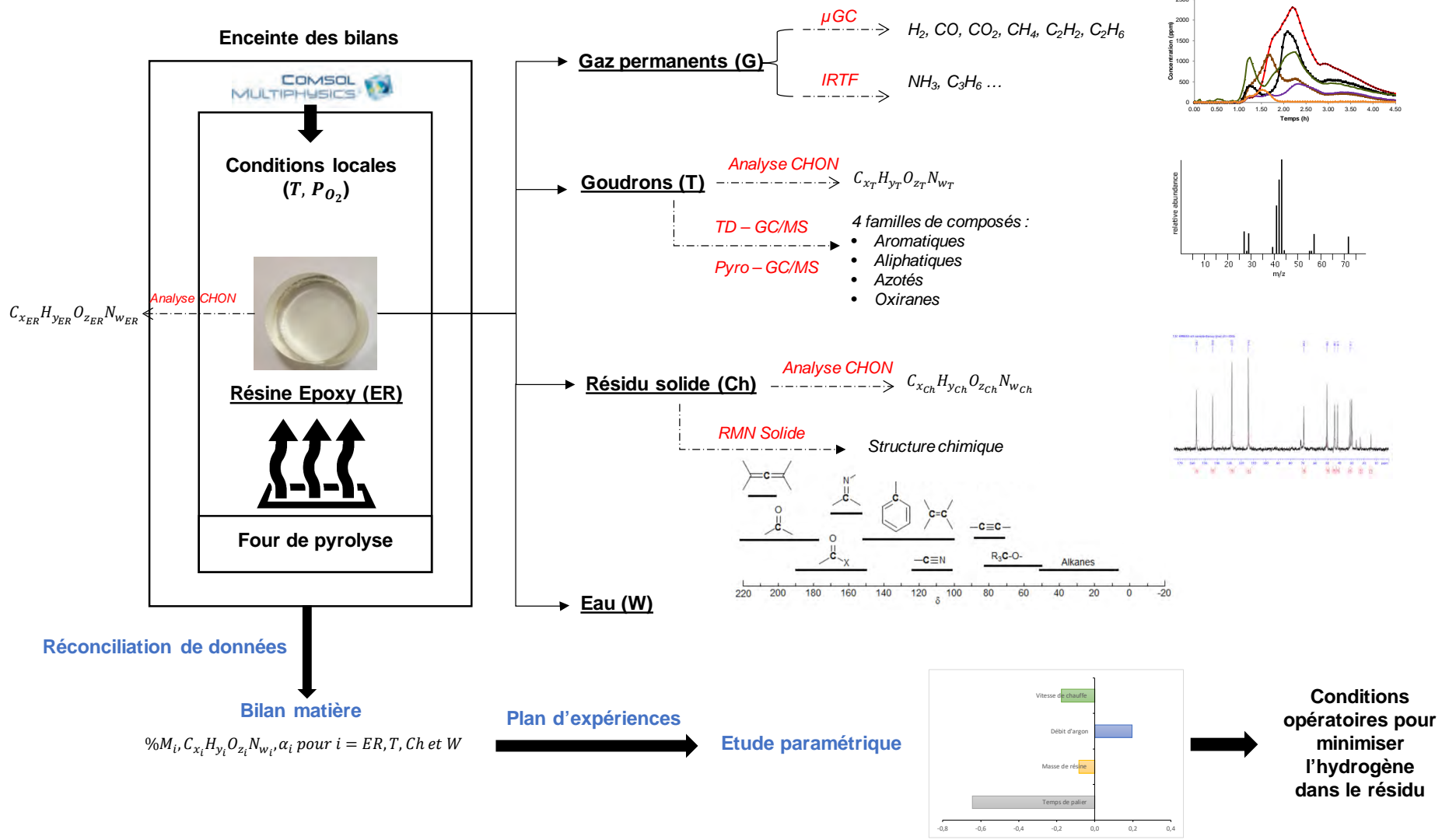


Figure 2-23 : Schéma de la méthodologie globale de la thèse

Cette page est laissée blanche intentionnellement.

# **Chapitre 3. Etude expérimentale et bilan matière de la pyrolyse de résine époxy**

# Nomenclature

## ➤ Notations

Araldite® : dénomination commerciale de résines époxy fabriquées par la société CIBA-GEIGY®

$b_i^j$  : coefficient du paramètre  $i$

$b_0^j$  : constante du modèle

C : carbone

$e_i$  : écarts entre les valeurs mesurées et les données réconciliées

H : hydrogène

$M_C, M_H, M_O$  et  $M_N$  : masses atomiques des éléments C, H, O et N (g/mol)

N : azote

O : oxygène

$p_i$  : valeur du paramètre  $i$

$R^j$  : réponse  $j$

test  $F$  : test statistique de Fisher

test  $t$  : test statistique de Student

$\alpha$  : coefficient stœchiométrique d'un produit de pyrolyse

$\varepsilon^j$  : résidu qui représente la différence entre les valeurs calculée et mesurée de la réponse  $j$

$\eta_H$  : taux d'hydrogène résiduel

$\%M_T, \%M_{Ch}, \%M_G$  et  $\%M_W$  : pourcentages massiques des goudron, résidu solide, gaz permanent et eau par rapport à la masse initiale de résine époxy

$\sigma_i$  : écart-type associé aux mesures d'une variable  $y_i$

$\%M_{NR}$  : pourcentage massique de la matière non récupérée (NR) lors des essais en four pilote

$\%M_{TW+NR}$  : pourcentage massique des goudrons (T) plus la masse non récupérée (NR)

$m$  : nombre de mesures à réconcilier

$n_i$  : nombre de mesures de la  $i^{\text{ème}}$  variable

$p_1$  et  $p_4$  : valeurs normalisées par la moyenne de la vitesse de chauffe et du temps de palier (adimensionnel)

$\hat{R}^{\%M_{Ch}}$  et  $\hat{R}^{\eta_H}$  : réponses à estimer du taux de résidu et du taux d'hydrogène résiduel

$\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}, \bar{w}$  : valeurs moyennes des nombres d'atomes de C, H, O, et N dans un composé

$y_i$  : valeur brute d'une mesure  $i$

$\hat{y}_i$  : estimation d'une mesure  $i$  qui satisfait les équations de contraintes

$\bar{y}_i$  : valeur moyenne de toutes les mesures de la grandeur  $y_i$



## ➤ Indices et exposants

$C_xH_yO_zN_w$  : modèle des molécules pour la résine et les sous-produits de pyrolyse de la résine,  
x, y, z, w représentent les nombres d'atomes dans les pseudo-molécules

f : temps final

i : indice de la variable

j : indice de la mesure

0 : temps initial

ER : résine époxyde (Epoxy Resin en anglais)

Ch : résidu solide (Char en anglais)

T : goudrons (Tar en anglais)

W : eau (Water en anglais)

G : gaz permanent (Gas en anglais)

NR : masse non récupérée (Not Recovered en anglais)

TW : goudrons et eau récupérés (Tar and Water en anglais)

TWG : somme des goudrons et de l'eau récupérés et des gaz permanents

TW+NR : goudrons et eau récupérés + masse non récupérée

## ➤ Abréviations

ATG : Analyse Thermo Gravimétrique

DGEBA : DiGlycidyl Ether de Bisphenol A

DMBD : Diethyl-Methyl-Benzene-Diamine

RD : Réconciliation de Données

TETA : TriEthylène TétrAmine, amine aliphatique utilisée comme durcisseur dans le système  
époxy Epofix™

μGC : Micro Gas Chromatography (Micro Chromatographie en phase Gazeuse)

## 3 Etude expérimentale et bilan matière de la pyrolyse de résine époxy

### 3.1 Introduction

Dans le cadre du développement d'un procédé thermique de traitement d'échantillons de combustible nucléaire irradié enrobés par un polymère époxy, les travaux de thèse cherchent à apporter une meilleure compréhension des phénomènes physico-chimiques qui ont lieu pendant la pyrolyse de résine époxy DGEBA-TETA. Ce chapitre synthétise les études expérimentales réalisées en thermo-balance et en four pilote et évalue l'influence de la température sur le résidu solide. Une stratégie de gestion des données est développée en utilisant la méthode de réconciliation pour réduire les erreurs de mesures et établir un bilan matière plus juste de la pyrolyse de la résine sur la base d'une représentation globale des sous-produits, soit les gaz permanents, les goudrons, l'eau et le résidu solide. Une analyse de sensibilité par rapport aux autres paramètres opératoires est ensuite réalisée afin de dégager les paramètres principaux gouvernant le taux d'hydrogène dans le résidu en fin de pyrolyse.

Rappelons que la résine étudiée comporte uniquement les éléments chimiques C, H, O, N si on néglige la faible présence de chlore et de fer (résidus de la synthèse de la résine DGEBA-TETA). La réaction étudiée est une pyrolyse sous argon. Il n'y a donc pas d'apport d'oxygène et le bilan de cette décomposition thermique est représenté par la réaction chimique globale suivante (cf. Chapitre 2) :

Résine époxy  $\rightarrow$  Goudrons + Résidu + Gaz permanents + Vapeur d'eau

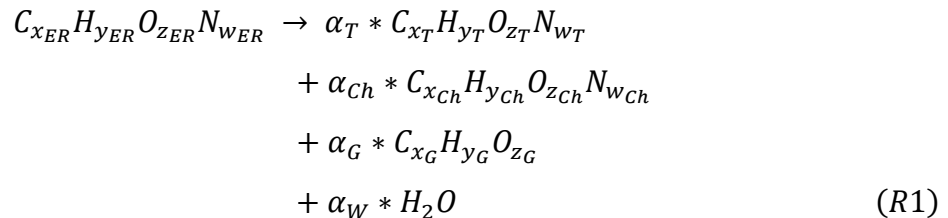
ou, en version anglaise, sur laquelle repose les abréviations utilisées :

Epoxy Resin (ER)  $\rightarrow$  Tar (T) + Char (Ch) + Permanent Gas (G) + Water (W)

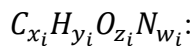
Dans cette étude, la Résine Epoxy (ER) et les produits complexes de la pyrolyse, Goudrons (T), Résidu (Ch) et Gaz permanents (G) sont caractérisés par des molécules « modèles » de formule chimique  $C_xH_yO_zN_w$ .

Les quatre éléments principaux (C-H-O-N) de ER, T et Ch ont été quantifiés par des analyses élémentaires. Par contre, pour les essais présentés dans ce chapitre, les gaz permanents (G) sont analysés par  $\mu$ GC (modèle R3000, SRA Instruments, France). Pour rappel (cf. les paragraphes 2.2.3.2 du Chapitre 2), seuls les gaz suivants peuvent être analysés par cet équipement :  $H_2$ , CO,  $CO_2$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_2$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_2H_6$  et  $C_3H_8$ . Les gaz contenant de l'azote, tels que  $NH_3$  et  $NO_x$ , ne pouvaient pas être mesurés avec cet équipement. La formule moléculaire

$C_xH_yO_z$  pour le gaz permanent global est donc basée sur les fractions volumiques des gaz analysés, qui correspondent également à des fractions molaires sous l'hypothèse d'un mélange de gaz parfait. Par la suite, sous l'appellation goudrons seront donc inclus tous les composés azotés dégagés au cours de la pyrolyse. La réaction globale de pyrolyse est alors décrite par l'équation chimique suivante :



avec, pour chaque réactif ou produit de la réaction représenté par la formule chimique



- $x_i$  : nombre d'atomes de carbone dans le composé  $i$
- $y_i$  : nombre d'atomes d'hydrogène dans le composé
- $z_i$  : nombre d'atomes d'oxygène dans le composé  $i$
- $w_i$  : nombre d'atomes d'azote dans le composé  $i$
- $\alpha_i$  : coefficient stœchiométrique du produit de pyrolyse  $i$

Les composés  $i$  sont représentés par les indices suivants :

- $ER$  : Epoxy Resin (Résine époxy)
- $T$  : Tar (Goudrons)
- $Ch$  : Char (Résidu solide)
- $G$  : permanent Gas (Gaz permanents)
- $W$  : Water (Eau)

Dans ce chapitre, le premier objectif est d'établir un bilan matière rigoureux de la pyrolyse, c'est-à-dire déterminer tous les coefficients de la réaction chimique globale  $RI$  en tirant parti de la nouvelle configuration du four pilote permettant la quantification de la grande majorité des produits de pyrolyse. A cette fin, et comme présenté dans le paragraphe 2.3.1 du chapitre 2, une méthode de réconciliation de données est utilisée. Cette méthode vise d'une part à corriger les valeurs mesurées (masses et compositions CHON) en fonction de leur incertitude, afin de les rendre cohérentes avec les bilans et améliorer leurs intervalles de confiance, et d'autre part à estimer certaines grandeurs physiques non accessibles, telles que pour notre application la quantité d'eau et les coefficients stœchiométriques de la réaction  $RI$ . Le deuxième objectif de ce chapitre est d'étudier l'influence des paramètres du procédé : dans un premier temps la température de pyrolyse, puis, pour une température de 450 °C, la vitesse de chauffe,

la masse de résine, le débit d'argon et le temps de palier. Nous porterons notre attention sur les produits de pyrolyse et plus particulièrement sur le taux de résidu et sa composition. En effet, la teneur en hydrogène restant dans le résidu est a priori l'indicateur le plus important du procédé de « désaralditage ».

Afin de réaliser ces deux objectifs du chapitre, on présente d'abord la détermination de la température de pyrolyse qui est un facteur primaire de la pyrolyse mais moins flexible à modifier selon la demande industrielle du projet. Après avoir fixé la température de pyrolyse, sous laquelle doit être réalisée une étude paramétrique par plan d'expérience, une grille d'essais est présentée avec la définition des réponses à optimiser. Ensuite, pour mettre en œuvre la méthode de réconciliation de données, la procédure d'implémentation est montrée et appliquée à chaque série d'essais. Les résultats de la réconciliation sont discutés et comparés aux valeurs mesurées. L'étude paramétrique est donc effectuée sur la base des valeurs mesurées et des valeurs réconciliées.

## 3.2 Température de pyrolyse dans le four pilote

Les quantités et compositions des produits de pyrolyse d'un polymère dépendent de manière significative des conditions opératoires du procédé. Parmi ces paramètres, la température de pyrolyse constitue le facteur prédominant car la pyrolyse, comme toute décomposition thermique, est fortement pilotée par la température et le transfert de chaleur subi par le matériau. Il est donc impératif de bien maîtriser cette température lors du traitement thermique.

Dans les travaux de cette thèse, tous les essais de pyrolyse sur le four pilote et en thermo-balance, ont été réalisés avec un même traitement thermique qui consiste en trois étapes : une rampe allant de la température ambiante à la température de pyrolyse finale programmée avec différentes vitesses de chauffe, le maintien de la température maximale pendant un temps de palier, puis un refroidissement jusqu'à la température ambiante. La température de pyrolyse discutée dans ce paragraphe correspond à la température maintenue durant le palier.

Pour les essais en thermo-balance, la température de pyrolyse est bien maîtrisée du fait de la faible quantité de résine. La température mesurée correspond à la température de l'échantillon de la résine. Cependant, dans le four pilote, la température de pyrolyse est difficile à déterminer à cause de l'effet important des transferts. Dans cette partie, on présente les essais spécifiquement effectués pour déterminer la température de pyrolyse de la résine dans le four pilote.

### 3.2.1 Mesures de la température de pyrolyse

Comme présenté dans la Figure 2-3 du chapitre 2, on dispose d'un thermocouple inséré au bout d'un doigt-de-gant pour mesurer la température du gaz au-dessus de la nacelle où se place l'échantillon de résine. Un essai sans résine (vitesse de chauffe de 6,5 °C/min, débit d'argon de 6,5 L/min) a d'abord été réalisé pour déterminer la température à programmer pour atteindre une température du gaz au-dessus de la nacelle égale à 450 °C. Durant cet essai, deux thermocouples de type K sont positionnés dans le four pour relever :

- la température programmée du four (mesurée côté résistances sur la paroi extérieure du four) ;
- la température de la chambre de pyrolyse (thermocouple dans le doigt-de-gant au-dessus de la nacelle de traitement).

La Figure 3-1 montre les profils de température au niveau des résistances du four et au-dessus de la nacelle. Au niveau du palier, il existe globalement un écart de 70 °C entre les deux positions, soit une différence entre la température de la paroi extérieure du four (programmée pour les essais) et la température du gaz au-dessus de la nacelle d'échantillon. Cet écart est dû à la résistance au transfert dans le four. Pour obtenir une température de 450 °C du gaz au-dessus de la nacelle, la température de programmation du four doit donc être de 520 °C.

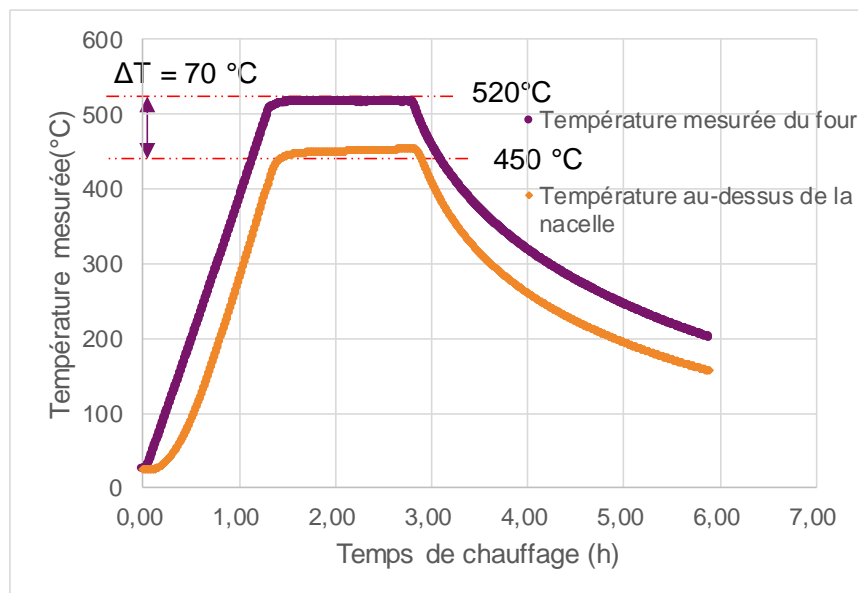


Figure 3-1 : Suivi de températures au cours de l'essai thermique sans résine

Suite à ce premier essai, deux essais thermiques complémentaires (vitesse de chauffe de 1 ou 15 °C/min jusqu'à 450 °C, débit d'argon de 6,5 L/min) avec de multiples positions de mesure de température (cf. Figure 3-2) ont été réalisés afin d'étudier les profils axial et radial dans le four au voisinage et sur la nacelle. Trois thermocouples dans un doigt-de-gant positionné

### 3.2 Température de pyrolyse dans le four pilote

au-dessus de l'échantillon de résine à une distance de 4,5 cm (soit à 3 cm de l'axe du four, cf. Figure 2-11) ont été utilisés pour enregistrer trois températures dans le gaz aux positions axiales correspondant respectivement, par rapport au sens d'écoulement du gaz, à l'entrée (37 cm), au milieu (41 cm) et à la sortie (45 cm) de la nacelle. Par ailleurs, cinq thermocouples sont positionnés sur la grille métallique de la nacelle où la résine est placée.

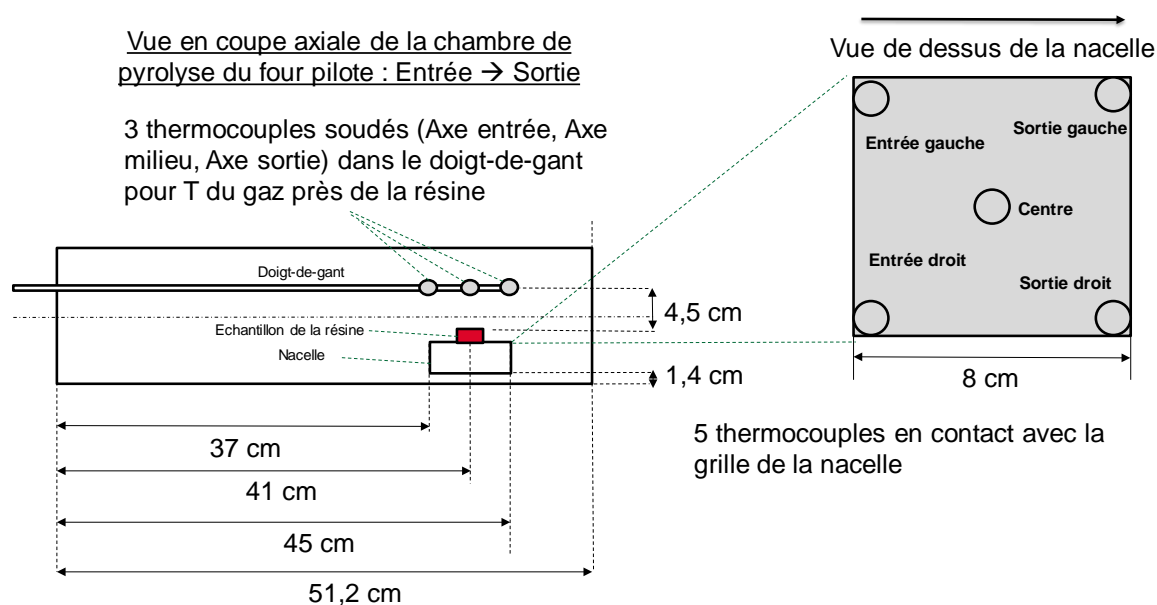


Figure 3-2 : Positions des thermocouples pour les essais thermiques du four pilote

Les deux figures Figure 3-3 et Figure 3-4 montrent 7 profils de températures enregistrés pour les deux essais thermiques, correspondant respectivement à des vitesses de chauffe de 15 °C/min et 1 °C/min. Il convient de noter que les données du thermocouple positionné sur la nacelle et dénommé 'Entrée gauche' sur la Figure 3-2 n'ont pas été reportés sur les figures 3-3 et 3-4 à cause de sa défaillance lors des essais.

L'examen des figures Figure 3-3 et Figure 3-4 montre qu'aux deux différentes vitesses de chauffe les profils de température ont la même allure. Pour les deux figures, nous notons que durant la phase de montée en température, les températures du gaz sont supérieures à celles au contact de la nacelle du fait de l'inertie thermique et du mauvais transfert entre la nacelle et la paroi du four. On constate que la température de la nacelle est relativement homogène. Les températures au point central et aux sorties côtés gauche et droit sont égales, une fois le palier à 450 °C atteint. Pour faciliter la représentation, comme illustré dans les deux figures, les valeurs de températures à comparer ont été prises en palier respectivement à 80 min et à 550 min de pyrolyse. La température de l'entrée côté droit est légèrement plus froide, d'environ 12 °C (cf. Figure 3-3). Par contre, on note un gradient axial relativement élevé dans le gaz, environ 60 °C sur la longueur de la nacelle : au niveau du palier, pour une vitesse de chauffe de

15 °C/min, les températures des points entrée, milieu et sortie sont respectivement égales à : 386, 426 et 452 °C; pour une vitesse de chauffe de 1 °C/min, les températures des points entrée, milieu et sortie sont respectivement égales à : 396, 434 et 457 °C. Ces résultats confirment que la vitesse de chauffe n'a d'incidence que durant la phase transitoire de montée en température. Une fois le palier atteint, les profils radiaux et axiaux sont identiques. Ces résultats montrent la bonne répétabilité des mesures de température. Les positions plus proches du fond de la chambre de pyrolyse ont des températures plus élevées que les positions à l'entrée du fait de l'écoulement du gaz alimenté à la température ambiante et du chauffage par la deuxième chambre programmée à la même température que la chambre de pyrolyse. Au palier de température, il est intéressant de noter que les températures de la nacelle au centre et en sortie sont très proches de la température du gaz en sortie. Cela signifie l'absence de gradient radial en position « sortie ».

En conclusion de ces essais complémentaires, on considérera par la suite que la température de traitement d'échantillon correspond à la valeur mesurée par le thermocouple positionné dans le doigt de gant au-dessus de la nacelle. En effet, à cette cote, il n'y a plus de gradient radial et la température du gaz est égale à celle de la nacelle.

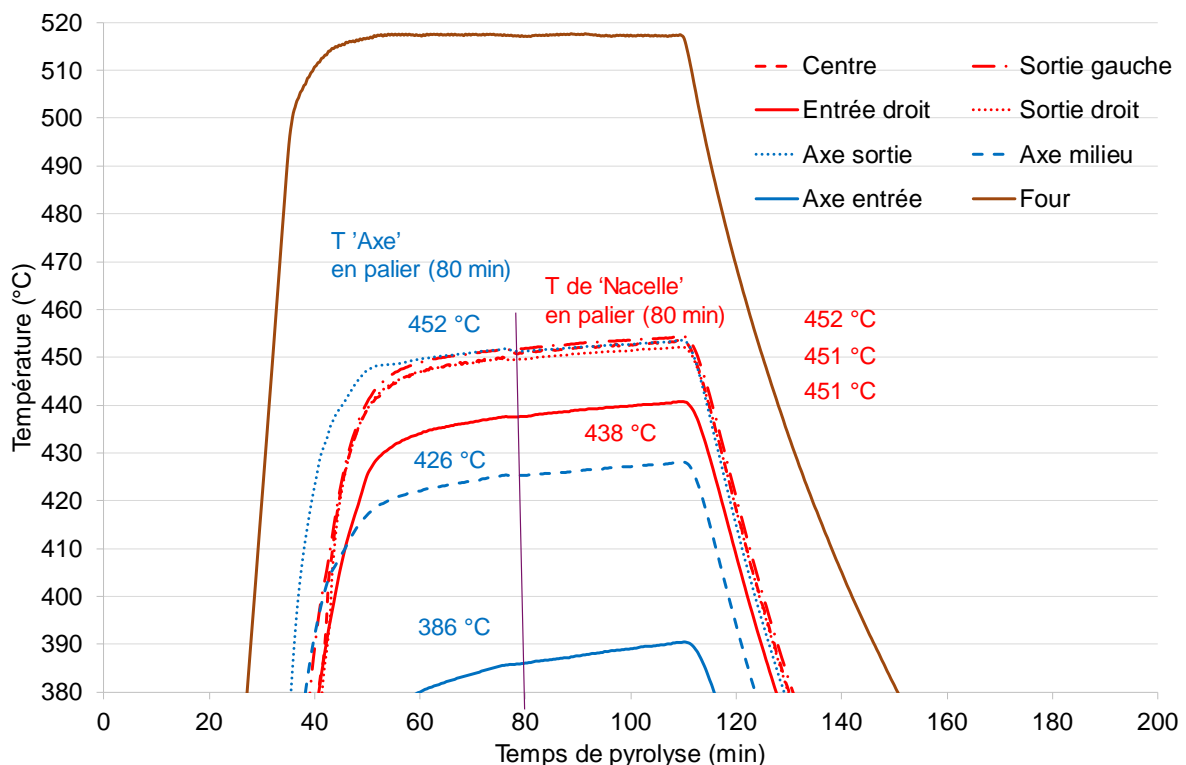


Figure 3-3 : Suivi des températures pour un essai thermique avec la résine (vitesse de chauffe de 15 °C/min jusqu'à 450 °C, débit d'argon de 6,5 L/min)





### 3.2.2 Influence de température sur le résidu solide

Après avoir vérifiée la mesure de température de pyrolyse dans le four pilote, on peut synthétiser et comparer les valeurs des taux de résidu obtenus à partir des essais à l'échelle pilote avec celles en thermo-balance à différentes températures de pyrolyse. Les résultats de ces deux types d'essais sont présentés sur la Figure 3-5. Hormis les essais réalisés à 450 °C issus d'un plan d'expérience, les résultats des essais effectués à la même température de pyrolyse sont représentés par leurs valeurs moyennes. Le taux de résidu ( $\%M_{Ch}$ ) et le taux d'hydrogène résiduel ( $\eta_H$ ) calculé par l'Eq. (3-1) sont les deux indicateurs qui ont été choisis pour caractériser l'effet de la température sur le résidu solide.

$$\eta_H = \frac{\alpha_{Ch} \times y_{Ch}}{y_{ER}} \quad (3 - 1)$$

où  $\alpha_{Ch}$  représente le coefficient stoechiométrique du résidu dans la réaction  $RI$ ,  $y_{Ch}$  et  $y_{ER}$  les nombres d'atome d'hydrogène dans la molécule « modèle » du résidu et de la résine initiale déterminés par analyse élémentaire.

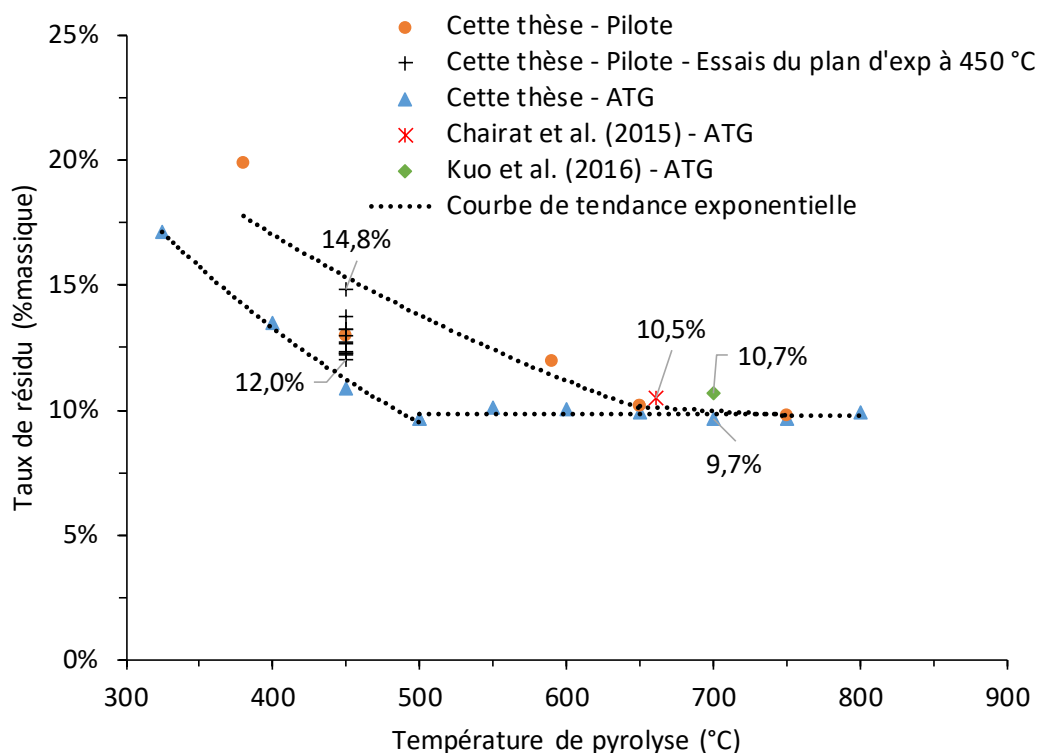


Figure 3-5 : Influence de la température de pyrolyse sur le taux de résidu - Comparaison des données brutes des essais pilote et d'ATG de ces travaux, avec les données d'ATG des travaux de Chairat et al. (2015) et Kuo et al. (2016)

La tendance globale, valable tant pour les expériences en ATG que pour les essais en four pilote, est que le taux de résidu diminue dans l'intervalle de température 300 °C - 500 °C. Selon l'étude cinétique réalisée par Chairat et al. (2015) sur la résine DGEBA-TETA à 660 °C,

la majorité de la perte de masse de résine se produit dans cette même plage de température ; en dessous de 500 °C, la pyrolyse de la résine époxy n'est que partielle. Ces résultats sont cohérents avec les travaux d'Angin (2013) qui montrent qu'une augmentation de la température de pyrolyse de 300 à 500 °C entraîne une plus grande décomposition primaire du biochar. De plus, le taux de résidu peut également être réduit par la décomposition secondaire du résidu solide.

Au-dessus de 500 °C pour l'ATG et de 650 °C pour les essais en four pilote, l'influence de la température sur le taux de résidu est moindre : un taux de résidu d'environ 10% massique a été obtenu pour les deux types d'essais. Pour la pyrolyse de DGEBA-TETA à 660 °C avec une vitesse de chauffe de 3 °C/min et un temps de palier de 2 h en thermo-balance, Chairat et al. (2015) ont obtenu un taux de résidu final de 10,5%. Sur la pyrolyse de la résine époxy DGEBA-DMBD<sup>16</sup> à 700 °C, les mesures effectuées par Kuo et al. (2016) montrent un résultat similaire de 10,6% massique.

La Figure 3-5 illustre clairement la différence des vitesses de pyrolyse entre le pilote et l'ATG. Jusqu'à 650 °C, les taux de résidu en ATG sont systématiquement inférieurs à ceux obtenus en four pilote. Ce fait peut être attribué à un transfert de chaleur beaucoup plus efficace dans les échantillons de plus petite taille (quelques microgrammes dans les essais en ATG par rapport à quelques grammes dans le four) et à un contrôle plus précis de la température dans la thermo-balance. Par ailleurs, pour les essais en four pilote, l'évacuation plus lente des goudrons entraîne des temps de séjour importants pour tous les produits de décomposition primaires dans la matrice de pyrolyse. Pour une pyrolyse à basse température, ce phénomène est susceptible de conduire à une repolymérisation et à des taux de résidu plus élevés (Ahuja et al., 1996).

La Figure 3-6 montre le taux d'hydrogène résiduel en fonction de la température pour les essais en ATG et en four pilote. De même que pour le taux de résidu, le taux d'hydrogène résiduel diminue avec la température et, en dessous de 650 °C, les essais en ATG produisent des résidus solides avec des teneurs en d'hydrogène inférieures aux résidus issus du four. Cependant, contrairement au taux de résidu, les taux d'hydrogène résiduel continuent à diminuer au-delà de 650 °C pour les deux types d'essai. La diminution est d'environ un ordre de grandeur entre 300 °C et 800 °C et le taux d'hydrogène résiduel atteint une valeur très faible (1% massique) à 800 °C. La masse correspondant à l'hydrogène dégagé du résidu solide au-dessus de 650 °C est si faible qu'elle n'est pas perceptible sur la perte de masse du résidu reportée sur la Figure 3-5.

---

<sup>16</sup> DMBD : Diethyl-Methyl-Benzene-Diamine

Nos résultats sont en accord avec les résultats antérieurs rapportés pour la pyrolyse des bois et des charbons (Della Rocca et al., 1997). Comme détaillé par Demirbas (2004), les pertes d'hydrogène correspondent à la scission de liaisons plus faibles au sein du résidu à des températures plus élevées. La réaction de déshydrogénation, dans laquelle l'hydrogène est extrait des noyaux aromatiques, pourrait également avoir lieu à une température supérieure à 600 °C (Bishop, Smith, 1970).

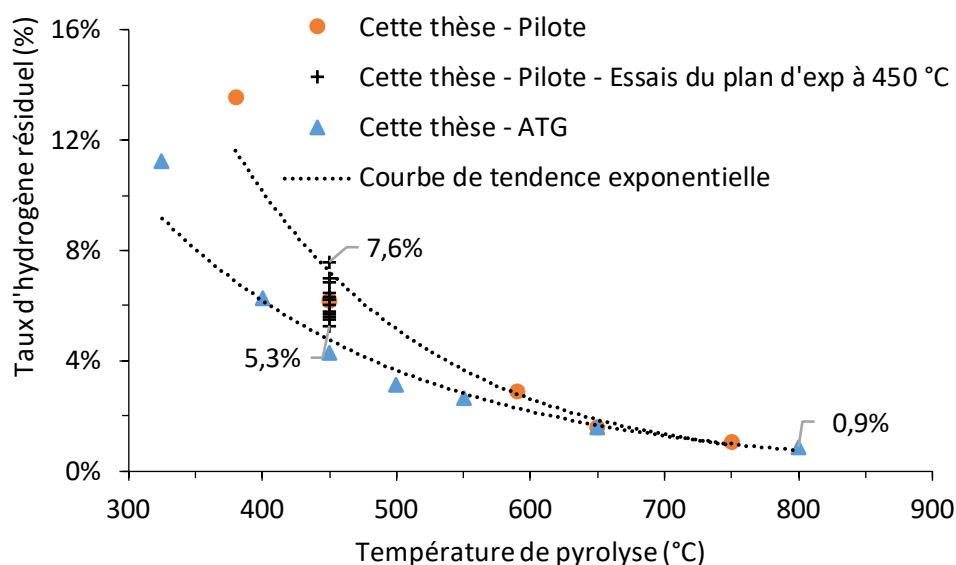


Figure 3-6 : Influence de la température de pyrolyse sur le taux d'hydrogène résiduel (données brutes des essais pilote et d'ATG de cette thèse)

La Figure 3-7 (a) montre le taux d'hydrogène résiduel ( $\eta_H$ ) en fonction du taux de résidu ( $\%M_{Ch}$ ) pour tous les essais réalisés dans ces travaux, y compris les résultats d'ATG pour la pyrolyse à basses températures (200 °C et 250 °C), pour lesquelles les valeurs de  $\eta_H$  et de  $\%M_{Ch}$  restent encore élevées. La corrélation linéaire indique une consommation globale d'hydrogène dans le résidu concomitante à la volatilisation de la résine. La comparaison entre la corrélation linéaire et la bissectrice ( $y=x$ ) montre que la libération d'hydrogène est légèrement supérieure à la perte de masse du résidu solide, et cette caractéristique s'amplifie au fur et à mesure de l'avancement de la pyrolyse.

La Figure 3-7 (b) se focalise sur les essais effectués à des températures supérieures à 300 °C. Elle montre qu'à elle seule la minimisation de la quantité de résidu est insuffisante pour expliquer la réduction du taux d'hydrogène résiduel et ceci malgré la corrélation générale entre  $\eta_H$  et  $\%M_{Ch}$ . Par exemple, on peut constater que, en fonction des conditions opératoires,  $\eta_H$  est compris entre 0,8 et 3% pour les valeurs minimales de  $\%M_{Ch}$  (environ 10% massique).

### 3.2 Température de pyrolyse dans le four pilote

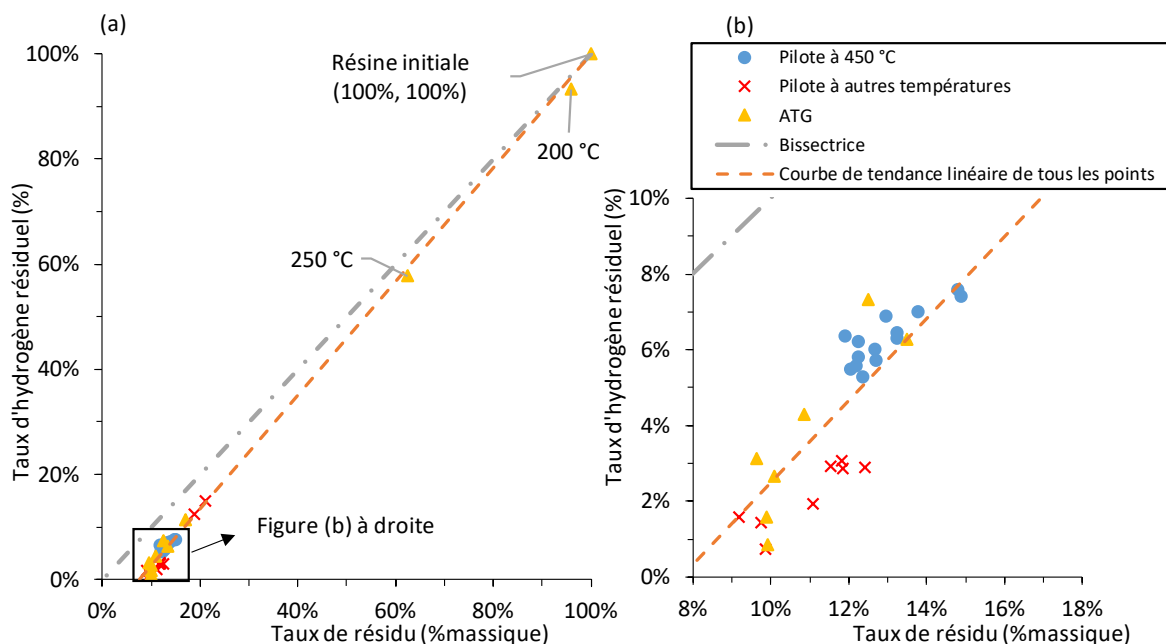


Figure 3-7 : Corrélation entre  $\eta_H$  et  $\%M_{CH}$  pour les essais en ATG et dans le four de pilote (a) : température entre 200 °C et 800 °C (b) : zoom sur les températures au-dessus de 300 °C

La dispersion des points à 450 °C sur les 3 figures, Figure 3-5, Figure 3-6 et Figure 3-7, résulte d'une série d'essais réalisés avec un plan d'expérience prenant en compte différents paramètres du procédé. Cette large dispersion confirme les effets notables d'autres paramètres que la température de pyrolyse. Par ailleurs, il convient de préciser que le choix de réaliser le plan d'expériences à la température de fonctionnement de 450 °C a été motivé par un juste compromis entre une réduction acceptable des taux de résidu à cette température et les contraintes techniques et de sécurité qui limitent la température de fonctionnement maximale du procédé.

### 3.3 Essais du plan d'expérience à 450 °C

Comme discuté dans la section précédente, la grande dispersion des valeurs des taux de résidu à 450 °C confirme l'influence notable de paramètres opératoires autres que la température sur le procédé de pyrolyse. Dans cette partie, le plan d'expériences utilisé pour évaluer l'influence des paramètres du procédé à 450 °C est présenté.

#### 3.3.1 La grille d'essais

La grille d'essais est construite à partir d'un plan factoriel fractionnaire à 2 niveaux pour l'étude de l'influence des 4 paramètres du procédé que l'on peut maîtriser : la vitesse de chauffe, le débit d'argon, le temps de palier et la masse de résine (cf. Tableau 3-1). Pour les 3 premiers facteurs qui sont des conditions opératoires, les niveaux bas (-1) et haut (+1) sont choisis en prenant en compte les limites techniques des appareils. Pour la masse de la résine, les trois masses d'échantillons (10 g, 20 g et 30 g) ont été fabriqués à partir d'un seul et même lot.

Dans le cas de la pyrolyse de biomasse, la taille initiale des particules est souvent considérée comme un paramètre important qui a un effet sur la quantité et la réactivité du résidu solide (Demirbas, 2004, Zanzi et al., 1996). Cependant, contrairement à la biomasse, la résine solide subit, à sa température de transition vitreuse entre 110 et 125 °C, un changement d'état physique solide – vitreux. Elle ne conserve donc pas sa forme initiale pendant la pyrolyse. Par conséquent, la masse totale de résine à traiter est un paramètre plus pertinent que d'autres variables liées à la géométrie du matériau initial (par exemple les dimensions des pastilles, la distribution de la taille des particules, etc.).

Tableau 3-1 : Les paramètres du procédé de pyrolyse de résine époxy étudiés par le plan d'expériences et leurs niveaux

Paramètres du procédé	Niveau bas (-1)	Point central (0)	Niveau haut (+1)
Vitesse de chauffe (°C/min)	3	6,5	10
Débit de gaz (L/min)	3	6,5	10
Masse de résine (g)	10	20	30
Temps de palier (h)	0,5	1,25	2

En utilisant un plan factoriel fractionnaire, le nombre d'essais a été réduit de 16 ( $2^4$  pour un plan complet, hors points centraux) à 8 ( $2^{4-1}$  essais, hors point centraux). Le nombre d'essais passe à 11 du fait de l'ajout d'un point central répété 3 fois (cf. Tableau 3-2). Ces 3 essais

répétés « run 1 », « run 4 » et « run 11 » permettent d'avoir une estimation des incertitudes de mesures pour tous les essais réalisés à 450 °C.

Tableau 3-2 : La grille des essais de pyrolyse à 450 °C réalisés selon un plan factoriel ( $2^{4-1}$  : 4 facteurs à 2 niveaux) avec 3 points centraux répétés

	Vitesse de chauffe	Débit de gaz	Masse de résine	Temps de palier
Run 1	0	0	0	0
Run 2	+1	+1	-1	-1
Run 3	+1	+1	+1	+1
Run 4	0	0	0	0
Run 5	+1	-1	+1	-1
Run 6	-1	-1	-1	-1
Run 7	-1	+1	+1	-1
Run 8	-1	-1	+1	+1
Run 9	-1	+1	+1	+1
Run 10	+1	-1	-1	+1
Run 11	0	0	0	0

### 3.3.2 Modèle et objectifs pour le plan d'expérience

Un modèle additif a été utilisé pour décrire la relation entre les paramètres du procédé (facteurs) et les réponses à estimer. La forme générale du modèle est indiquée par l'Eq. (3-2). Un modèle polynomial du premier degré a été choisi afin de décrire la pyrolyse globale.

$$R^j = b_0^j + \sum b_i^j p_i + \varepsilon^j \quad (3-2)$$

avec  $R^j$  : réponse  $j$ ;  $b_i^j$  : coefficient du paramètre  $i$ ;  $b_0^j$  : constante du modèle;  $p_i$ : valeur du  $i^{\text{ème}}$  paramètre;  $\varepsilon^j$  : résidu qui représente la différence entre la valeur calculée et la valeur mesurée de la réponse  $j$ .

Le coefficient  $b_i^j$  du modèle représente l'impact du paramètre  $i$  sur la réponse  $j$ . Pour déterminer ces coefficients, une régression multilinéaire a été effectuée à l'aide de la méthode des moindres carrés. Cette méthode minimise la somme des carrés des écarts entre les valeurs mesurées et les réponses estimées  $R^j$ . La validité globale du modèle linéaire a ensuite été vérifiée par le test  $F^{17}$  en ce qui concerne la variance expérimentale. En outre, l'importance de chaque paramètre a été évaluée individuellement par le test  $t^{18}$ .

<sup>17</sup> test  $F$  : test statistique de Fisher

<sup>18</sup> test  $t$  : test statistique de Student

Dans nos travaux, les réponses choisies  $R^j$  sont le taux de résidu  $\%M_{Ch}$  et le taux d'hydrogène résiduel  $\eta_H$ , calculé par l'Eq. (3-1). Dans le but de minimiser la teneur en hydrogène dans le résidu solide après la pyrolyse, ces deux indicateurs sont extrêmement importants pour évaluer les performances attendues du procédé.

### 3.4 Bilan matière de la pyrolyse – Réconciliation des données

#### 3.4.1 Implémentation de la réconciliation des données

Suite à la définition des essais à réaliser avec le plan d'expériences, on présente la mise au point de la réconciliation des données pour traiter les grandeurs mesurées. Avant tout, il est impératif de bien formaliser le problème à résoudre.

La réaction de pyrolyse de la résine est caractérisée par un ensemble de bilans massiques de deux types :

- bilans par élément chimique (C, H, O, N) ;
- bilans par produits de pyrolyse (goudrons, résidu, gaz incondensables et eau).

Pour les essais de pyrolyse de la résine, les grandeurs sont mesurées avec plus ou moins de précision, certaines étant mal connues telles que, par exemple, la quantité d'eau. En effet, le bilan sur la production d'eau est très difficile à établir car nous ne sommes jamais certains du piégeage total de la quantité produite compte tenu des systèmes de piégeage mis en œuvre (cf. Figure 2-5). De plus, les bilans matière globaux établis à partir des valeurs mesurées ne bouclent pas du fait principalement des dépôts de goudrons sur les parois du four et dans les tuyauteries. Il en résulte que, bien que tous les termes intervenant dans le bilan carbone soient accessibles par les mesures, celui-ci ne boucle pas avec 15% en masse de produits non piégés pour la pyrolyse à 450 °C. Quant aux bilans hydrogène et oxygène, l'absence de mesure sur la quantité d'eau ne permet pas de les satisfaire. Ces difficultés nous ont conduits à mettre en œuvre une méthode de réconciliation de données. L'objectif est d'obtenir une image cohérente et fiable du procédé de pyrolyse de la résine permettant d'évaluer ses performances et d'analyser sa sensibilité aux conditions opératoires. A cette fin, un traitement statistique des grandeurs mesurées est réalisé tout en exploitant la redondance créée par les relations de bilans matière qui existent entre les mesures et la connaissance de leur précision.

Le modèle de la pyrolyse de la résine utilisé pour la réconciliation de données correspond à l'ensemble des équations de bilan matière sur les éléments C, H, O, N d'une part et aux bilans massiques par composé modèle d'autre part. Les contraintes à satisfaire sont les suivantes :

- 4 équations de bilan matière sur les éléments C, H, O, N :

- Bilan sur C

$$x_{ER} - (\alpha_T x_T + \alpha_{Ch} x_{Ch} + \alpha_G x_G) = 0 \quad (3 - 3)$$

- Bilan sur H

$$y_{ER} - (\alpha_T y_T + \alpha_{Ch} y_{Ch} + \alpha_G y_G + 2\alpha_W) = 0 \quad (3 - 4)$$

- Bilan sur O

$$z_{ER} - (\alpha_T z_T + \alpha_{Ch} z_{Ch} + \alpha_G z_G + \alpha_W) = 0 \quad (3 - 5)$$

- Bilan sur N

$$w_{ER} - (\alpha_T w_T + \alpha_{Ch} w_{Ch}) = 0 \quad (3 - 6)$$

- 4 équations de bilan sur les pourcentages massiques des produits de pyrolyse :

- Pourcentage massique des Goudrons

$$\%M_T - \frac{\alpha_T (x_T M_C + y_T M_H + z_T M_O + w_T M_N)}{x_{ER} M_C + y_{ER} M_H + z_{ER} M_O + w_{ER} M_N} = 0 \quad (3 - 7)$$

- Pourcentage massique de l'Eau

$$\%M_W - \frac{\alpha_W (2M_H + M_O)}{x_{ER} M_C + y_{ER} M_H + z_{ER} M_O + w_{ER} M_N} = 0 \quad (3 - 8)$$

- Pourcentage massique du Résidu

$$\%M_{Ch} - \frac{\alpha_{Ch} (x_{Ch} M_C + y_{Ch} M_H + z_{Ch} M_O + w_{Ch} M_N)}{x_{ER} M_C + y_{ER} M_H + z_{ER} M_O + w_{ER} M_N} = 0 \quad (3 - 9)$$

- Pourcentage massique des Gaz incondensables

$$\%M_G - \frac{\alpha_G (x_G M_C + y_G M_H + z_G M_O)}{x_{ER} M_C + y_{ER} M_H + z_{ER} M_O + w_{ER} M_N} = 0 \quad (3 - 10)$$

où  $M_C$ ,  $M_H$ ,  $M_O$  et  $M_N$  (g/mol) représentent respectivement les masses atomiques des éléments C, H, O et N;  $\%M_T$ ,  $\%M_{Ch}$ ,  $\%M_G$  et  $\%M_W$  sont les fractions massiques des produits de pyrolyse: goudron (T), résidu solide (Ch), gaz permanent (G) et eau (W) par rapport à la masse initiale de résine époxy.

Une relation supplémentaire est ajoutée pour représenter le mélange goudron-eau car l'eau est piégée avec les goudrons et, par conséquent, il n'est pas possible de faire la distinction



entre l'eau et les goudrons dans les mesures des masses.  $\%M_{TW}$  représente ainsi la fraction massique du mélange piégé goudron-eau.

$$\%M_{TW} - \%M_T - \%M_W = 0 \quad (3 - 11)$$

Les variables qui interviennent dans les équations du bilan ci-dessus peuvent être classées en 3 familles :

- Les nombres d'atomes des formules chimiques  $C_xH_yO_zN_w$  des molécules « modèles » caractérisant la résine ( $x_{ER}, y_{ER}, z_{ER}, w_{ER}$ ), les goudrons ( $x_T, y_T, z_T, w_T$ ), le résidu carboné ( $x_{Ch}, y_{Ch}, z_{Ch}, w_{Ch}$ ) et les gaz permanents ( $x_G, y_G, z_G$ ). Ces formules sont définies sur la base des analyses élémentaires pour la résine, les goudrons et le résidu et des analyses par  $\mu$ GC pour les gaz. Les valeurs mesurées brutes des  $x_i, y_i, z_i$  et  $w_i$  sont prises égales aux valeurs moyennes des pourcentages molaires de C, H, O et N des analyses élémentaires.

Pour le développement et la mise au point de la méthode de réconciliation de données, nous nous sommes appuyés sur les premiers essais réalisés à 450 °C, en considérant l'ensemble des mesures pour le calcul des valeurs moyennes et des écarts-types. Ces valeurs sont données dans le Tableau 3-3. Ces valeurs moyennes et ces écarts-types sont calculés à partir des 11 essais en ne tenant pas compte des différences dans les conditions opératoires. Il est à noter que nous serons amenés par la suite à traiter séparément les différents jeux de données, chaque jeu étant constitué des données acquises sur des essais réalisés avec les mêmes conditions opératoires (température, vitesse de chauffe, durée du palier...).

Tableau 3-3 : Valeurs moyennes et écarts-types des nombres d'atomes des molécules « modèle »  $C_xH_yO_zN_w$  pour la pyrolyse de la résine époxy

Nombres d'atomes	C		H		O		N	
	$\bar{x}$	$\sigma$	$\bar{y}$	$\sigma$	$\bar{z}$	$\sigma$	$\bar{w}$	$\sigma$
<b>ER</b>	38,1	0,1	53,6	0,9	6,6	0,1	1,7	0,1
<b>T</b>	38,9	2,8	54,2	5,5	5,3	0,3	1,6	0,2
<b>Ch</b>	57,4	1,5	35,3	4,0	3,4	0,3	4,0	0,3
<b>G</b>	1,0	0,5	2,2	1,1	0,8	0,4	0,0	-

- Les pourcentages massiques des produits de pyrolyse sont calculés suivant la formule :

$$\%M_i = \frac{\text{Masses mesurées des produits } i}{\text{Masse initiale de la résine}} \text{ pour } i = T, Ch, G \text{ et } W \quad (3 - 12)$$

Les valeurs moyennes calculées sur les 11 essais sont présentées dans le Tableau 3-4. Comme déjà mentionné, la masse des goudrons est cumulée avec celle de l'eau car l'eau ne peut être séparée des goudrons avec les filtres utilisés. Le pourcentage massique associé est noté  $\%M_{TW}$ . Par ailleurs, sur la base du bilan massique total, la valeur moyenne de la masse non récupérée pour chaque essai a été estimée à environ 10% de la résine initiale. Cette masse non récupérée résulte du fait que, durant les essais, les encrassements des dispositifs de filtration par les goudrons sont inévitables. En outre, une partie de l'eau n'est pas condensée dans les filtres et sort avec les gaz permanents. Cette eau est détectée par le  $\mu$ -GC mais non quantifiable par cette technique. Les mesures d'hygrométrie par détermination de la température de point de rosée (miroir refroidi) sont perturbées par la présence des goudrons qui se condensent aussi. En conséquence, la masse non récupérée est « reportée » sur la masse des goudrons et d'eau ( $\%M_{TW}$ ) pour l'ensemble des goudrons (T) et de l'eau (W). Ces nouvelles valeurs sont dénommées %M corrigées et sont fournies dans le Tableau 3-4. La masse du résidu  $\%M_{Ch}$  est mesurée en pesant la nacelle porte échantillon avant et après la pyrolyse. La masse des gaz permanents  $\%M_G$  n'est pas directement mesurée et déterminée par l'intégration des mesures de  $\mu$ GC. Le calcul détaillé est présenté en ANNEXE VII.

Tableau 3-4 : Valeurs mesurées brutes et corrigées des masses des produits de pyrolyse de la résine époxy (le %M des goudrons est cumulé avec celui de l'eau)

Produits	%M initiales		%M corrigées		Nombre de mesures
	Moyenne	Ecart-type	Moyenne	Ecart-type	
$\%M_{TW}$	70,8	5,2	80,8	8,9	50
$\%M_{Ch}$	12,8	0,8	12,8	0,8	27
$\%M_G$	6,3	5,0	6,3	5,0	4
$\%M_{NR}$	10,1	7,3	-	-	-
<b>Total (%)</b>	89,9	-	100	-	-

- Les coefficients stœchiométriques de la réaction globale (RI) :  $\alpha_T, \alpha_{Ch}, \alpha_G, \alpha_W$ . Contrairement aux variables précédentes, ces quatre coefficients ne sont pas déterminés directement à partir de mesures. Deux d'entre eux,  $\alpha_{Ch}, \alpha_G$ , sont directement calculables à partir des pourcentages massiques de résidu et des gaz et des équations (Eq. (3-9) et Eq. (3-10)). Cependant, du fait de l'absence de mesures précises des quantités de goudrons et d'eau, les coefficients  $\alpha_T$  et  $\alpha_W$  ne sont pas directement calculables et seront estimés par résolution du problème de réconciliation des données.

Le nombre total de variables est ainsi égal à 24 :

- 18 grandeurs mesurées :

- $x_i, y_i, z_i$ , pour  $i = ER, T, Ch$  et  $G$
- $w_i$ , pour  $i = ER, T, Ch$
- $\%M_i$  pour  $i = TW, Ch$  et  $G$
- 6 grandeurs non mesurées et calculables :
  - $\alpha_i$ , pour  $i = T, Ch, G$  et  $W$
  - $\%M_i$  pour  $i = T$  et  $W$

et le nombre d'équations reliant ces variables est seulement de 9 : les équations Eq. (3-3) à Eq. (3-11)

A chaque grandeur mesurée est associé un écart-type représentatif de la précision de la mesure, soit :

$$\sigma_{x_i}, \sigma_{y_i}, \sigma_{z_i}, \sigma_{w_i}, \sigma_{\%M_{TW}}, \sigma_{\%M_R}, \sigma_{\%M_G} \quad (i = ER, T, Ch, G) \quad (3-13)$$

Chaque  $\sigma_i$  est calculé par l'équation ci-dessous, où  $\bar{y}_i$  est la moyenne des valeurs mesurées de l'échantillon  $i$  et  $n_i$  est la taille de l'échantillon.

$$\sigma_i = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^{n_i} (y_i^j - \bar{y}_i)^2}{(n_i - 1)}} \quad (3-14)$$

Comme présenté dans le chapitre 2.3.1, la réconciliation des données consiste à résoudre un problème d'optimisation d'une fonction objectif avec la contrainte de satisfaire le modèle du procédé, à savoir les équations de bilan dans notre cas. La fonction objectif  $J$  de ce problème d'optimisation est la somme de  $m$  critères quadratiques, chacun d'eux étant égal à la somme des carrés des écarts pondérés entre les valeurs mesurées et les valeurs réconciliées. Pour simplifier les calculs, on utilise la moyenne des valeurs mesurées  $\bar{y}_i$  pour représenter les variables  $y_i^j$ .

$$J = \min \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^{n_i} \frac{(y_i^j - \hat{y}_i^j)^2}{\sigma_i^2} \Leftrightarrow \min \sum_{i=1}^m \frac{(\bar{y}_i - \hat{y}_i)^2}{\sigma_i^2} \quad (3-15)$$

Au niveau du critère, chaque écart entre la valeur mesurée d'une grandeur et sa valeur estimée est pondérée par l'inverse de sa variance. On donne ainsi d'autant moins de poids à une mesure qu'elle est plus bruitée. A une valeur supposée exacte correspond une variance nulle. Dans ce cas, la variable n'est plus considérée comme une variable d'optimisation et l'écart associé est supprimé du critère, l'estimée étant égale à la valeur mesurée.

Nous serons amenés par la suite à résoudre différents problèmes de réconciliation de données avec différents nombres de termes au niveau du critère. Ainsi, pour comparer les valeurs des critères d'un problème à l'autre, le critère  $J_I$  utilisé sera :

$$J_1 = \frac{1}{m}J \quad (3 - 16)$$

### 3.4.2 Premiers résultats de réconciliation

Compte tenu du grand nombre de variables (24) et du faible nombre de relations entre ces variables (9), la méthode de réconciliation de données n'est pas appliquée d'emblée pour résoudre globalement le problème. La stratégie adoptée consiste à résoudre séquentiellement différents sous-problèmes, du plus simple au plus compliqué, chaque sous-problème correspondant à un ensemble d'hypothèses ayant pour objectif de réduire le nombre de variables à estimer et d'évaluer l'impact des différents ensembles de mesures sur les résultats.

Pour chaque sous-problème, la mise en œuvre de la méthode de réconciliation de données se décompose en 4 étapes :

- choix des variables à estimer en gardant les autres variables constantes et égales aux valeurs moyennes des mesures,
- construction de la fonction objectif,
- initialisation des variables du problème d'optimisation,
- configuration de l'optimiseur et lancement du calcul.

Il est à noter que dans tous les problèmes, une hypothèse est systématiquement émise : la masse initiale de la résine est supposée être mesurée avec une grande précision, du moins comparativement aux autres grandeurs mesurées notamment les masses des goudrons et des gaz. Cette valeur mesurée est ainsi supposée exacte.

#### 3.4.2.1 Sous-problème 1

Au niveau des sous-problèmes 1 et 2, la réconciliation de données est appliquée uniquement dans le but de mieux définir les quantités de goudrons et d'eau. En effet, l'analyse des valeurs reportées dans les Tableau 3-3 et Tableau 3-4 montre clairement que les nombres d'atomes C-H-O-N des goudrons ( $x_T, y_T, z_T, w_T$ ) et la masse cumulée des goudrons et de l'eau ( $\%M_{TW}$ ) sont les valeurs mesurées qui sont entachées des plus grandes incertitudes et qui nécessitent donc d'être ajustées en priorité. Rappelons par ailleurs qu'une partie non-négligeable des goudrons est non récupérée, ce qui augmente encore le degré d'incertitude sur ces valeurs. Ainsi, pour le sous-problème 1, les seules valeurs réconciliées sont ( $x_T, y_T, z_T, w_T$ ), toutes les autres valeurs mesurées étant supposées exactes. La variable  $\%M_{TW}$  ne sera prise en compte que dans le sous-problème 2.

La fonction objectif  $J_1$  est alors définie comme la somme pondérée des écarts quadratiques ( $\bar{y}$  et  $\sigma$  correspondent à la moyenne et à l'écart-type des mesures ;  $\hat{y}$  est la valeur estimée) sur les seuls nombres d'atomes de la molécule modèle des goudrons :

$$J_1 = \frac{1}{m} \left[ \frac{(\bar{x}_T - \hat{x}_T)^2}{\sigma_{x_T}^2} + \frac{(\bar{y}_T - \hat{y}_T)^2}{\sigma_{y_T}^2} + \frac{(\bar{z}_T - \hat{z}_T)^2}{\sigma_{z_T}^2} + \frac{(\bar{w}_T - \hat{w}_T)^2}{\sigma_{w_T}^2} \right] \quad (3 - 17)$$

avec  $m = 4$ .

L'ensemble des 8 variables inconnues est alors :  $x_T, y_T, z_T, w_T, \alpha_T, \alpha_{Ch}, \alpha_G, \alpha_W$ .

Les initialisations des nombres d'atomes de la molécule goudrons sont basées sur les valeurs mesurées (cf. Tableau 3-3) :  $C_{38,9}H_{54,2}O_{5,3}N_{1,6}$ .

Les initialisations sur les variables  $\alpha_{Ch}$  et  $\alpha_G$  sont calculées à partir des valeurs mesurées et des équations (Eq. (3-9) et Eq. (3-10)). Les valeurs obtenues (respectivement 0,0987 et 1,492) seront utilisées pour l'initialisation des sous-problèmes suivants. En l'absence de connaissance, le coefficient stœchiométrique  $\alpha_T$  est initialisé à 0,8. En reportant cette valeur de  $\alpha_T$  dans l'Eq. (3-7), on obtient la valeur 0,83 pour l'initialisation de  $\alpha_W$ .

Les résultats d'optimisation obtenus pour les valeurs estimées des nombres d'atomes C-H-O-N des goudrons,  $x_T, y_T, z_T, w_T$ , sont présentés et comparés aux valeurs mesurées sur les Figure 3-8 et Figure 3-9.

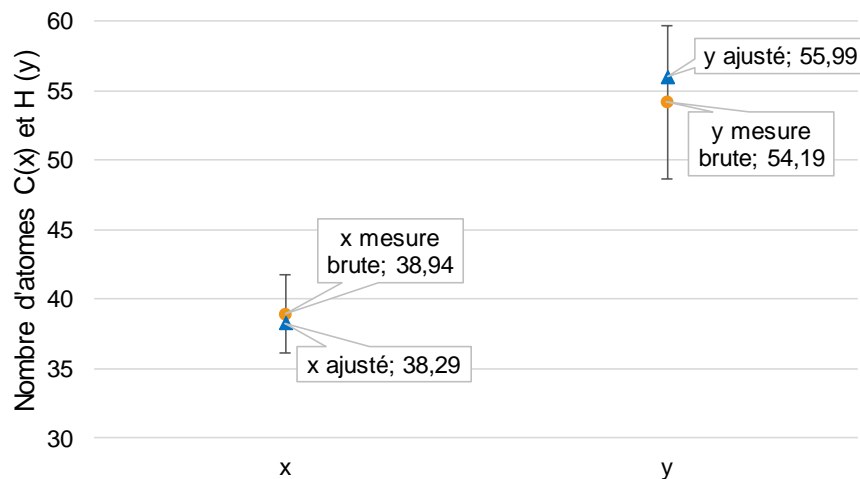


Figure 3-8 : Comparaison des valeurs mesurées et réconciliées des nombres d'atomes C (x) et H (y) pour le composé  $C_xH_yO_zN_w$  représentant les goudrons

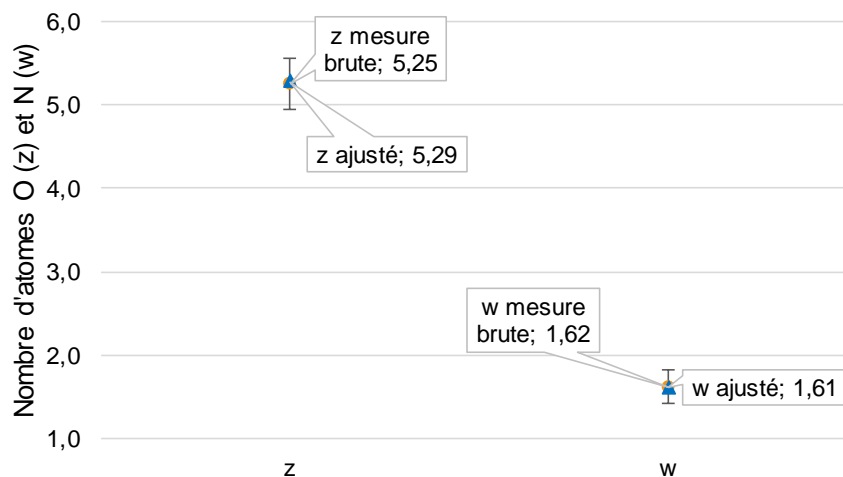


Figure 3-9 : Comparaison des valeurs mesurées et réconciliées des nombres d'atomes O (z) et N (w) pour le composé  $C_xH_yO_zN_w$  représentant les goudrons

Ces résultats montrent qu'en supposant exactes toutes les valeurs mesurées autres que les nombres d'atomes C-H-O-N des goudrons ( $x_T, y_T, z_T, w_T$ ), un ajustement de faible amplitude de ces valeurs suffit à satisfaire les bilans matière du système. Les valeurs réconciliées sont dans le domaine d'incertitude des valeurs mesurées. A la solution, la somme pondérée des écarts quadratiques  $J_I$  vaut 0,04 ce qui signifie qu'en moyenne, les écarts entre les valeurs mesurées et les valeurs réconciliées sont de l'ordre de  $0,2\sigma$ . La plus forte correction est sur le nombre d'atomes d'hydrogène  $y_T$ . La valeur mesurée (54,19) est ajustée à (55,99), soit un écart de 1,8 qui reste très en deçà de l'écart-type estimé à 5,5.

Les valeurs calculées des coefficients stœchiométriques  $\alpha_T, \alpha_{Ch}, \alpha_G, \alpha_W$  de la réaction chimique globale (RI) de pyrolyse de la résine sont respectivement : 0,8079 ; 0,0987 ; 1,492 et 0,7977.

Enfin, la valeur de  $\alpha_W$  nous permet de calculer le pourcentage massique d'eau par rapport à la résine, soit 2,244%.

### 3.4.2.2 Sous-problème 2

Pour résoudre le sous-problème 2, on reprend les mêmes variables à estimer que dans le sous-problème 1 auxquelles on ajoute le pourcentage massique des goudrons et d'eau,  $\%M_{TW}$ , pour former la nouvelle liste des 9 variables d'optimisation suivante :

$$x_T, y_T, z_T, w_T, \%M_{TW}, \alpha_T, \alpha_{Ch}, \alpha_G, \alpha_W$$

Les valeurs d'initialisation sur les nombres d'atomes C-H-O-N des goudrons et sur les coefficients stœchiométriques sont prises égales aux valeurs estimées par la résolution du sous-problème 1. Par ailleurs, la nouvelle variable ajoutée,  $\%M_{TW}$  est initialisée à 80% soit la valeur

moyenne des mesures. Au niveau de la fonction objectif  $J_1$  le terme d'écart quadratique sur  $\%M_{TW}$  est ajouté aux autres termes et  $m=5$ .

Les résultats d'optimisation pour ce sous-problème sont les suivants :

- La formule molaire C-H-O-N des goudrons : [38,30 56,00 5,29 1,61]. Ces valeurs sont quasiment identiques aux résultats du premier sous-problème [38,29 55,99 5,29 1,61].
- Les coefficients stœchiométriques  $\alpha_T, \alpha_{Ch}, \alpha_G, \alpha_W$  : [0,8077 0,0987 1,492 0,7998]. A nouveau, ces valeurs sont globalement très proches des résultats du sous-problème 1 [0,8079 0,0987 1,492 0,7977].

Avec la nouvelle valeur de  $\alpha_W$ , on peut calculer le pourcentage massique d'eau par rapport à la résine, soit 2,246%, une valeur légèrement plus grande que dans le sous-problème précédent. En termes de pourcentage massique cumulé des goudrons et de l'eau,  $\%M_{TW}$ , la valeur estimée de 80,84% est très proche de la valeur mesurée 80,8%. Les goudrons représentent ainsi à eux seuls 78,59%.

### 3.4.2.3 Sous-problèmes 3 à 5

A la suite de la résolution des deux premiers sous-problèmes, on réalise des optimisations en ajoutant des variables à estimer. Le sous-problème 3 prend en compte les incertitudes sur les grandeurs associées aux gaz:  $\%M_G$  et  $x_G, y_G, z_G$ . Pour le sous-problème 4 sont ajoutées les variables associées au résidu solide:  $\%M_{Ch}$  et  $x_{Ch}, y_{Ch}, z_{Ch}, w_{Ch}$ . Finalement, pour le sous-problème 5, les incertitudes sur les nombres d'atomes de la molécule modèle résine,  $x_{ER}, y_{ER}, z_{ER}, w_{ER}$ , sont également prises en compte. Seule, comme déjà mentionnée, la valeur mesurée de la masse initiale de la résine est supposée exacte. Les résultats de ces différents sous-problèmes sont reportés dans le paragraphe suivant qui synthétise l'ensemble des résultats.

### 3.4.2.4 Analyse et interprétation des premiers résultats de réconciliation

On analyse maintenant l'ensemble des résultats de tous les cas d'optimisation afin notamment d'évaluer l'impact de la prise en compte ou non des incertitudes sur les différents ensembles de valeurs mesurées dans la formulation du problème de réconciliation de données. Le Tableau 3-5 ci-dessous montre les valeurs des nombres d'atomes relatifs aux goudrons obtenues pour les différents sous-problèmes ainsi que la valeur moyenne des mesures.

Dans ce tableau, on n'observe que de très légères modifications sur les nombres d'atomes de la formule chimique des goudrons.

### 3.4 Bilan matière de la pyrolyse – Réconciliation des données

Tableau 3-5 : Valeurs estimées des nombres d'atomes de la molécule des goudrons  $C_xH_yO_zN_w$  pour les différents sous-problèmes (SPi)

Goudrons	Moyenne des mesures	SP 1	SP 2	SP 3	SP 4	SP 5
$x_T$	38,9	38,30	38,30	38,39	38,41	38,42
$y_T$	54,2	56,00	56,00	55,73	55,73	55,69
$z_T$	5,3	5,29	5,29	5,29	5,29	5,29
$w_T$	1,6	1,61	1,61	1,62	1,62	1,61

Les ajustements les plus importants sont faits sur les valeurs de  $x_T$  et  $y_T$  (présentées dans les Figure 3-10 et Figure 3-11), respectivement les nombres d'atomes de carbone et d'hydrogène dans la molécule modèle représentant les goudrons. Bien que significatives, ces différences d'environ 0,5 et 1,5 sont encore beaucoup plus faibles que les écarts-types sur les mesures estimées respectivement à 2,8 et 5,5.

Compte tenu de ces faibles variations, on constate une tendance similaire pour les sommes des critères quadratiques. Pour passer du sous-problème 1 au sous-problème 2, on a ajouté la variable  $\%M_{TW}$  dans la liste des variables à estimer. Mais son influence sur  $x_T$  et sur le critère est presque insignifiante. Ensuite, un ajustement significatif de  $x_T$  est observé entre le sous-problème 2 et le sous-problème 3, lorsque les variables associées aux gaz incondensables sont rajoutées. Pour les sous-problèmes 4 et 5, les variations de  $x_T$  et des critères sont relativement faibles.

On peut classer les variables, suivant l'ordre d'importance de leur influence sur les valeurs réconciliées des nombres d'atomes C-H-O-N des goudrons :

$$(\%M_G + x_G, y_G, z_G, w_G) > (\%M_{Ch} + x_{Ch}, y_{Ch}, z_{Ch}, w_{Ch}) \approx (x_{ER}, y_{ER}, z_{ER}, w_{ER}) > \%M_{TW}$$

Le  $\%M_{TW}$  n'a guère d'incidence sur les résultats, car très majoritaire par rapport aux autres produits de pyrolyse et contraint par le bilan massique global, sa valeur réconciliée 80,84% est quasiment égale à sa valeur mesurée 80,8%. Pour les autres grandeurs, cette classification est en accord avec les écarts-types (incertitudes) des mesures sur ces grandeurs. Par exemple, les mesures effectuées sur le résidu sont plus précises que celles relatives aux gaz. Par conséquent, l'ajustement sur les variables du résidu est moins « libre » que sur celles des gaz. L'impact sur les résultats de la réconciliation de données de la prise en compte des grandeurs relatives au résidu est ainsi moins important que celui relatif aux grandeurs relatives aux gaz. D'une manière générale, les valeurs réconciliées sont très proches d'un sous-problème à l'autre et ne diffèrent que légèrement des valeurs moyennes des mesures.



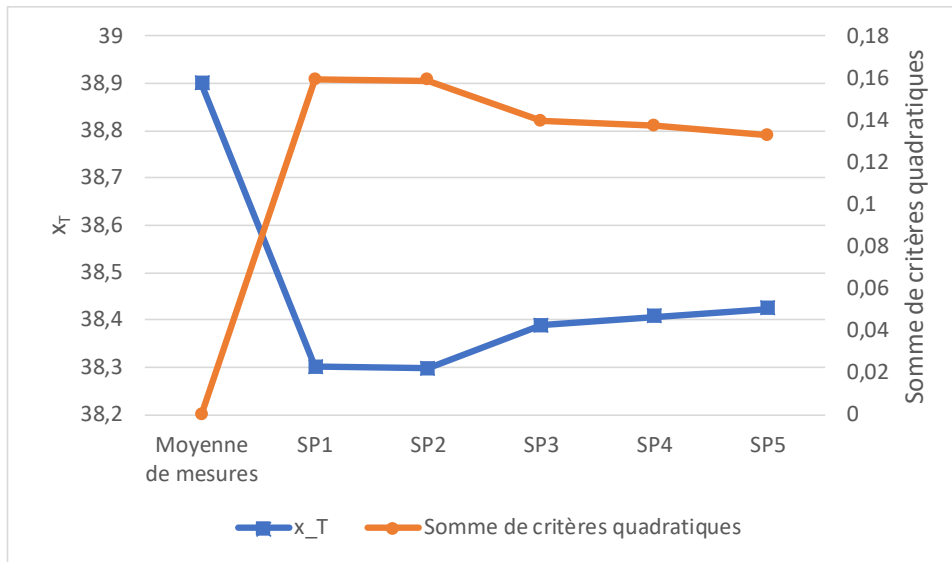


Figure 3-10. Evolution de la valeur estimée du nombre d'atomes de carbone des goudrons ( $x_T$ ) et du critère au cours des différents cas d'optimisation

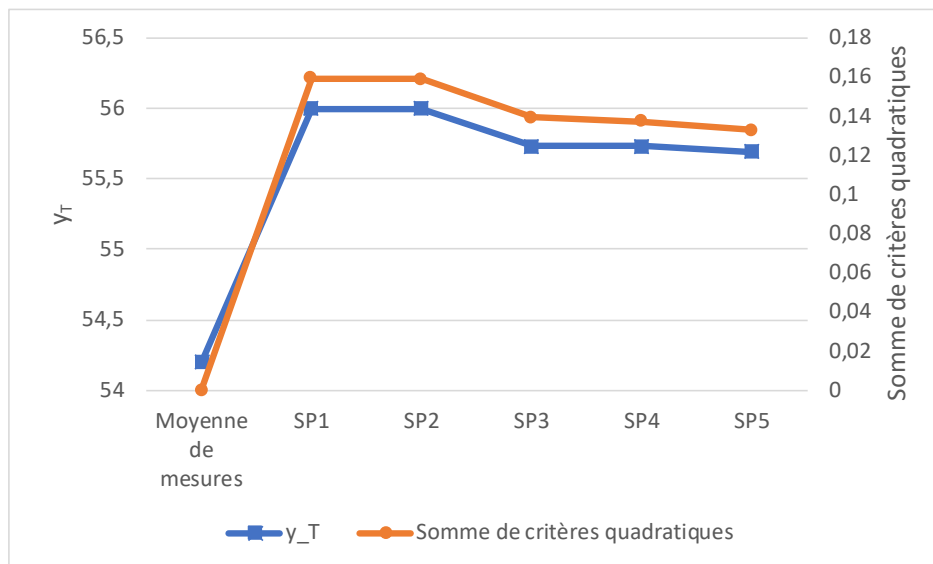


Figure 3-11. Evolution de la valeur estimée du nombre d'atomes d'hydrogène des goudrons ( $y_T$ ) et du critère au cours des différents cas d'optimisation

Focalisons-nous maintenant sur une variable non mesurée mais calculable, le pourcentage massique de l'eau,  $\%M_W$ , déterminée par les équations des bilans. Les valeurs obtenues pour les différents sous-problèmes sont présentées sur la Figure 3-12. L'évolution de  $\%M_W$  montre une similitude avec celle de  $x_T$  et  $y_T$  des Figure 3-10 et Figure 3-11. La valeur de  $\%M_W$  varie cependant peu pour les différents sous-problèmes, la variation maximale par suite de la prise en compte des incertitudes sur les variables associées aux gaz étant de l'ordre de 0,1%. Notons que la valeur du critère diminue au cours des sous-problèmes ce qui signifie que les écarts entre les valeurs mesurées et réconciliées s'amenuisent.

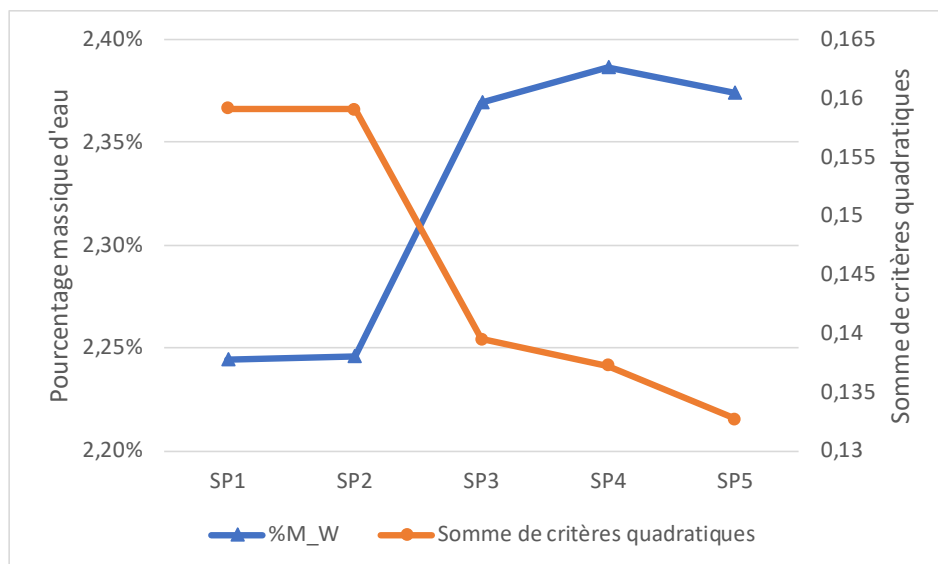


Figure 3-12 : Pourcentage massique d'eau (%MW) et critère pour les différents cas d'optimisation

Rappelons que tous les résultats présentés ci-dessus sont basés sur les essais réalisés à  $T = 450\text{ °C}$ , en ne considérant qu'un seul jeu de mesures pour le calcul des valeurs moyennes et des écarts-types. L'objectif était de développer la méthodologie de traitement des mesures et ce jeu de données nous a servi de cas d'étude.

L'application de la méthode de réconciliation de données permet de rendre cohérentes les valeurs mesurées lors de la pyrolyse de la résine époxy. Les valeurs réconciliées satisfont le bilan massique total et les bilans par élément chimique C, H, O, N. L'autre intérêt majeur est la détermination des quantités d'eau et de goudrons formées lors la pyrolyse. La quantité n'étant pas quantifiable par  $\mu\text{GC}$  et les mesures par température de point de rosée étant perturbées par la présence des goudrons qui se condensent également, la quantité d'eau était inconnue avant l'application de la réconciliation de données, et par voie de conséquence, celle des goudrons.

Par la suite, les résultats des essais sont traités en tenant compte des conditions opératoires telles que vitesse de chauffe, débit de gaz, temps de palier et masse de résine traitée.

### 3.4.3 Application aux essais répétés à $450\text{ °C}$ pour le bilan matière

Dans cette partie, on applique la procédure de réconciliation de données à un autre jeu de données, à savoir les mesures issues des essais répétés à  $450\text{ °C}$  qui sont à réconcilier pour établir un bilan précis de la pyrolyse de résine DGEBA-TETA à  $450\text{ °C}$ .

Les tableaux 3-6, 3-7 et 3-8 présentent les données brutes (valeurs moyennes et écarts-types) des trois essais répétés du four pilote à  $450\text{ °C}$  avec une vitesse de chauffe de  $6,5\text{ °C/min}$ , un débit d'argon de  $6,5\text{ L/min}$ , une masse de résine de  $20\text{ g}$  et un temps de palier de  $1,25\text{ h}$ .

Dans le Tableau 3-6, % $M_{NR}$  représente la fraction massique manquante de produits de pyrolyse non récupérés au cours de l'essai, qui est principalement attribuée aux goudrons déposés dans le dispositif expérimental. Pour cette raison, les valeurs de % $M_{NR}$  et % $M_{TW}$  ont été attribuées à la variable cumulative % $M_{TW+NR}$ . La fraction de gaz permanent % $M_G$  représente le mélange de gaz cumulé dont la composition est détaillée dans le Tableau 3-7. Toutes les masses manquantes d'espèces gazeuses permanentes (c'est-à-dire non détectées par notre équipement de chromatographie en phase gazeuse) ont également été attribuées à % $M_{NR}$ . Cela comprend notamment les molécules contenant de l'azote, telles que  $NO_x$  et  $NH_3$ . Dans les étapes de traitement de données suivantes, % $M_{Ch}$ , % $M_G$  et % $M_{TW+NR}$  sont les fractions massiques à recalculer par la méthode de réconciliation des données.

Les écarts-types  $\sigma$  des mesures brutes % $M_{Ch}$ , % $M_G$  et % $M_{TW}$  ont été déterminées selon l'Eq. (3-14). L'écart type  $\sigma$  de % $M_{TW+NR}$  a été calculé par l'Eq. (3-18) :

$$\sigma_{TW+NR} = \sqrt{\sigma_{ER}^2 + \sigma_{Ch}^2 + \sigma_G^2} \quad (3-18)$$

La masse initiale de l'échantillon d'époxy a été mesurée avec une précision meilleure d'au moins un ordre de grandeur à celle des autres données. Nous avons donc supposé que  $\sigma_{ER} = 0$ . Tous les écarts-types ont été utilisés dans la procédure de réconciliations des données.

Tableau 3-6 : Valeurs moyennes (données brutes) et écarts-types de fractions massiques des produits de pyrolyse issus de 3 essais répétées à 450 °C dans les conditions des points centraux

Essais répétés	% $M_{Ch}$	% $M_G$	% $M_{TW}$	% $M_{NR}$	% $M_{TW+NR}$
Valeurs moyennes $\bar{y}$ (%)	12,9	2,7	69,5	14,9	84,4
Écarts-types $\sigma$ (%)	0,3	0,5	1,9	2,0	0,6

Tableau 3-7 : Fractions volumiques moyennes (données brutes) des gaz permanents analysés par  $\mu GC$  sur la base de 3 essais répétées à 450 °C dans les conditions des points centraux (ND: non détecté)

Gaz permanents	$H_2$	CO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>
Fractions Volumiques (%)	11,9	12,9	37,2	17,5	7,8	12,7	ND	ND

Le Tableau 3-8 présente les nombres d'atomes de chaque molécule « modèle ». Pour la résine époxy (ER), les goudrons (T) et le résidu (Ch), les nombres d'atomes correspondent aux fractions molaires basées sur l'analyse élémentaire de C-H-O-N. La formule moléculaire du gaz permanent (G) a elle été obtenue à partir des fractions volumiques (cf. Tableau 3-7). Afin de montrer la distribution du carbone dans les principales molécules gazeuses telles que CO, CO<sub>2</sub> et CH<sub>4</sub>, les nombres d'atomes de gaz permanent ont été normalisés de façon à ce que la somme des atomes de carbone soit égale à l'unité. Pour les gaz permanents, la molécule modèle est alors  $C_1H_yO_z$

Sur la base des mesures relatives aux essais répétés, il a été possible de calculer l'écart type  $\sigma$  pour ER, Ch et G (cf. Tableau 3-8) à partir de l'Eq. (3-14). Cependant, l'échantillonnage des goudrons pour l'analyse C-H-O-N ne pouvait pas représenter avec précision la composition en goudrons car une fraction importante des goudrons n'a pas pu être récupérée. En conséquence, les écarts-types sur les compositions C-H-O-N, soit  $x_T$ ,  $y_T$ ,  $z_T$  et  $w_T$  des goudrons calculés par l'Eq. (3-18), ne peuvent pas être utilisés directement dans la fonction objectif  $J$  de l'Eq. (3-15). En effet,  $\frac{1}{\sigma_i^2}$  est un facteur de pondération utilisé pour caractériser le degré de confiance de la mesure  $i$ . Pour valider l'hypothèse de distribution normale des erreurs de mesure, les écarts, ou ajustements, entre les mesures et les données réconciliées  $e_i$  doivent se situer dans l'intervalle de confiance à 95% conformément à l'Eq. (3-19) (JCGM, 2008):

$$- 1.96 \sigma_i < e_i < 1.96 \sigma_i \quad (3 - 19)$$

Les incertitudes utilisées pour la RD ayant une nette influence sur les résultats, une étude de sensibilité a été réalisée afin d'analyser l'incidence de chaque incertitude sur les résultats de la RD. A cette fin, les valeurs des incertitudes ont été multipliées par un même facteur indépendamment. L'augmentation de certaines valeurs d'incertitude réduit le nombre des valeurs sur-ajustées ne satisfaisant pas le critère de l'Eq. (3-19). La comparaison des nombres de valeurs hors de l'intervalle de confiance à 95% obtenus pour les différentes incertitudes met en évidence que les incertitudes sur les compositions élémentaires des goudrons sont les facteurs les plus importants. Parmi ces dernières, c'est l'incertitude sur la composition en hydrogène qui montre un effet prédominant sur les résultats. Cela confirme que les compositions des goudrons sont beaucoup plus affectées par l'hypothèse d'y attribuer toute la masse « non récupérée ». Les incertitudes des mesures élémentaires basées uniquement sur les valeurs moyennes et écarts-types des résultats d'analyses des échantillons sont largement sous-estimées. En effet, elles ne prennent pas en compte le fait que les échantillons sont issus de prélèvements réalisés sur uniquement deux des quatre filtres de la baie de filtration (filtres 1 et 3 de la Figure 2-5), ce qui introduit un biais. De plus une fraction importante des goudrons n'a pas pu être récupérée. Ainsi, l'échantillonnage des goudrons pour l'analyse élémentaire ne représente pas avec précision la composition des goudrons. Pour corriger le biais introduit par les différentes hypothèses et valider la réconciliation des données avec un ajustement minimal, les valeurs appliquées aux compositions C-H-O-N des goudrons ont été multipliées par 3,5. Cette valeur conduit à prendre pour incertitudes (0,73 1,29 0,56 et 0,24) sur les compositions C, H, O et N des goudrons respectivement. Avec cette modification, les  $e_i$  de tous les résultats réconciliés deviennent cohérents avec l'Eq. (3-19).

### 3.4 Bilan matière de la pyrolyse – Réconciliation des données

Tableau 3-8 : Valeurs moyennes et écarts-types des compositions des produits de pyrolyse des 3 essais répétés sous les conditions de points centraux. \*: valeurs de  $\sigma$  modifiées pour valider la réconciliation des données

Nombres d'atomes	Carbone		Hydrogène		Oxygène		Azote	
	$\bar{x}$	$\sigma$	$\bar{y}$	$\sigma$	$\bar{z}$	$\sigma$	$\bar{w}$	$\sigma$
ER	37,72	0,04	53,79	0,04	6,67	0,01	1,82	0,01
T	39,39	0,73*	53,65	1,29*	5,28	0,56*	1,67	0,24*
Ch	57,71	1,35	34,72	1,35	3,60	0,04	3,97	0,06
G	1,00	0,03	1,71	0,12	0,80	0,10	-	-

La Figure 3-13 illustre la comparaison entre les mesures moyennes (données brutes) avec écarts-types et les données réconciliées pour les trois essais répétés à 450 °C. Comme mentionné précédemment, la masse non récupérée (14,90%) a été attribuée à l'ensemble eau-goudron (WT). Ainsi, la distribution de masse d'eau-goudron réconciliée (84,56%) comprend non seulement les masses des goudrons et de l'eau récupérées mais également les produits de pyrolyse non récupérés (i.e. dépôts de goudrons, composés azotés). Le calcul du bilan massique avec les données réconciliées donne la distribution des masses entre l'eau et les goudrons de 5,82% et 78,74% respectivement. Les ajustements des données brutes pour le résidu et le gaz sont minimes mais suffisants pour satisfaire le bilan massique des éléments C, H, O et N. Leurs fractions massiques calculées sont de : 12,84% pour le résidu solide et 2,60% pour les gaz permanents.

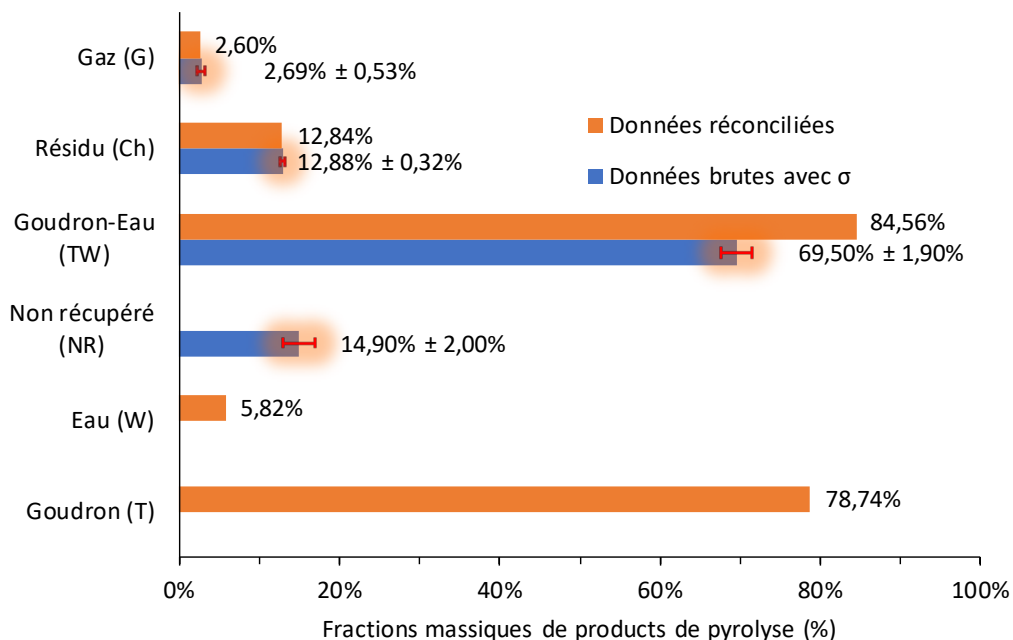


Figure 3-13 : Comparaison entre les moyennes de mesure et les données réconciliées pour les distributions de masse de 3 essais répétés à 450 °C sous des conditions de points centraux

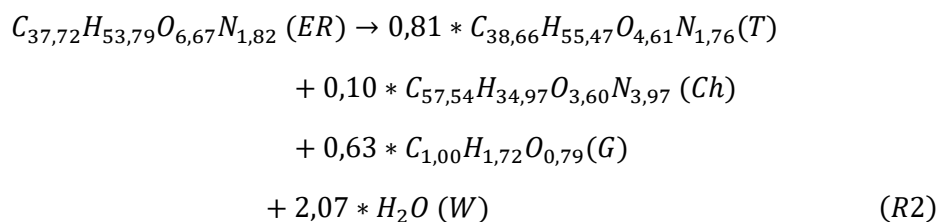
Le Tableau 3-9 présente une comparaison entre les données brutes ( $\bar{x}$ ) et les données réconciliées ( $\hat{x}$ ) des compositions C-H-O-N des produits de pyrolyse ainsi que de la résine

époxy. Les écarts entre les mesures et les données réconciliées  $e_i$  se situent dans l'intervalle de confiance à 95% défini par l'Eq. (3-19). Les données réconciliées montrent que la formule chimique  $C_{38,66}H_{55,47}O_{4,61}N_{1,76}$  de la molécule « modèle » des goudrons est très proche de celle  $C_{37,72}H_{53,79}O_{6,67}N_{1,82}$  de la résine époxy initiale avec des teneurs légèrement plus élevées en C et H, et moins en O et N. Ces résultats sont cohérents avec la libération des gaz permanents, de l'eau et des produits azotés.

Tableau 3-9 : Comparaison entre les moyennes des mesures ( $\bar{x}$ ) et les données réconciliées ( $\hat{x}$ ) pour l'analyse élémentaire de 3 essais répétés à 450 °C dans les conditions de points centraux

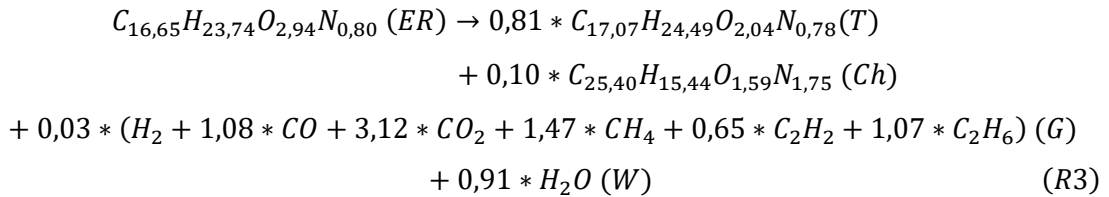
Nombre d'atome	Carbone		Hydrogène		Oxygène		Azote	
	$\bar{x}$	$\hat{x}$	$\bar{y}$	$\hat{y}$	$\bar{z}$	$\hat{z}$	$\bar{w}$	$\hat{w}$
ER	37,72	37,72	53,79	53,79	6,67	6,67	1,82	1,82
T	39,39	38,66	53,65	55,47	5,28	4,61	1,67	1,76
Ch	57,71	57,54	34,72	34,97	3,60	3,60	3,97	3,97
G	1,00	1,00	1,71	1,72	0,80	0,79	-	-

Sur la base des données réconciliées, la réaction globale de pyrolyse R2 à 450 °C peut être écrite avec les coefficients stœchiométriques calculés par la méthode RD :



Pour donner plus de sens chimique à la stœchiométrie, la formule chimique de la résine époxy a été normalisée par rapport au nombre d'atomes de carbone 16,65 de la formule théorique  $C_{16,65}H_{21,32}O_{2,94}N_{0,82}$  de l'Epofix™, obtenue en mélangeant 25 parties en poids de DGEBA pur ( $C_{21}H_{24}N_4$ ) et 3 parties en poids de TETA pur ( $C_6H_{18}N_4$ ). Multipliée par le même facteur ( $0,4415=16,65/37,72$ ), la formule pour les goudrons peut alors être écrite sous la forme  $C_{17,07}H_{24,49}O_{2,04}N_{0,78}$ , ce qui conduit à un rapport de mélange possible pour les deux constituants principaux des goudrons : 0,5 partie par mole de dodécanol ( $C_{12}H_{26}O$ ) et 2 parties par mole de composés proches du phénol ( $C_6H_6O$ ). Par rapport à la résine époxy, la formule du résidu solide présente un rapport C/H beaucoup plus élevé (0,70 dans la résine vs 1,64 dans le résidu) et C/O (5,66 en résine vs 15,97 dans le résidu), ce qui est en accord avec la réaction de carbonisation qui implique l'élimination de l'hydrogène et de l'oxygène du matériau solide pendant la pyrolyse. Les gaz permanents sont représentés par un ensemble de molécules dans la réaction globale R3, avec les coefficients déterminés à partir des concentrations moyennes

en gaz (cf. Tableau 3-7). Le CO<sub>2</sub> est le gaz principal, tandis que les autres molécules ont des concentrations assez similaires.



### 3.5 Etude de l'influence des paramètres du procédé à 450 °C

#### 3.5.1 Influence des paramètres du procédé par le plan d'expérience

Sur la base des données réconciliées obtenues à partir des 11 expériences en four pilote réalisées à 450 °C, l'effet des quatre paramètres peut être évalué sur la base des coefficients de régression  $b_i$  et  $b_0$  définis dans l'Eq. (3-1). La Figure 3-14 représente la valeur de ces coefficients en ce qui concerne les deux réponses sélectionnées : le taux de résidu et le taux d'hydrogène résiduel. Les constantes  $b_0$  sont égales à 12,82% massique et à 6,36% pour le taux de résidu et le taux d'hydrogène résiduel, respectivement. Les tests  $F$  globaux pour les deux modèles sont significatifs (valeur de  $p < 0,05$ ). Cela suggère qu'ils dépendent d'au moins un des paramètres. De plus, les tests  $t$  individuels sur chaque coefficient de régression indiquent que les paramètres significatifs pour le taux de résidu sont le temps de palier et la vitesse de chauffe. Pour le taux d'hydrogène résiduel, seul le temps de palier est statistiquement significatif (valeur de  $p < 0,05$ ).

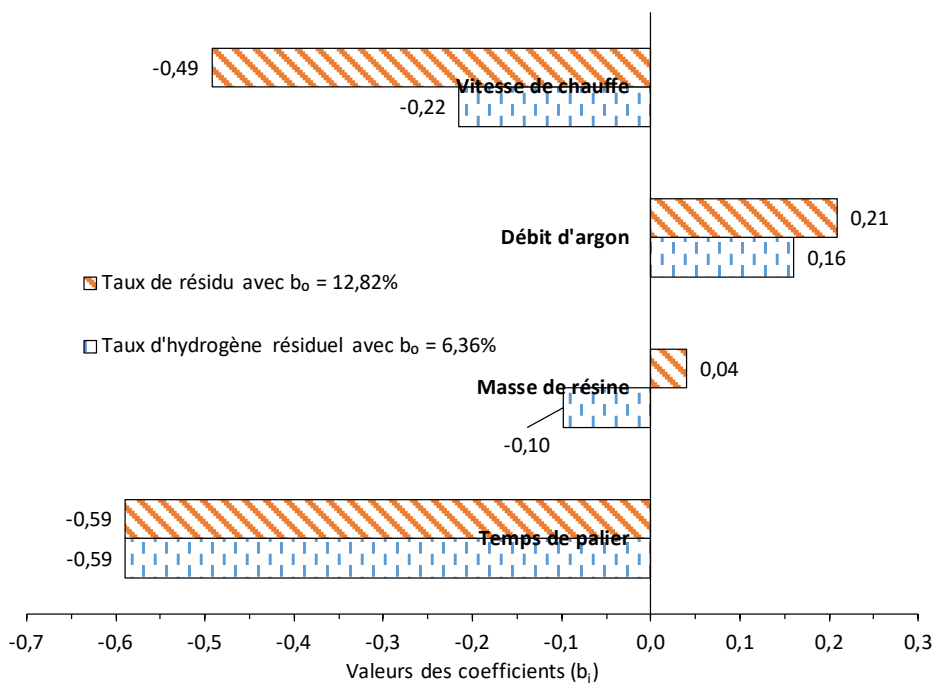


Figure 3-14 : Influence des paramètres sur le taux de résidu et le taux d'hydrogène résiduel pour les expériences de pyrolyse à 450 °C

Comme le montre la Figure 3-14, le temps de palier est le paramètre prédominant et il a un effet négatif ( $b_i^{\%M_{Ch}} = -0,59$  et  $b_i^{\eta_H} = -0,59$ ) sur les deux réponses. Cela confirme que, à température constante, une augmentation du temps de réaction réduit la quantité du résidu et sa teneur en hydrogène. À 450 °C, la réaction de volatilisation au cours de laquelle la quantité de matière solide diminue, est beaucoup plus importante que la réaction de carbonisation (Demirbas, 2004). Ce fait entraîne donc une réduction du taux de résidu.

La vitesse de chauffe est un autre paramètre important pour le taux de résidu et a également un effet négatif ( $b_i^{\%M_{Ch}} = -0,49$ ). Même si l'effet du temps de palier est similaire pour les deux indicateurs, le taux d'hydrogène résiduel est beaucoup moins affecté par la vitesse de chauffe ( $b_i^{\eta_H} = -0,22$ ) que la quantité de résidu. De façon similaire, dans le cas de la biomasse, une pyrolyse rapide est préférée pour augmenter la production de produits volatils, tandis qu'une pyrolyse lente ou conventionnelle est utilisée pour produire du biocarburant (Al Arni, 2018, Williams, Besler, 1996)., d'augmentation de la vitesse de chauffe réduit le taux de résidu. Si la vitesse de chauffe est élevée, la résine époxy sera exposée à une température inférieure à 300 °C pendant une période plus courte et les réactions liées à la production de résidu seront donc limitées (Demirbas, 2004).

Avec le jeu de données réconciliées, le débit d'argon n'est pas significatif selon les tests *t*. L'argon n'est utilisé que pour chasser les produits volatils du four et ne joue aucun rôle chimique dans la réaction de pyrolyse. Cependant, le débit d'argon a une influence directe sur le temps de séjour des produits volatils dans le four, ainsi que sur le temps de contact avec le résidu solide. L'augmentation du temps de séjour des matières volatiles favorise généralement la décomposition des goudrons et génère un volume de gaz plus important (Demirbas, Arin, 2002). Dans le même temps, un débit plus élevé pourrait entraîner un gradient de température plus élevé dans le four, ce qui réduit la température de réaction réelle tout en minimisant le temps de réaction entre les volatils et le résidu, entraînant un taux de résidu plus faible (Zanzi et al., 1996). La combinaison de ces effets explique probablement pourquoi l'influence du débit d'argon s'est avérée non significative sur le taux de résidu dans notre étude.

Selon les tests d'hypothèses statistiques, l'influence de la masse de résine époxy n'est significative ni sur le taux de résidu ni sur le taux d'hydrogène résiduel dans l'intervalle du plan d'expérience (de 10 à 30 g). On sait que la résine époxy « fond » au début du traitement de pyrolyse, ce qui entraîne une couche de résine dans le fond de nacelle et/ou sur la grille, indépendamment de la masse initiale. La variation de la résistance au transfert de chaleur est donc trop faible pour influencer la pyrolyse de la résine époxy.



En négligeant les paramètres non significatifs, les modèles dérivés pour représenter les relations entre les paramètres (valeurs des paramètres normalisées à -1, 0 et 1) et les réponses peuvent être écrits selon l'Eq. (3-20) et l'Eq. (3-21) pour  $\%M_{Ch}$  et  $\eta_H$  respectivement.

$$\hat{R}^{\%M_{Ch}} = -0,49 \times p_1 - 0,59 \times p_4 + 12,82 \quad (3 - 20)$$

$$\hat{R}^{\eta_H} = -0,59 \times p_4 + 6,36 \quad (3 - 21)$$

où  $\hat{R}^{\%M_{Ch}}$  et  $\hat{R}^{\eta_H}$  sont les réponses estimées du taux de résidu et du taux d'hydrogène résiduel (%);  $p_1$  et  $p_4$  représentent les valeurs normalisées par les moyennes pour la vitesse de chauffe et le temps de palier.

### 3.5.2 Influence de la vitesse de chauffe hors du plan d'expériences

L'analyse du plan d'expériences a montré que la vitesse de chauffe a un impact significatif sur le taux de résidu mais pas sur le taux d'hydrogène résiduel. Afin de déterminer si la vitesse de chauffe peut avoir une influence dans une gamme plus large de conditions opératoires, deux expériences supplémentaires ont été réalisées avec deux vitesses de chauffe prises en dehors de la plage du plan d'expérience, à savoir 1 °C/min et 15 °C/min. Les autres paramètres ont été maintenus aux mêmes niveaux que les expériences au point central.

Les Figure 3-15 et Figure 3-16 illustrent l'influence de la vitesse de chauffe sur le taux de résidu et le taux d'hydrogène résiduel, respectivement. La pyrolyse effectuée à une vitesse de 1 °C/min donne un taux de résidu de 14,9%, tandis que la même expérience à une vitesse de 15 °C/min ne donne que 11,9% (cf. Figure 3-15). Le taux de résidu mesuré pour la pyrolyse à 15 °C/min correspond à la valeur estimée (11,6%) basée sur l'extrapolation de l'Eq. (3-20). Bien que le résultat de l'expérience à 1 °C/min soit légèrement décalé par rapport à l'extrapolation (13,6%), il se situe toujours dans l'intervalle de prédiction à 95% obtenu à partir de l'analyse de régression pour le taux de résidu.

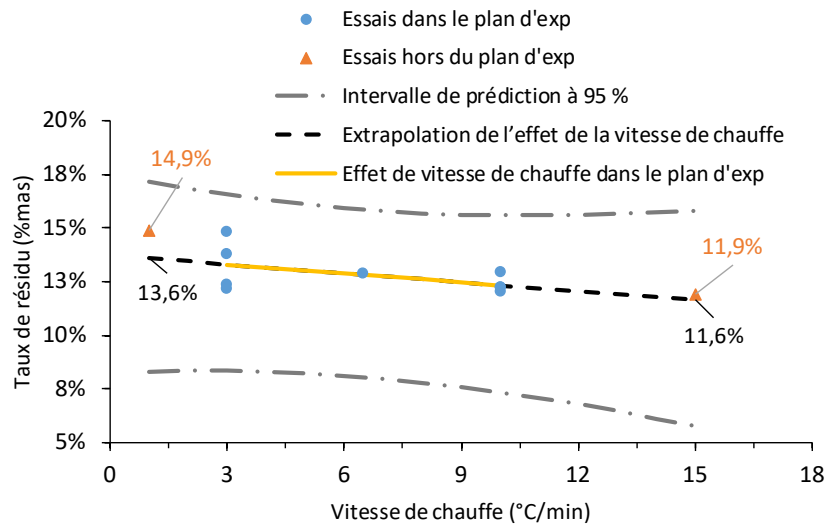


Figure 3-15 : Influence de la vitesse de chauffe sur le taux de résidu pour les essais hors du plan d'expériences

Comme indiqué dans l'analyse du plan d'expériences, l'influence de la vitesse de chauffe sur  $\eta_H$  est non significative. La variation dans les deux expériences supplémentaires n'est pas importante non plus : l'augmentation de la vitesse de chauffe de 1 °C/min à 15 °C/min réduit  $\eta_H$  seulement de 1% (cf. Figure 3-16). Le résultat de la pyrolyse à 15 °C/min est encore proche de l'extrapolation du modèle du plan d'expérience (6,4%). De manière similaire au taux de résidu, la pyrolyse à 1 °C/min ( $\eta_H = 7,4\%$ ) s'écarte de la valeur estimée par le modèle du plan d'expériences (6,4%). Ces deux points supplémentaires se situent toujours dans les intervalles de prédiction à 95%.

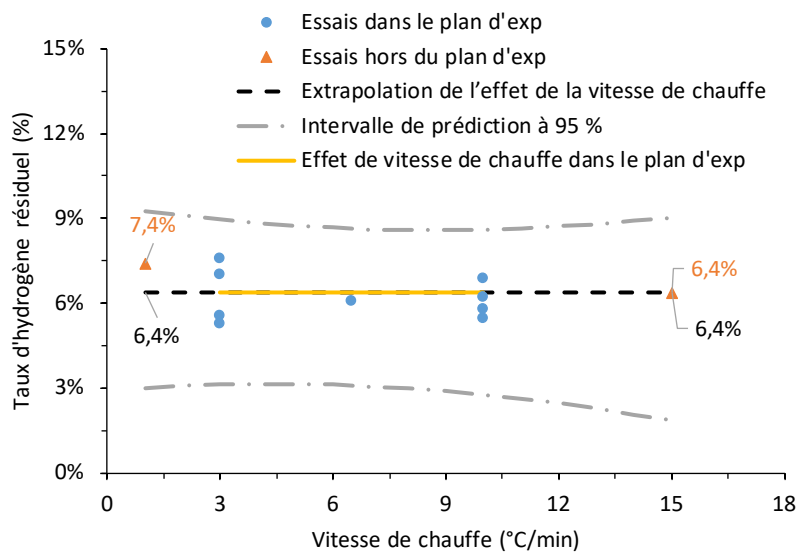


Figure 3-16 : Influence de la vitesse de chauffe sur le taux d'hydrogène résiduel pour les essais hors du plan d'expériences

### 3.6 Conclusion

Ce chapitre synthétise les résultats des essais en inactif réalisés d'une part sur le four pilote du procédé de « désaralditage » couplé avec les dispositifs de filtration et d'autre part en thermo-balance.

Du fait de la contrainte industrielle relative aux dispositifs en actif de « désaralditage » de combustibles usagés enrobés de résine, la température maximale a été limitée à 450 °C. Les essais à 450 °C ont été organisés avec un plan d'expérience factoriel pour une étude paramétrique du procédé. Les résultats des mesures quantitatives incluent les masses de chaque sous-produit et leurs analyses C-H-O-N. Les valeurs mesurées ont été traitées par une méthode de réconciliation des données (RD) qui permet de les rendre cohérentes vis-à-vis des bilans matière globaux et élémentaires. L'autre intérêt majeur est la détermination des quantités d'eau et de goudrons formées lors de la pyrolyse. La répartition des produits de pyrolyse à 450 °C est la suivante :

- 78,74% massique de goudrons avec une composition  $C_{17,07}H_{24,49}O_{2,04}N_{0,78}$  proche de la résine initiale  $C_{16,65}H_{23,74}O_{2,94}N_{0,80}$  ;
- 2,60% massique de gaz permanents dont le gaz dominant est  $CO_2$  avec 37% volumique ;
- 12,84% massique de résidu solide  $C_{25,40}H_{15,44}O_{1,59}N_{1,75}$  (*Ch*) avec des ratios C/H et C/O beaucoup plus importants que la résine initiale ;
- 5,82% massique d'eau, obtenue comme un des résultats de la RD du fait du manque de technique de mesure avec le dispositif actuel.

Concernant l'influence sur le taux de résidu et le taux d'hydrogène résiduel, le temps de palier et la vitesse de chauffe ont été trouvés comme ayant les impacts les plus importants. Les effets du débit d'argon et de la masse de résine sont négligeables. Pour le taux d'hydrogène résiduel, seul le temps de palier a une signification d'un point de vue statistique. La diminution des taux de résidu et d'hydrogène résiduel avec la vitesse de chauffe a été vérifiée en dehors de la plage du plan d'expériences. Les résultats sont trouvés en bon accord avec les valeurs estimées par le modèle linéaire à partir de l'analyse du plan d'expérience.

Afin de réduire la quantité de résidu ainsi que sa teneur en hydrogène, il est donc conseillé de prolonger le temps de palier et d'accélérer la vitesse de chauffe.

Cette page est laissée blanche intentionnellement.

# **Chapitre 4. Caractérisations des produits de pyrolyse du système époxy DGEBA-TETA**

## Nomenclature

### ➤ Notations

Ar : argon

C : carbone

$C_xH_yO_z$  : modèle des molécules pour les goudrons analysés

$c_v$  : coefficient de variation ou écart-type relatif

$\bar{d}$  : moyenne des différences des compositions entre les deux filtres

H : hydrogène

$n$  : nombre d'échantillons

N : azote

O : oxygène

$s_d$  : écart-type des différences des compositions entre les deux filtres

$\sigma$  : écart-type des données

$t$  : indicateur statistique de la loi de Student

$\mu$  : moyenne des données

### ➤ Abréviations

Pyro-GC/MS : Pyrolyse couplée à la chromatographie en phase gazeuse et à la spectrométrie de masse

TR : temps de rétention (min)

CP/MAS : Cross-Polarisation/Magic Angle Spinning

DGEBA : DiGlycidyl Ether de Bisphénol A, un pré polymère pour fabriquer la résine époxy

GC/MS : Chromatographie en phase gazeuse - spectrométrie de masse

IRTF : Spectroscopie InfraRouge à Transformée de Fourier

MDA (autre nom DMM): 4,4'-Diaminodiphénylméthane, un durcisseur amine aromatique pour fabriquer la résine époxy

RMN : Résonance Magnétique Nucléaire

SPA : Adsorption en Phase Solide

SPME : Micro-Extraction en Phase Solide

TD-GC/MS : Thermo-Désorption couplée à la chromatographie en phase gazeuse et à la spectrométrie de masse

TETA : Triéthylène tétramine, un durcisseur de type d'amine aliphatique pour fabriquer la résine époxy

## 4 Caractérisations des produits de pyrolyse du système époxy DGEBA-TETA

### 4.1 Introduction

Dans le chapitre précédent, les bilans matière de la pyrolyse de la résine époxy ont été établis à partir d'essais de « désaralditage » réalisés dans le four pilote à 450 °C. La méthode de réconciliation de données a été appliquée afin de rendre cohérentes les valeurs mesurées vis-à-vis des bilans matière globaux et élémentaires. L'autre intérêt majeur de cette approche est la détermination des quantités d'eau et de goudrons formées lors de la pyrolyse. L'influence de cinq paramètres du procédé a été étudiée, l'objectif étant de guider le choix des conditions optimales de traitement permettant de minimiser la teneur finale en hydrogène du résidu solide.

Pour aller plus loin dans la compréhension des mécanismes de la pyrolyse mise en œuvre dans le four pilote, nous avons utilisé des techniques analytiques complémentaires pour chaque type de sous-produits du procédé : les goudrons capturés par les filtres, les gaz permanents prélevés par les analyseurs de gaz et le résidu solide récupéré dans le four après les essais. Le choix de ces techniques et l'interprétation de leurs résultats ont été guidés par une analyse préalable de travaux existants. Au niveau de la caractérisation des résidus solides, les échantillons sont issus d'essais de pyrolyse sur une plage de température plus large que celle étudiée dans le cadre du projet industriel. Cette étude complémentaire vise à évaluer l'impact de la température sur la nature des produits de pyrolyse et à offrir plus d'informations pour la prise de décision des conditions qui devront être finalement retenues pour le procédé.

#### 4.1.1 Travaux antérieurs sur l'identification des produits de pyrolyse

Des éléments bibliographiques portant sur les produits issus de la pyrolyse de différentes résines époxy ont été présentés au Chapitre 1 (section 1.4.2.1). Parmi les faits les plus marquants, on retient que Bishop et Smith (1970) ont identifiés les composés volatils formés par pyrolyse de résine DGEBA-MDA<sup>19</sup> entre 400 °C et 700 °C : les molécules légères sont H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O, CO et CO<sub>2</sub> ; les molécules aromatiques sont essentiellement le phénol, le crésol et le toluène. Par ailleurs, les produits de pyrolyse sont fortement dépendants de la composition de la résine. Ainsi, pour les résines époxy préparées avec le prépolymère DGEBA, un durcisseur différent de TETA peut entraîner la formation de produits de pyrolyse radicalement différents.

---

<sup>19</sup> MDA (autre nom DMM): 4,4'-Diaminodiphénylméthane, un durcisseur amine aromatique pour fabriquer la résine époxy

La thèse de Chairat (2015) constitue également une source importante de données, puisqu'elle concernait l'étude du même système polymère (DGEBA-TETA) et que les essais ont été réalisés sur le même four de pilote, à 590 °C. Cependant, il faut noter que le dispositif précédent ne comportait pas de filtration mais un traitement des fumées par post combustion qui empêchait de faire des bilans sur les produits de pyrolyse. Les principaux gaz permanents ( $H_2$ , CO,  $CO_2$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_2$  et  $C_2H_4$ ) ont été suivis en ligne en utilisant un analyseur de chromatographie en phase gazeuse ( $\mu$ GC) avec un prélèvement de gaz directement dans le four (contrairement à ce travail, au cours duquel les gaz ont été prélevés après filtration des goudrons). L'analyse quantitative des résultats n'a pu être effectuée du fait d'une grande incertitude liée à la position non représentative du lieu de prélèvement des gaz. L'identification des goudrons a été réalisée par l'utilisation de différentes techniques d'échantillonnage (SPA<sup>20</sup>, SPME<sup>21</sup> et Tar Protocol) couplées à des analyses ultérieures par GC/MS (Chairat, 2015). Les principaux composés identifiés par ces différentes techniques sont considérés comme les composés « majoritaires », avec notamment les espèces suivantes :

- les composés oxygénés : le 1-dodécanol, le phénol et le 4-isopropylphénol;
- les composés azotés : la pyrazine, méthyl- ; le 1H-pyrrole, -diméthyl et de aniline, N-méthyl;
- les hydrocarbures aromatiques : le benzène, le toluène et (m+p)-xylène;
- les hydrocarbures aliphatiques : l'hexadécane, l'hexadécène, le dodécane et le dodécène.

### 4.1.2 Démarche adoptée

Dans ces travaux de thèse, nous avons cherché à caractériser les produits de pyrolyse plus finement, notamment grâce à la mise en place d'une nouvelle configuration de filtration qui permet de réaliser un prélèvement cumulatif des goudrons. Les goudrons récupérés après des essais à différentes températures de palier ont ensuite été analysés par deux méthodes : l'analyse élémentaire (CHON) d'une part, et une analyse de type TD – GC/MS d'autre part. Cette dernière technique vise à déterminer la nature des molécules constituant les goudrons.

Par rapport aux travaux de la thèse d'A. Chairat, le point prélèvement pour les analyses des gaz permanents par  $\mu$ GC a été déplacé à la sortie du four, après les filtres, afin de disposer de mesures plus représentatives pour le bilan matière. Cependant, ces caractérisations restent limitées par l'impossibilité de détecter certains composés, dont notamment les produits azotés.

---

<sup>20</sup> SPA : Adsorption en Phase Solide

<sup>21</sup> SPME : Micro-Extraction en Phase Solide



Pour compléter la connaissance des composés de la famille des gaz permanents, un analyseur de procédé de type IRTF a été utilisé pour certains essais dans le four.

Enfin, jusqu'ici, les caractérisations du résidu solide avaient été effectuées uniquement par les analyses élémentaires de type CHON. Afin d'avoir une connaissance de la structure des molécules, des analyses par spectroscopie RMN<sup>22</sup> du solide en <sup>13</sup>C et <sup>1</sup>H ont été réalisées.

Les résultats présentés dans ce chapitre concernent des analyses élémentaires sur les goudrons et les résidus solides issus de différents essais en four pilote à des températures de 450 °C à 750 °C, ainsi que d'analyses de thermo désorption puis analyses GC/MS<sup>23</sup> à différentes températures. De plus, des résidus solides obtenus à partir des essais de pyrolyse en thermo-balance à des températures de 200 °C jusqu'à 800 °C ont été caractérisés par analyses élémentaires et par RMN du solide. Les gaz permanents sont analysés par un  $\mu$ GC<sup>24</sup> pour la plupart des essais du four ou de thermo balance, avec la mise en œuvre d'un dispositif d'IRTF<sup>25</sup> pour une partie des essais sur four.

## 4.2 Caractérisation des goudrons

### 4.2.1 Analyse élémentaire des goudrons

Comme détaillé au chapitre 2, les goudrons produits lors de la pyrolyse dans le four pilote sont collectés par quatre éléments de filtration différents placés en série (voir Figure 2-5 du chapitre 2) : 1) : un dévésiculateur préchauffé (Figure 4-1), 2) un dévésiculateur simple, 3) un filtre coalesceur, 4) un condenseur garni de silica gel. Cependant, seuls les goudrons des filtres 1 et 3 ont pu être prélevés en quantité suffisante pour réaliser des analyses élémentaires car trop peu de goudrons sont collectés dans le filtre 2 et de même les goudrons adsorbés par le silica gel dans le filtre 4 ne peuvent être prélevés pour analyse.

---

<sup>22</sup> RMN du solide : Spectroscopie du solide basé sur le phénomène de résonance magnétique nucléaire

<sup>23</sup> GC/MS : Chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie de masse

<sup>24</sup>  $\mu$ GC : Micro Chromatographe en phase gazeuse

<sup>25</sup> IRTF : Spectroscopie InfraRouge à Transformée de Fourier

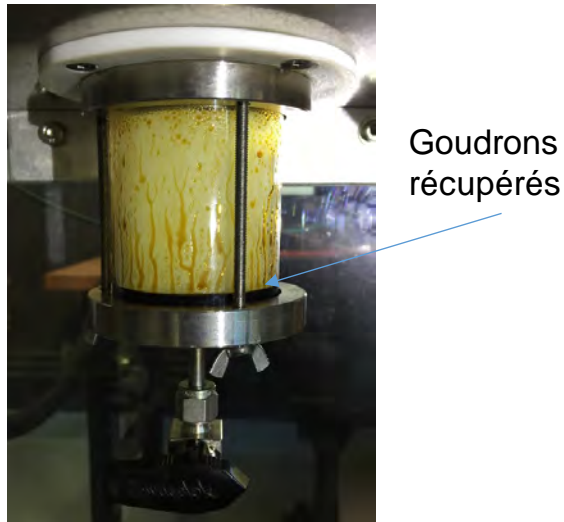


Figure 4-1 : Photographie du filtre 1 contenant des goudrons lors d'un essai en four pilote

Pour mettre en évidence une éventuelle différence de composition entre les goudrons, les analyses CHON ont été exprimées en différence massique entre les produits du filtre 1 et ceux du filtre 3. Pour comparer statistiquement les compositions des goudrons, on applique le test bilatéral de Student apparié aux mesures des quatre éléments CHON. Les  $t$ -statistiques sont calculés selon l'équation 4-1 :

$$t = \frac{\bar{d} - 0}{\frac{s_d}{\sqrt{n}}} \quad (4 - 1)$$

Avec

$t$  : indicateur statistique de la loi de Student

$\bar{d}$  : moyenne des différences des compositions entre les deux filtres (voir Tableau 4-1)

$s_d$  : écart-type des différences des compositions entre les deux filtres

$n$  : nombre d'échantillons

On obtient respectivement les p-valeurs<sup>26</sup> suivantes selon les  $t$ -statistiques de loi de Student pour CHON : 0,25 ; 0,22 ; 0,05 ; 0,29 (cf. Tableau 4-1). Ces analyses montrent qu'il n'y a pas de différence significative entre les compositions CHON des goudrons des deux filtres.

---

<sup>26</sup> p-valeurs : la probabilité pour un modèle statistique donné sous l'hypothèse nulle d'obtenir la même valeur ou une valeur encore plus extrême que celle observée.

Tableau 4-1 : Différences entre les compositions massiques des goudrons issus des filtres 1 et 3 (filtre1 moins filtre3)

Réf essai	Température de pyrolyse (°C)	C(%mas)	H(%mas)	N(%mas)	O(%mas)
G2	590	-0,1	-0,3	0,0	-1,0
G3	590	-1,0	-0,4	0,1	-0,2
G4	590	-0,2	-0,3	0,1	-1,0
G5	750	-3,4	-0,6	0,7	0,1
P8	450	1,6	0,6	0,6	-0,2
P9	450	-2,6	-0,4	0,4	0,5
<i>t</i> -statistiques		1,3	1,4	2,6	1,2
p-valeurs		0,25	0,22	0,05	0,29

Le Tableau 4-2 présente les compositions des goudrons produits à différentes températures. Les données à 450 °C sont celles utilisées pour l'établissement du bilan matière présenté au Chapitre 3.

Tableau 4-2 : Compositions élémentaires massiques des goudrons issus des essais du four pilote

Température de pyrolyse (°C)	380	450	590	750	$c_v$ <sup>27</sup>
C (%mas)	72,6	70,9	72,4	71,8	1,0%
H (%mas)	8,3	8,1	8,2	8,0	1,8%
N (%mas)	3,4	3,5	3,1	3,3	5,3%
O (%mas)	11,6	12,0	11,9	10,8	4,9%
Autre (%mas)	4,2	5,5	4,3	6,2	18,9%

Les coefficients de variations ( $c_v$ ) sont calculés par l'équation 4-2 qui représente la dispersion des données.

$$c_v = \frac{\sigma}{\mu} \times 100\% \quad (4 - 2)$$

Avec

$\sigma$  : Ecart-type des données

$\mu$  : Moyenne des données

On constate que les compositions CHON des goudrons issus des essais du four pilote varient peu selon les températures de pyrolyse dans l'intervalle de température 380 à 750 °C ( $c_v \ll 10\%$ ). En effet, les goudrons analysés sont les produits cumulés pendant tout le cycle de pyrolyse. Il est donc possible de proposer une composition caractéristique des goudrons de pyrolyse de l'époxy (DGEBA-TETA) valable sur cette plage de température. Les valeurs moyennes obtenues pour l'ensemble des mesures des goudrons mènent à la formule

<sup>27</sup>  $c_v$  : Coefficient de variation ou écart-type relatif

C<sub>17,1</sub>H<sub>24,5</sub>O<sub>2,0</sub>N<sub>0,8</sub>, qui est similaire à celle issue des analyses CHON réconciliées des goudrons collectés à 450 °C et détaillées au Chapitre 3 (C<sub>17,07</sub>H<sub>24,49</sub>O<sub>2,04</sub>N<sub>0,78</sub>).

#### 4.2.2 Analyse des goudrons par thermo-désorption couplée avec la GC-MS

Afin d'apporter des informations complémentaires sur la nature des molécules de goudrons récupérés dans les filtres du four pilote, des analyses par TD-GC/MS<sup>28</sup> ont été réalisées par la société Polymex<sup>29</sup>. Les goudrons analysés, prélevés dans le filtre 1, sont issus de 4 essais à différentes températures de pyrolyse, soit G5 – 750°C, G6 – 380°C, G7 – 590°C et G8 – 775°C. Comme détaillé au Chapitre 2 (section 2.2.3.5), la thermo-désorption consiste à identifier et quantifier les composés volatils lors d'un chauffage sous azote à 150 °C pendant une heure. Les résultats des chromatogrammes complets sont regroupés en ANNEXE VIII.

Le Tableau 4-3 montre les 3 familles de composés détectés dans les goudrons par TD-GC/MS : aromatiques, aliphatiques et oxiranes. Les pourcentages correspondent aux importances relatives calculées à partir des aires des pics dans les chromatogrammes. Les composés aromatiques et aliphatiques sont majoritaires pour les quatre essais. Les aromatiques sont les composés prédominants et leur proportion augmente légèrement lors de l'augmentation de la température de pyrolyse. Les oxiranes sont peu présents à basse température et disparaissent quand la température monte jusqu'à 750 °C. Ce phénomène a été aussi observé dans les essais de Pyro-GC/MS (cf. ANNEXE IX), où la résine se dégrade en différents fragments par une chauffe quasi instantanée (vitesse de chauffe de l'ordre de 60 °C/s).

Tableau 4-3 : Familles des composés détectés dans les goudrons par TD-GC/MS - Sommes des proportions relatives normalisées à 100%

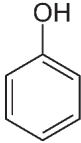
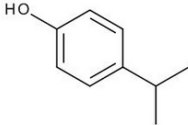
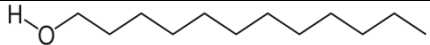
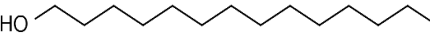
Référence d'essais	Température de pyrolyse (°C)	Nb de composés	Aromatiques (%)	Aliphatiques (%)	Oxiranes (%)
G6	380	19	71,9	26,5	1,6
G7	590	30	77,0	22,5	0,6
G5	750	29	74,1	24,9	0
G8	775	26	76,8	23,2	0

Le Tableau 4-4 présente les principaux composés détectés par TD-GC/MS : le phénol et le 4-isopropylphénol pour les composés aromatiques, le 1-dodécanol et le 1-tétradécanol pour les composés aliphatiques. Ces quatre composés ont également été détectés par l'utilisation d'un Tar protocole et par les techniques d'analyses SPA et SPME dans les travaux d'A. Chairat.

<sup>28</sup> TD-GC/MS : thermo-désorption couplée avec la chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie de masse

<sup>29</sup> Polymex : Société Polymex – Actipole Saint Charles-131 avenue de l'étoile 13710 Fuveau - France

Tableau 4-4 : Principaux composés détectés par TD-GC/MS

Composé	Formule chimique	Structure
Phénol	$C_6H_6O$	
4-isopropylphénol	$C_9H_{12}O$	
1-dodécanol	$C_{12}H_{26}O$	
1-tétradécanol	$C_{14}H_{30}O$	

La Figure 4-2 indique les proportions massiques (> 98%) des composés des goudrons analysés par TD-GC/MS pour les quatre essais en ignorant les composés d'oxirane (< 2%). Le phénol et le 1-isopropylphenol sont majoritaires dans les composés aromatiques. Cependant il reste encore de 18% à 30% d'autres espèces aromatiques qui sont principalement des composés phénoliques. Il n'est pas possible de les identifier car elles varient beaucoup selon les essais. Les composés aliphatiques sont beaucoup moins variables. Le 1-dodécanol seul compte pour environ 70% de l'ensemble des espèces aliphatiques.

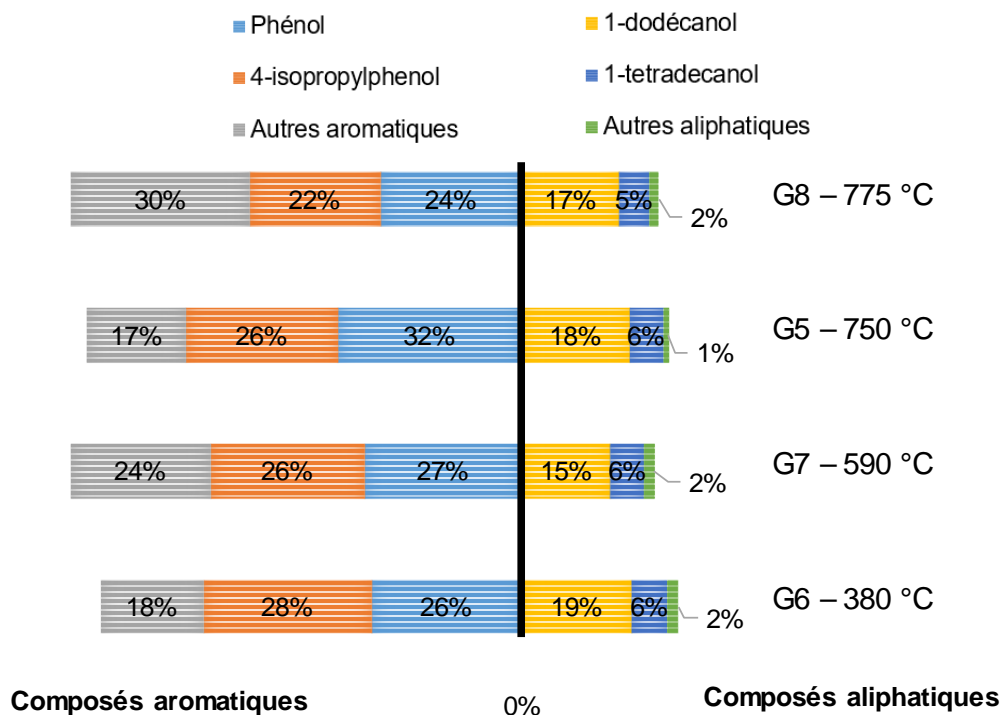


Figure 4-2 : Principaux composés aromatiques et aliphatiques détectés par TD-GC/MS - Sommes des proportions normalisées à 100%

Le Tableau 4-5 présente les moyennes et les coefficients de variation des proportions des 4 principaux composés de goudrons ainsi que des autres aromatiques. Les valeurs sont obtenues par analyse TD-GC/MS sur les goudrons de G5, G6, G7 et G8. Etant donné les valeurs de  $c_v$  (<12%), les variations des compositions des goudrons selon les différents essais et différentes températures ne sont pas significatives. Dans la gamme de température étudiée (380-775 °C), on peut donc utiliser les concentrations moyennes pour représenter les goudrons.

Tableau 4-5 : Moyennes et coefficients de variation des proportions pour les 4 composés principaux des goudrons - Valeurs obtenues par analyse TD-GC/MS sur les goudrons de G5, G6, G7 et G8

Composé	Moyenne des proportions	
	(%)	$c_v$
Phénol	27	12%
4-Isopropylphenol	26	10%
Autres aromatiques	24	28%
1-dodécanol	17	9%
1-tetradécanol	6	7%
Total	100	-

Basé sur les composés du Tableau 4-5, on peut calculer une molécule modèle de type  $C_xH_yO_z$  qui représente la composition globale des goudrons. L'élément azote n'est pas pris en compte dans cette molécule modèle car en concentration trop faible pour que les molécules le contenant puissent être quantifiées. Pour réaliser le calcul, il est supposé que les 24% de molécules aromatiques non identifiées (« Autres aromatiques » dans le Tableau 4-5) sont assimilées au phénol, soit  $C_6H_6O$ . Nous avons ainsi obtenu  $C_{17,1}H_{25,5}O_{2,1}$  en normalisant le nombre de carbone à 17,1 qui se rapproche notablement de la formule ( $C_{17,1}H_{24,5}O_{2,0}$ ) établie à partir des analyses élémentaires des goudrons.

### 4.3 Caractérisation des gaz permanents

Comme déjà présenté dans le Chapitre 2, un  $\mu$ GC est couplé à la sortie du pyrolyseur (four pilote ou thermo-balance), après les filtres des goudrons pour caractériser les gaz permanents dans les produits de pyrolyse. Dans le chapitre 3, les masses des gaz permanents ont été calculées à partir de l'intégration des concentrations mesurées par le  $\mu$ GC. Dans cette partie, on exploite plus finement les résultats issus du  $\mu$ GC, en s'attachant à l'influence de la température sur l'évolution des gaz. De plus, on explore les potentialités de l'analyse IRTF, connecté au procédé du four pilote en même endroit que le  $\mu$ GC.

### 4.3.1 Evolution des gaz permanents en fonction de la température ( $\mu$ GC)

La Figure 4-3 montre l'évolution des concentrations en gaz permanents lors de la pyrolyse au cours d'un essai avec le four pilote, à 775 °C (la température la plus élevée de nos essais en four pilote). Sur la Figure 4-4, les évolutions sont tracées en fonction de la température mesurée dans le four. Un premier dégagement de CO<sub>2</sub> est détecté au tout début de la pyrolyse, à une température d'environ 200 °C. A partir de 350 °C, les relâchements en CO et CO<sub>2</sub> dominant. Ces dégagements diminuent assez rapidement à partir de 450 °C. Un regain de dégagement gazeux est observé pour les espèces CH<sub>4</sub><sup>30</sup> et C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> entre 550 °C et 600 °C. Au-delà de 600 °C, un dégagement important d'H<sub>2</sub> est observé accompagné par C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> et une deuxième émission de CO et CO<sub>2</sub>. Leurs concentrations augmentent progressivement jusqu'à la température de palier (775 °C). Comme l'illustre la Figure 4-3, dès la stabilisation de la température de palier, tous les dégagements gazeux diminuent, mais ils persistent jusqu'à la fin du palier.

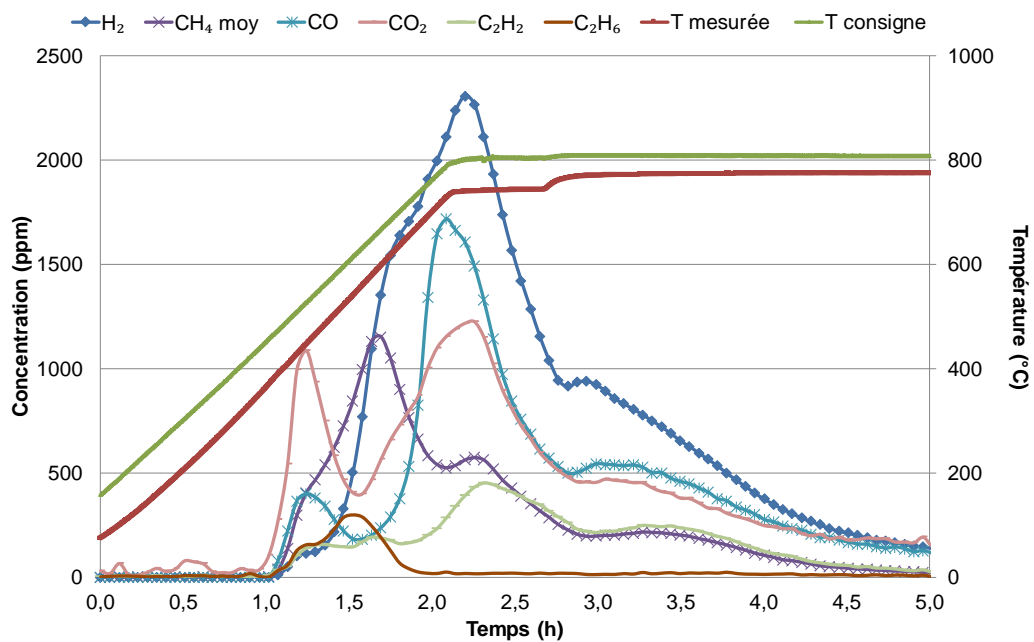


Figure 4-3 : Suivi des gaz permanents par  $\mu$ -GC pour l'essai de pyrolyse « G8 » jusqu'à 775 °C

<sup>30</sup> CH<sub>4</sub><sub>moy</sub> : CH<sub>4</sub> a été mesuré par deux différentes colonnes dans l'analyseur  $\mu$ GC. On prend la valeur moyenne pour représenter les concentrations de CH<sub>4</sub>.

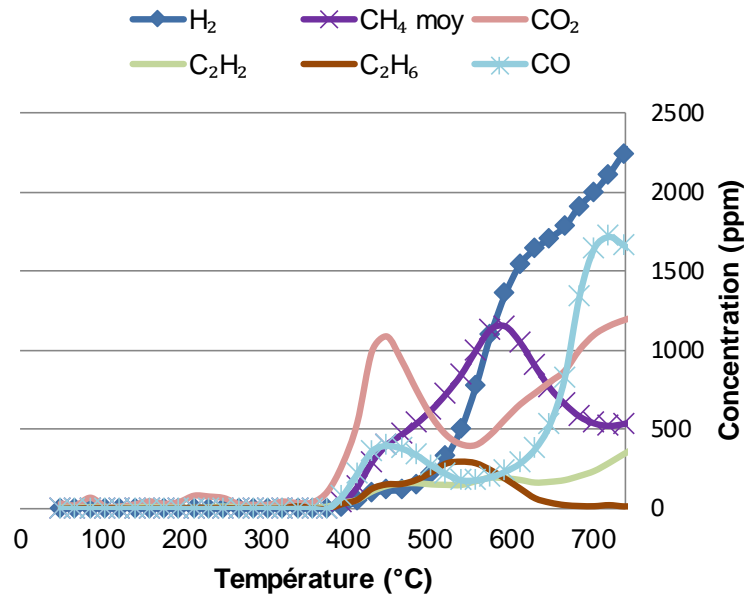


Figure 4-4 : Suivi des gaz permanents par analyses  $\mu$ -GC en fonction de la température dans le four pour l'essai de pyrolyse « G8 » jusqu'à 775 °C

Aux températures de palier plus basses, les relâchements des gaz ont une allure similaire et les mêmes composés sont retrouvés. Tableau 4-6 regroupe les variations des compositions volumiques (par rapport à la somme des volumes du gaz) des gaz permanents en fonction de la température de pyrolyse au cours des différents essais du four de pyrolyse. Avec la croissance de température de 380 °C jusqu'à 775 °C, la proportion de gaz permanents ( $M_G\%$ ) par rapport à la masse de résine initiale augmente de 1,5 à 7,7% en masse. Comme la masse de résine initiale est identique pour les 4 essais (environ 20 h), la quantité absolue de gaz permanents augmente donc avec la température. Au niveau des composés, dont les quantités sont reportées sur la Figure 4-5, on peut observer que le  $CO_2$  domine à basse température (380 °C) mais devient moins important au-delà de 600 °C. La diminution de la quantité de  $CO_2$  est corrélée à une croissance importante de  $H_2$  et  $CO$  jusqu'à une haute température (775 °C). Rappelons que la molécule d' $H_2$  peut se dégager depuis les cycles aromatiques jusqu'à une température supérieure à 600 °C (Bishop, Smith, 1970). Par ailleurs, la prédominance de  $CO$  à haute température est probablement liée à l'équilibre entre  $CO$  et  $CO_2$ .

Tableau 4-6 : Compositions des gaz permanents en fonction de la température de pyrolyse

Essais	T (°C)	Résine (g)	$H_2$ (%vol)	$CO$ (%vol)	$CO_2$ (%vol)	$CH_4$ (%vol)	$C_2H_2$ (%vol)	$C_2H_6$ (%vol)	$M_G\%$ (%mas)
G6	380	21,2	3,8	5,3	63,1	13,2	5,9	5,5	1,5
P2	450	21,5	10,7	11,0	34,8	25,1	7,1	11,2	2,4
G4	590	21,7	23,2	12,0	30,2	22,4	7,5	4,3	6,6
G8	775	21,0	33,6	20,9	22,2	13,3	7,9	2,2	7,7



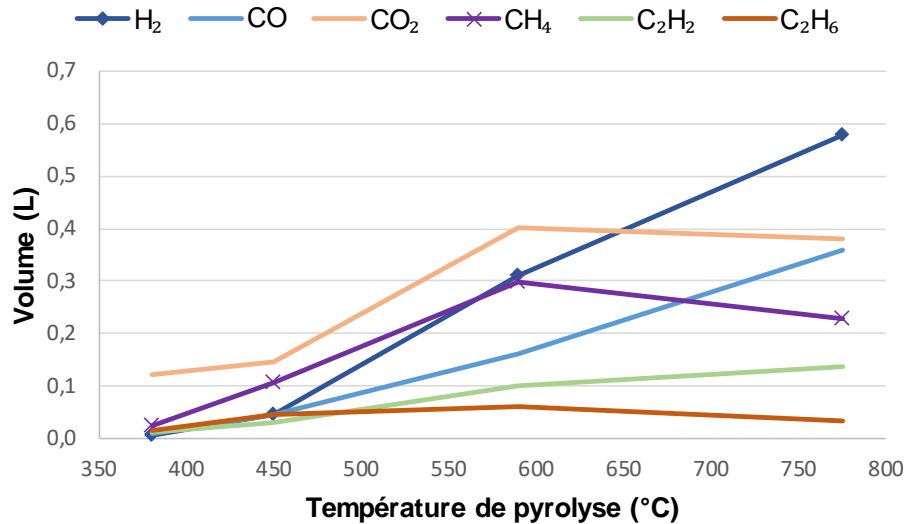


Figure 4-5 : Volumes des gaz permanents produits à différentes températures de pyrolyse

#### 4.3.2 Analyse des gaz par couplage avec un analyseur IRTF

L'analyseur de gaz IRTF présenté au Chapitre 2 (paragraphe 2.2.3.3) a permis de disposer d'analyses en ligne, complémentaires sur les gaz de pyrolyse pendant les essais sur four pilote. Notons que la ligne de prélèvement a été connectée après les filtres afin d'éviter le bouchage de la ligne de prélèvement par les goudrons et l'endommagement de l'équipement d'analyse.

Les données complémentaires obtenues grâce aux analyses par IRTF permettent de compléter les analyses des gaz permanents réalisées jusqu'ici par  $\mu$ GC. En effet, parmi les composés détectés, on note la présence de gaz azotés : l'ammoniac  $\text{NH}_3$ , la pyridine  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$  et des traces de  $\text{NO}$  et  $\text{N}_2\text{O}$  (<10 ppm). Certains hydrocarbures plus lourds (par exemple le propène) sont également identifiés par IRTF.

La Figure 4-6 représente, pour l'essai de pyrolyse G7 à 590 °C, les évolutions des teneurs de l'ensemble des gaz permanents mesurés par les deux types d'analyse : le  $\mu$ GC et l'IRTF. Du fait des limites des deux techniques, le méthane ( $\text{CH}_4$ ) est la seule espèce commune aux deux analyses. On vérifie grâce au méthane la cohérence des valeurs.

A partir d'environ 350 °C, les espèces  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}$  et  $\text{CO}_2$  apparaissent comme les espèces majoritaires d'une première étape de la pyrolyse. Vers 500 °C, les alcanes de type  $\text{C}_2\text{H}_6$  et  $\text{CH}_4$  deviennent dominants. Finalement, les teneurs en hydrogène et en hydrocarbures insaturés tels que  $\text{C}_2\text{H}_2$  et  $\text{C}_2\text{H}_4$  montent progressivement jusqu'à leurs maxima quand le palier de température est atteint. En même temps, une augmentation des concentrations en  $\text{CO}_2$  et  $\text{CO}$  est observée en palier.

#### 4.4 Caractérisation des résidus solides

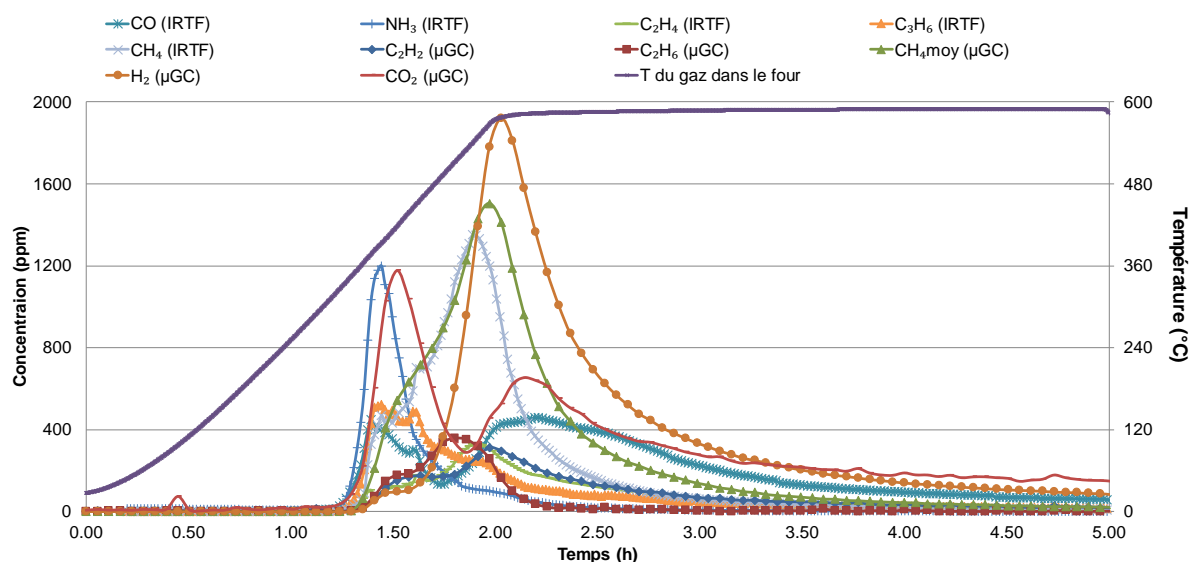


Figure 4-6 : Suivi des gaz permanents par  $\mu$ -GC et IRTF pour l'essai de pyrolyse « G7 » jusqu'à 590 °C

L'intégration des profils de  $\text{NH}_3$  et  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$  en fonction du temps permet d'obtenir la masse des espèces azotés dégagées et donc de proposer un bilan massique pour l'élément azote, en exploitant les analyses élémentaires des goudrons et du résidu issus de l'essai de pyrolyse à 590 °C (G7). Le bilan est présenté dans le Tableau 4-7. On note que la pyridine dosée par IRTF est sous forme liquide à température ambiante (température d'ébullition de 115,35 °C), cette molécule est donc considérée comme un goudron, et ajoutée dans le bilan matière au goudrons récupérés dans les filtres. Par ailleurs, l'ammoniac  $\text{NH}_3$  (température d'ébullition de -33,34 °C) est un gaz permanent ; cette molécule constitue la seule source d'azote dans les gaz permanents. On constate qu'après la pyrolyse la majorité de l'azote (56,1% en masse) réside dans les goudrons. La masse totale d'azote fait apparaître un manque d'environ 10,1 par rapport à la quantité initiale présente dans la résine. Cette valeur est à rapprocher des 15% en masse manquant dans le bilan matière global non réconcilié (Chapitre 3), et peut être attribuée à la non récupération d'une partie des goudrons.

Tableau 4-7 : Bilan d'élément d'azote de l'essai de pyrolyse à 590 °C

Bilan azote	Résine initiale	Résidu (CHON)	Gaz (IRTF)	Goudrons (IRTF + CHON)	N total dans les produits
Masse d'azote (g)	0,76	0,18	0,08	0,43	0,68
Proportion (%mas)	100,0	23,1	10,7	56,1	89,9

#### 4.4 Caractérisation des résidus solides

Ce chapitre concerne les analyses menées sur les résidus solides récupérés en fin de pyrolyse. L'objectif du procédé étant de réduire à son minimum la teneur en hydrogène dans le

résidu, on cherche à connaître la nature des composés contenant l'hydrogène résiduel, en fonction de la température de pyrolyse, paramètre majeur du procédé. Les seules analyses pertinentes réalisées jusqu'ici sont les analyses élémentaires globales de type CHON effectuées sur les résidus. Celles-ci indiquent clairement une décroissance globale de la quantité en hydrogène en fonction de la température (cf. Figure 3-6 du chapitre 3) sans toutefois s'annuler dans la gamme des températures de traitement envisagées (de 400 à 800 °C). Les teneurs résiduelles en hydrogène sont de l'ordre de 1 - 1,5% après un traitement à 800 °C de plusieurs heures.

En complément des analyses CHON, nous avons exploré les possibilités offertes par des analyses en RMN du solide (Fiquet *et al.*, 2018), une méthode susceptible de donner des informations sur les modes de dégradation ainsi que sur la position de l'hydrogène résiduel dans la structure du résidu. Pour ce faire, nous avons préparé des petites quantités d'échantillons supplémentaires en utilisant le dispositif d'ATG. Le mode de préparation des échantillons, ainsi qu'une discussion sur l'allure globale des thermo-grammes sont également présentées dans cette partie.

##### 4.4.1 Elaboration des échantillons de résidus solides

Les traitements en thermo balance permettent une bonne maîtrise des paramètres de traitement (température, débit de gaz, pureté de l'atmosphère, vitesse de chauffe) et garantissent la bonne reproductibilité des traitements. Les échantillons de résidus considérés ici sont donc produits par des traitements thermiques dans une thermo-balance sous argon ultra pur couplée avec un  $\mu$ GC. La résine époxy utilisée est la même que celle utilisée dans des essais en four pilote, et réduite en petits blocs ou en poudre.

Une première série d'échantillons a été élaborée avec le cycle thermique suivant, pour lequel seule la température de palier varie :

- Stabilisation de la température à 30 °C et purge de l'atmosphère de la thermo-balance (au moins 40 minutes de balayage sous argon) afin d'obtenir une teneur en oxygène non détectable par  $\mu$ GC.
- Vitesse de chauffe : 5 °C/min
- Palier en température : 10 heures (ou 2 heures pour les cycles au-delà de 500 °C) à une température comprise entre 200 et 800 °C.
- Descente 20°C/minute jusqu'à 20 °C

La durée de palier a été réduite à 2 heures pour les cycles réalisés au-delà de 500 °C car on n’observe plus d’évolution de masse en thermo balance à partir d’une heure en palier. Les analyses de gaz confirment aussi l’arrêt des émissions de gaz et donc l’absence de réaction.

Après essai, le résidu est retiré du creuset, mis à l’étuve à 100 °C puis placé dans un pilulier fermé afin d’éviter sa prise de l’humidité dans l’atmosphère.

La liste des différents échantillons est reportée dans le Tableau 4-8. Plusieurs cycles identiques (au moins 2) sont nécessaires pour obtenir suffisamment de matière (environ 10 mg) pour réaliser les analyses. Les essais sont réalisés avec une vitesse de chauffe de 5 °C/min.

Tableau 4-8 : Conditions de réalisation des échantillons (série 1)

Référence échantillons	S1-20	S1-200	S1-250	S1-300	S1-325	S1-350	S1-400	S1-450	S1-500	S1-550	S1-650	S1-800
Température (°C)	Résine initiale	200	250	300	325	350	400	450	500	550	650	800
Temps de palier (h)	-	10	10	10	10	10	10	10	2	2	2	2

Suite aux premières caractérisations des résidus par RMN, une deuxième série d’échantillons a été préparée pour préciser le comportement des résidus entre 500 °C et 800 °C. Lors de cette deuxième série de préparation d’échantillon, un temps de palier de 10 heures a été respecté afin d’éviter toute différence de préparation et une ambiguïté d’interprétation. Cependant pour préparer des quantités plus importantes d’échantillons, la vitesse de chauffe a été réduite à 1 °C/min au lieu de 5 °C/minute, considérant que l’effet de la vitesse de chauffe était négligeable par rapport à la durée de palier. En effet, d’un point de vue pratique, une vitesse de chauffe plus lente permet de mettre une masse initiale de résine plus importante sans débordement de la nacelle. Un point de comparaison a été réalisé pour la température de 600 °C avec la préparation d’un échantillon pour chaque vitesse. Une liste des échantillons de cette deuxième série est présentée dans le Tableau 4-9. Les échantillons élaborés avec une vitesse de chauffe de 1 °C/min sont repérés S2- XXX/1.

Tableau 4-9 : Conditions de réalisation des échantillons (série 2)

Référence échantillons	S2-500	S2-550	S2-600	S2-600/1	S2-650/1	S2-700/1
Température (°C)	500	550	600	600	650	700
Vitesse de chauffe (°C/min)	5	5	5	1	1	1

#### 4.4.2 Perte de masse et analyse élémentaire des résidus

La Figure 4-7(a) montre les thermo-grammes issus de la pyrolyse de résine époxy avec la vitesse de chauffe de 1, 2, 5 ou 10 °C/min jusqu’à 650 °C. On constate que l’essentiel de la

perte masse a lieu entre 300 et 450 °C avec une vitesse maximale de perte de masse vers 350 °C. On retrouve également ce comportement pour les différentes températures de pyrolyse.

Dans la Figure 4-7(b), les analyses DTG montrent généralement une seule étape apparente de la dégradation, avec une petite variation au tout début de la perte de masse. Cette première perte de masse pourrait provenir de la volatilisation d'une fraction du durcisseur. Le reste est dû à la décomposition de la matrice d'époxy.

Les résultats de la Figure 4-7 indiquent que la vitesse de chauffe affecte la plage de température où la décomposition de résine époxy se produit. Plus cette vitesse est élevée, plus la décomposition se produit à une température de pyrolyse élevée.

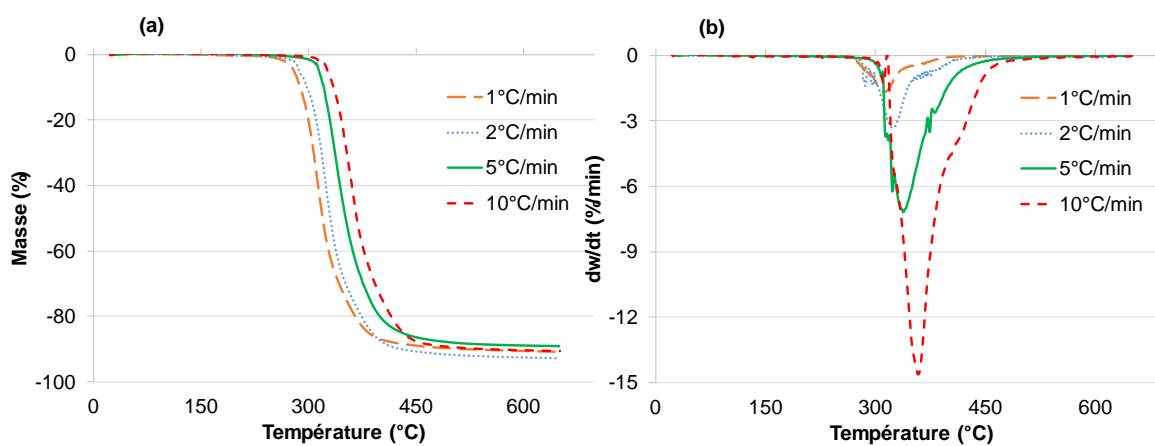


Figure 4-7 : Analyses d'ATG (a) et DTG (b) de la résine époxy avec la vitesse de chauffe de 1, 2, 5 ou 10 °C/min jusqu'à 650 °C

Les compositions issues des résultats d'analyses chimiques élémentaires C, H, O et N sont représentées dans la Figure 4-8. La précision relative des analyses est de 0,3% massique. L'analyse des résultats montre que le résidu solide est composé principalement de carbone avec une teneur supérieure à 70%mas. Lors de l'augmentation de la température de pyrolyse, à partir de 200 °C, la teneur en carbone augmente notablement (environ 15%), au détriment des teneurs en hydrogène et en oxygène (-5 et -12% respectivement). L'augmentation de la teneur en carbone avec la température est supposée provenir de craquages de groupes fonctionnels pendant la pyrolyse, tels que -OH, C-H, C-O, C=O et C-O-C. Dans le cas de la pyrolyse de la biomasse, une diminution de ces groupes fonctionnel à des températures élevées reflète la carbonisation et résulte de la rupture et de la reconstruction des cycles aromatiques, ce qui libère une quantité importante d'H<sub>2</sub> (Chen et al., 2012). En plus de H<sub>2</sub>, les dégagements des gaz CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, CO et CO<sub>2</sub> entraînent les diminutions des teneurs en hydrogène et oxygène.

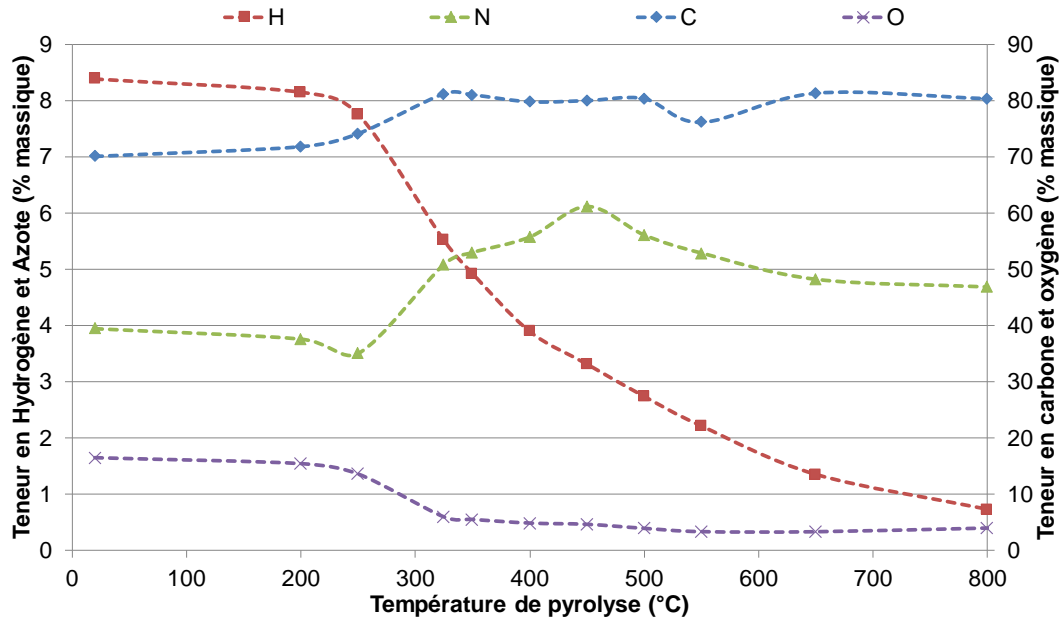


Figure 4-8 : Evolution des compositions élémentaires du résidu solide en fonction de la température de pyrolyse

#### 4.4.3 Analyse du système polymère DGEBA-TETA en $^{13}\text{C}$ CPMAS

Comme détaillé au Chapitre 2, le CP/MAS (Cross-Polarisation/Magic Angle Spinning) est une configuration qui permet d'obtenir des spectres de haute résolution par transfert de polarisation entre le proton abondant et le carbone 13. Même si les analyses réalisées sur solides donnent des pics moins résolus que pour des échantillons liquides, on peut identifier correctement les différentes contributions des carbones de la structure époxy.

La Figure 4-9 présente une analyse RMN sur la résine liquide DGEBA avant ajout du durcisseur.

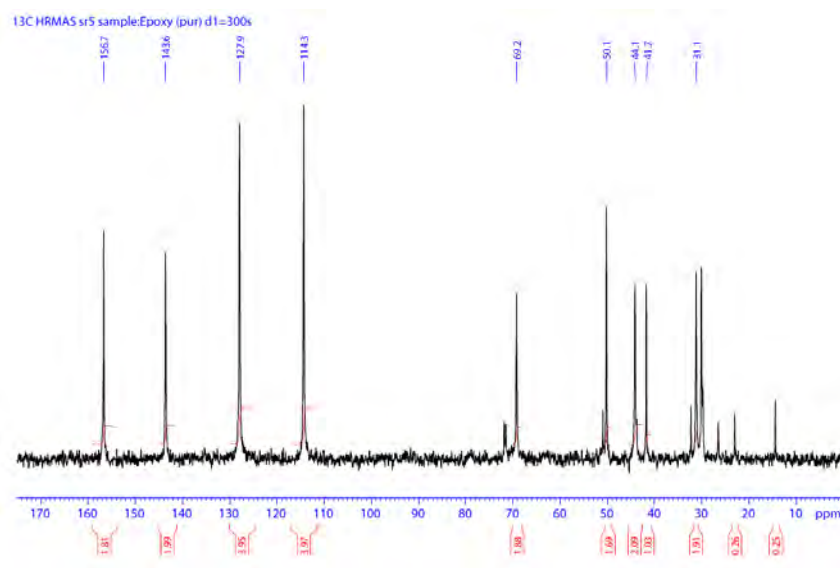


Figure 4-9 : RMN  $^{13}\text{C}$  sur la résine DGEBA sans le durcisseur d'amine (système Epofix de Struers)

L'analyse a une bonne résolution et on peut la comparer avec la prédiction par le calcul à partir de la structure du polymère (Figure 4-10) effectué par le logiciel de simulation, « ACD/NMR predictors ». Ce logiciel permet de calculer à partir d'une structure moléculaire les déplacements chimiques en RMN du  $^{13}\text{C}$  et  $^1\text{H}$ . Les résultats calculés correspondent à la molécule polymérisée. Ils s'accordent bien avec l'analyse du système étudié (Figure 4-10).

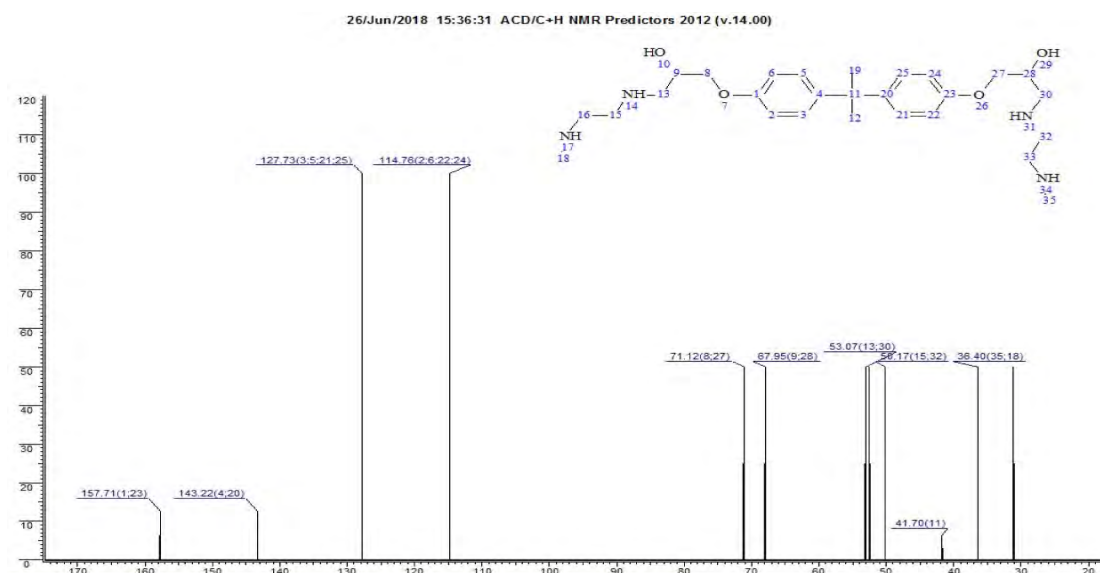


Figure 4-10 : Prédiction des déplacements chimiques en fonction de la structure par le logiciel de simulation « ACD/NMR predictors »

En examinant sur la Figure 4-11 l'analyse de la résine seule (en noir) et celle du système polymérisé solide (en rouge), on note l'élargissement des bandes, la contribution du durcisseur amine et la présence d'additifs (composés d'oxirane) dans la résine DGEBA initiale, sans doute des agents fluidifiants permettant d'ajuster la viscosité de la résine.

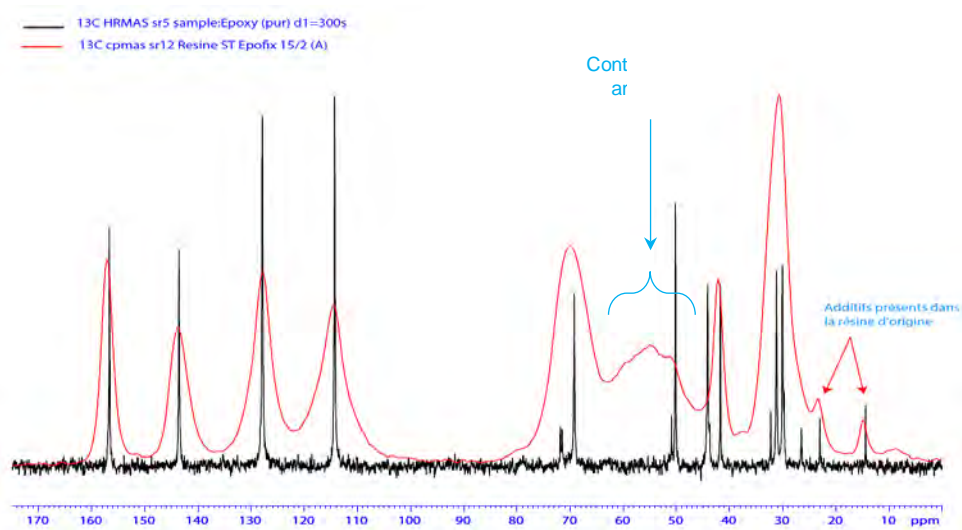


Figure 4-11 : Superposition des analyses RMN de la résine seule et du système DGEBA-TETA

Nos données peuvent être comparées aux résultats publiés dans la littérature obtenus à partir d'un système chimique similaire, comme par exemple les travaux<sup>31</sup> de (Longiéras et al., 2007) sur le comportement de l'époxy sous irradiation (Figure 4-12 et Figure 4-13).

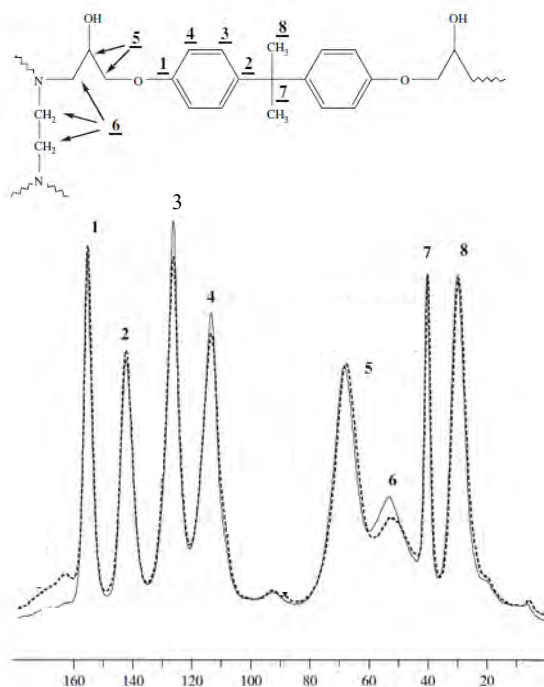


Figure 4-12 : Attribution des déplacements en  $^{13}\text{C}$  CP/MAS dans la structure du système époxy DGEBA/TETA selon Longiéras et al. (Longiéras et al., 2007) ; les spectres en tiret uni sont obtenus à 10 MGy/He et les spectres en tiret-point sont obtenus à 5 MGy/O<sub>2</sub>

Le spectre  $^{13}\text{C}$ -RMN mesuré avec la résine initiale est très similaire aux résultats publiés dans la littérature pour un système chimique équivalent DGEBA/TETA d'un autre fournisseur (Longiéras et al., 2007)(Benard et al., 2006). On reprendra l'indexation de ces résultats pour l'attribution des déplacements chimiques observés (Tableau 4-10).

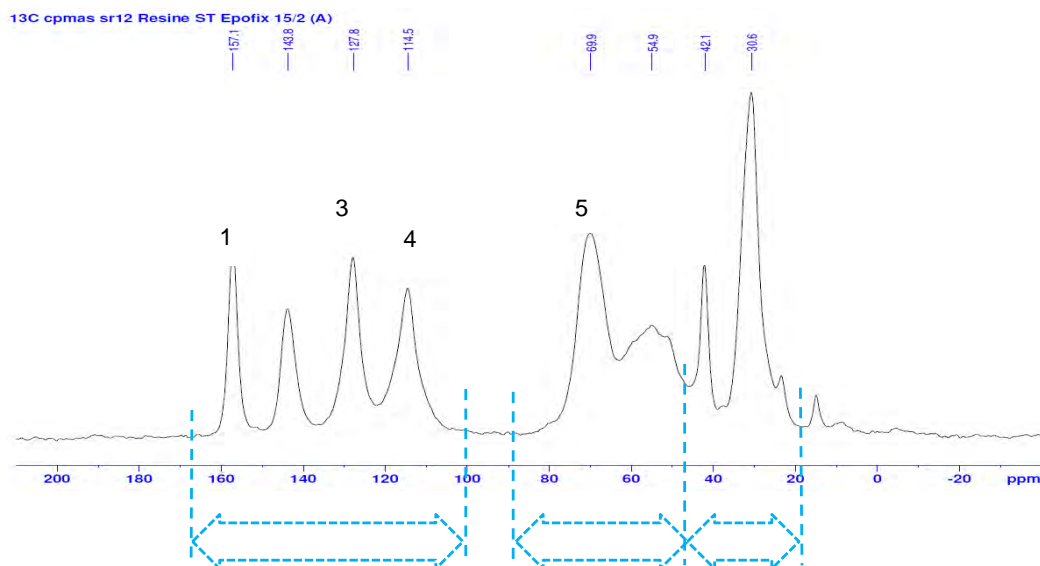
<sup>31</sup> Conditions d'analyse en solution dans  $\text{CDCl}_3$ , à température ambiante, par RMN haute résolution, vitesse de rotation de 15 kHz et 2 ms de cross polarisation, sur équipement BRUKER Avance 400MHz



Tableau 4-10 : Attribution des déplacements chimiques pour le système Epofix de Struers en  $^{13}\text{C}$  CPMAS

Attribution chimique	Position du carbone dans la structure	Déplacement (ppm) selon (Longiéras et al., 2007) et (Benard et al., 2006))	Déplacement (ppm) par analyse (Figure 4-13)
Groupe méthoxyl carbone quaternaire	1	158 - 156	157,1
Carbone aromatique lié à O	2	144 - 143	143,8
Carbone aromatique -CH	3	129 - 127	127,8
Carbone protoné -CH	4	115 - 114	114,5
Carbo hydrates CH-O, CH <sub>2</sub> -O	5	70 - 69	69,9
Groupe methoxyl amine CH <sub>2</sub> -N	6	56,1	54,9
Carbone quaternaire -C-	7	42 - 41	42,1
Méthylène CH <sub>3</sub>	8	32 - 31	30,6
Méthyl carbone	9	-	22

Les différents groupes ont été catégorisés en 3 types : A, B et C pour simplifier les interprétations (voir Figure 4-13). Les carbones aromatiques (pics référencés 1, 2, 3, 4) sont sur l'intervalle A de 170 à 100 ppm. Les carbones liés aux atomes d'oxygène ou d'azote (pics référencés 5 et 6 correspondant aux C-O et C-N) sont sur l'intervalle B de 100 à 45 ppm. La contribution des carbones aliphatiques (pics référencés 7 et 8 correspondant aux -C- et -CH<sub>3</sub>) est sur l'intervalle C de 45 à 20 ppm.

Figure 4-13 : Analyse sur le système époxy de cette étude à 20°C en  $^{13}\text{C}$  CPMAS à 12kHz

#### 4.4.4 Evolution de la structure des résidus en fonction de la température de pyrolyse

Des analyses RMN ont été réalisées dans des conditions identiques sur les différents résidus ayant subi une pyrolyse de 200 à 800 °C sous argon. Les résultats sont présentés sur la Figure 4-14 et la Figure 4-15.

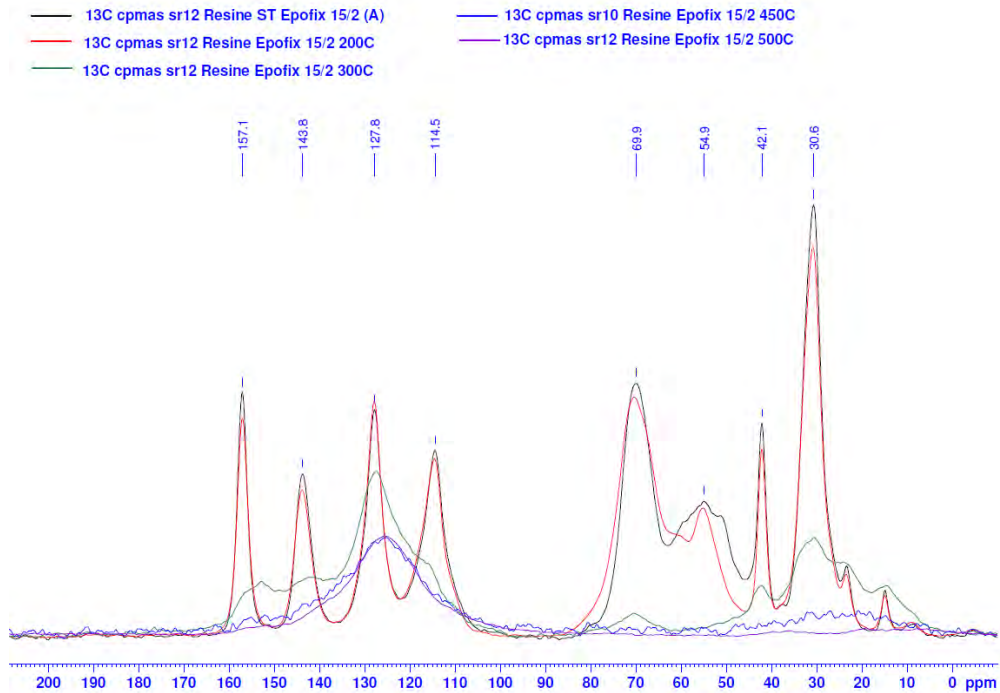


Figure 4-14 : Evolution des analyses en  $^{13}\text{C}$  CP/MAS en fonction de la température de pyrolyse de 200°C à 500°C

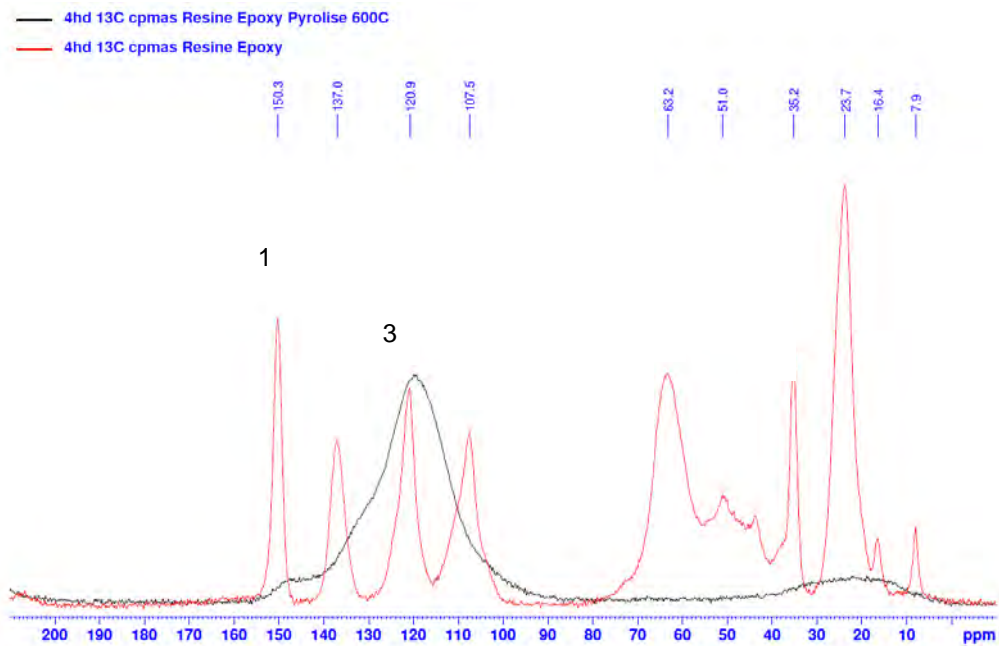


Figure 4-15 : Comparaison des analyses de la résine époxy initiale et du résidu de pyrolyse à 600 °C en  $^{13}\text{C}$  CP/MAS (12 kHz)

L'évolution de la structure est très rapide entre 200 et 300 °C (Figure 4-14, spectres en rouge et en vert). Les groupes C-O et C-N sont impactés dès 200 °C par le traitement thermique (pics 5 et 6 de la Figure 4-15) puis les carbones des cycles aromatiques pour finalement ne faire apparaître à 600 °C qu'un large massif à 120 ppm. Le signal diminue mais reste détectable du fait de la présence résiduelle de protons. On interprète ce résultat par une poly-substitution progressive des cycles aromatiques et la présence de carbone poly-aromatique. La Figure 4-16 montre les déplacements liés au carbone en fonction de son environnement chimique. Pour une structure cyclique ils couvrent un domaine de 150 à 100 ppm.

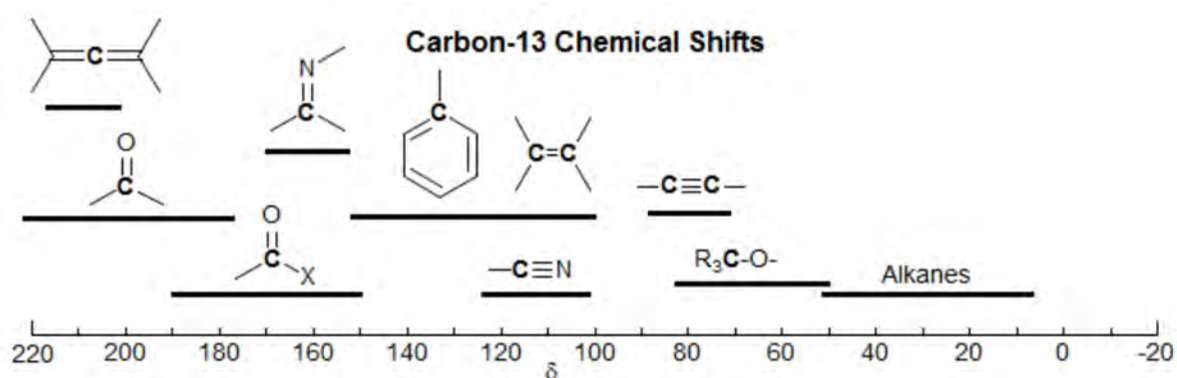


Figure 4-16 : Déplacements chimiques suivant les différents environnements du carbone (Bock, Pedersen, 1983)

Pour mettre en évidence l'évolution de la structure en fonction de la température, les contributions des différents groupes chimiques ont été intégrées séparément. Les évolutions représentées sur la Figure 4-17 montrent que les transformations ont lieu dès 250 °C avec une décroissance rapide de la contribution des groupements C-O et C-N. Ceci est confirmé dans la littérature lors des études sur la dégradation du réseau DGEBA/TETA sous irradiation, qui note que les sites les plus fragiles sont situés dans la partie amine (Longiéras et al., 2007). On trouve aussi dans la littérature de la pyrolyse de biomasse que le groupement C-O se dégrade à partir de 250 °C, libérant les gaz CO et CO<sub>2</sub> (Chen et al., 2012). Ensuite les groupements aliphatiques (-C- et -CH<sub>3</sub>) se dégradent. Les carbones liés aux cycles aromatiques sont les plus résistants et persistent jusqu'à 500 °C. A 600 °C, la comparaison avec les analyses précédentes n'est plus possible comme on peut le voir sur la Figure 4-15 car la structure est totalement transformée. Des structures cycliques se formeraient à partir de 600 °C à partir des cycles aromatiques existants.

La disparition des composés azotés semble en contradiction avec l'analyse chimique élémentaire qui montre que les teneurs en azote restent constantes dans les résidus. Cependant, il faut prendre en compte la volatilisation progressive des espèces volatiles (et donc leur disparition du résidu) et en particulier les composés issus du durcisseur. D'autre part, les

composés azotés persistants n'ont plus de liaisons avec le groupement polymère mais ils peuvent rester piégés dans les résidus avec un autre environnement chimique.

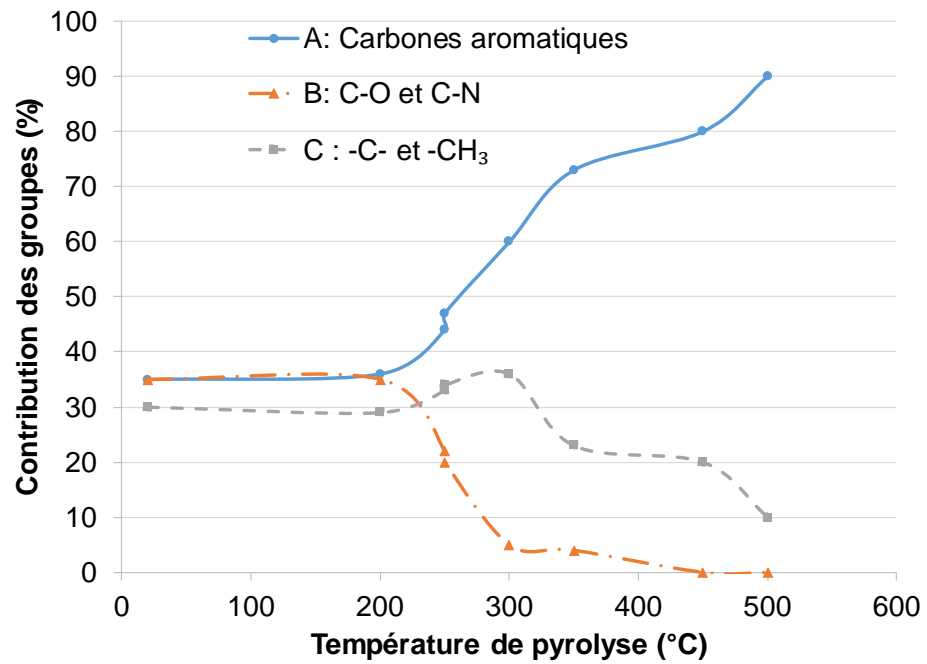


Figure 4-17 : Evolution des contributions des différents groupes de carbones par rapport à la structure initiale du polymère

## 4.5 Conclusions

Dans ce chapitre, les différents résultats issus de caractérisations des produits de pyrolyse de la résine époxy ont été synthétisés.

Quatre principaux composés des **goudrons** issus des essais en four ont été identifiés et quantifiés par TD-GC/MS : le dodécanol, le tétradécanol, le phénol et le 4-isopropylphénol. Leurs proportions varient peu avec la température de pyrolyse. A l'exception du tétradécanol, les trois autres composés ont été déjà identifiés comme composés majoritaires des goudrons dans les travaux d'A. Chairat, à l'aide de techniques d'échantillonnages différentes. Cependant, il y a aussi une fraction d'environ 25%mol d'autres aromatiques de composition variable en fonction des essais. En supposant que ces aromatiques peuvent être assimilés à des dérivés du phénol et en ignorant les produits azotés, nous obtenons une molécule modèle de formule  $C_{17,1}H_{25,5}O_{2,1}$  pour représenter l'ensemble des goudrons. Ce résultat est remarquablement proche des résultats obtenus par les analyses CHON réconciliées des goudrons collectés à 450 °C et détaillées au Chapitre 3, qui aboutissaient à la formule  $C_{17,07}H_{24,49}O_{2,04}N_{0,78}$ .

Comme déjà mis en évidence au Chapitre 3, les **gaz permanents**  $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_2$ ,  $C_2H_6$ ,  $CO$  et  $CO_2$  sont les espèces principales analysées par  $\mu$ -GC. Les analyses complémentaires par IRTF mettent en évidence la présence d'ammoniac ainsi que de certains hydrocarbures tels que le propène. A partir des évolutions des gaz en fonction de la durée de l'essai (Figure 4-6), un ordre de génération des gaz peut être proposé:

- Etape 1:  $NH_3$  +  $CO_2$  (premier pic) +  $CO$  (premier pic)
- Etape 2:  $C_2H_6$  +  $CH_4$  - alcanes
- Etape 3:  $C_2H_2$  +  $C_2H_4$  +  $H_2$  +  $CO_2$  (deuxième pic) +  $CO$  (deuxième pic)

En complément des analyses CHON, les caractérisations RMN  $^{13}C$  des **résidus solides** issus de différentes températures de pyrolyse ont fourni des informations complémentaires sur la dégradation de la résine époxy. Les disparitions des groupements C-N et C-O à basse température sont en accord avec le fait que  $NH_3$ ,  $CO$  et  $CO_2$  commencent à se dégager au tout début de la pyrolyse. Ensuite ce sont les groupements aliphatiques ( $-C-$  et  $-CH_3$ ) qui se dégradent. Les carbones aromatiques sont les plus résistants et persistent jusqu'à 500 °C. Les coupures des liaisons associées à ces carbones sont liées au dégagement d'hydrogène et aux deuxièmes pics de  $CO$  et  $CO_2$ .

Cette page est laissée blanche intentionnellement.

# **Conclusion générale et perspectives**

Cette étude s'inscrit dans le cadre d'un projet de traitement des combustibles nucléaires irradiés issus des activités de recherche. Les produits concernés par les travaux de cette thèse, désignés par « produits araldités », sont des tronçons d'éléments de combustibles irradiés ayant fait l'objet d'un enrobage dans une résine de type époxy puis d'une préparation métallographique pour réaliser des caractérisations microstructurales. Or, soumis à une intense irradiation, les polymères se décomposent (radiolyse) et génèrent des gaz, notamment de l'hydrogène présentant ainsi un risque dans les conditions d'entreposage. Cette thèse avait pour objectif de contribuer à la définition d'un procédé de pyrolyse permettant d'éliminer la résine d'enrobage, plus précisément de minimiser la quantité d'hydrogène dans le résidu solide, tout en conservant l'intégrité des combustibles. En effet, la déstructuration de ces derniers entraînerait un fort relâchement des gaz de fission et pénaliserait l'exploitation du procédé.

Afin de réduire la complexité du sujet due à la variabilité des types de combustibles et à la nature des résines d'enrobage, un système de référence a été fixé comme cadre de nos travaux. L'étude s'est ainsi limitée à un système constitué d'une résine de type époxy, Epofix<sup>TM</sup> (DGEBA-TETA), et de combustibles oxydes à base de UO<sub>2</sub>. Les études antérieures (Chairat, 2015) réalisées sur les produits de pyrolyse et les calculs d'équilibres thermodynamiques préliminaires, nous indiquent que le risque d'oxydation majeur pour la phase UO<sub>2</sub> provient essentiellement de la présence des espèces H<sub>2</sub>O et CO<sub>2</sub> lors de la pyrolyse. L'objectif majeur de nos travaux était alors d'approfondir la compréhension des phénomènes physico-chimiques intervenant lors du traitement thermique de la résine époxy (DGEBA-TETA) et d'acquérir les données nécessaires pour le développement d'un procédé optimisé.

Les principaux résultats de ces travaux sont résumés ci-après.

- **Bilan matière global de la pyrolyse de résine époxy**

La pyrolyse des polymères est un processus très complexe durant lequel ont lieu diverses réactions de rupture de la chaîne polymère produisant un grand nombre d'espèces chimiques. Face à cette complexité, nous avons décidé, dans un premier temps, de classer les produits, en trois catégories en fonction de leur volatilité : les gaz permanents, les goudrons et le résidu solide. Ces trois produits correspondent également aux trois types de produits que nous collectons et quantifions séparément lors des essais réalisés en four pilote.

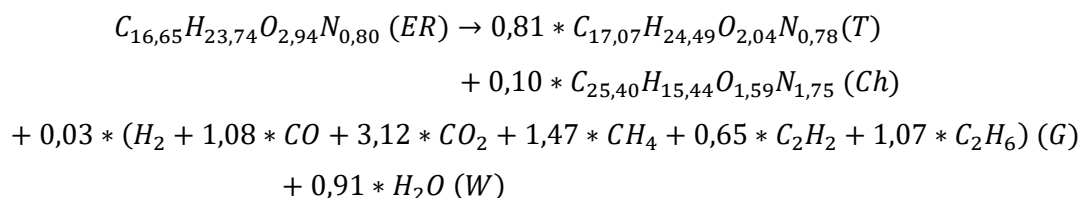
Les mesures quantitatives réalisées incluent les masses de chaque produit ainsi que leur composition élémentaire en C, H, O et N. Les données expérimentales sont majoritairement issues d'essais de pyrolyse réalisés à une température de 450 °C. Le choix de cette température provient d'une contrainte « industrielle » relative aux dispositifs disponibles en actif, pour



lesquels la température est limitée à 450 °C. Il s'agit donc de vérifier si un tel procédé est envisageable et d'en optimiser les conditions. Les principaux gaz permanents sont caractérisés en ligne par  $\mu$ GC, à savoir : H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> et C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>. La masse totale de gaz permanents sur la durée de la pyrolyse a été déterminée par intégration des débits molaires partiels de chacun des gaz. Les goudrons représentent le produit majoritaire lors d'une pyrolyse à 450 °C. L'eau étant piégée avec les goudrons, il n'a pas été possible de distinguer l'eau et les goudrons dans les mesures des masses. La quantité de résidu solide et plus particulièrement sa teneur résiduelle en hydrogène ont été au centre de notre attention.

Afin de rendre l'ensemble des mesures cohérentes avec le bilan matière global et les bilans individuels sur les éléments C, H, O et N, une méthode de réconciliation des données (RD) a été développée. Elle permet non seulement de réduire l'incertitude sur les valeurs mesurées mais également de déterminer la valeur (non-mesurée) de la quantité d'eau. Suite au traitement par la RD des données brutes relatives à trois essais répétés en four pilote à 450 °C (vitesse de chauffe de 6,5 °C/min, débit d'argon de 6,5 L/min, masse de résine de 20 g avec un temps de palier de 1,25 h), les pourcentages massiques des produits de la pyrolyse sont les suivants : 78,74% de goudrons, 5,82% d'eau, 12,84% de résidu solide et 2,60% de gaz permanents.

Devant la complexité du système chimique, il a été décidé de définir des composés fictifs à partir des analyses en CHON. La formule chimique globale des goudrons déterminés par la RD, C<sub>17,07</sub>H<sub>24,49</sub>O<sub>2,04</sub>N<sub>0,78</sub>, est proche de celle de la résine initiale C<sub>16,65</sub>H<sub>23,74</sub>O<sub>2,94</sub>N<sub>0,80</sub>. Au niveau des gaz permanents, le gaz prédominant est le CO<sub>2</sub> avec 37% volumique, tandis que les autres gaz ont des pourcentages plus faibles et de même ordre de grandeur. La formule du résidu solide C<sub>25,40</sub>H<sub>15,44</sub>O<sub>1,59</sub>N<sub>1,75</sub> présente des rapports molaires C/H et C/O beaucoup plus élevés que ceux de la résine, en accord avec la réaction de carbonisation qui implique l'élimination de l'hydrogène et de l'oxygène du matériau solide pendant la pyrolyse. Sur la base des données réconciliées, une réaction globale de pyrolyse à 450 °C a pu être écrite :



- **Caractérisations des produits de la pyrolyse de résine époxy**

Suite à l'établissement des bilans matières globaux et élémentaires sur la base des mesures de masses et des analyses élémentaires, les produits de la pyrolyse ont été caractérisés plus finement avec des techniques analytiques complémentaires. Les données additionnelles sur les gaz permanents ont été obtenues avec un analyseur de type IRTF couplé à la sortie du procédé du four pilote. Certains hydrocarbures lourds (par exemple le propène) peuvent alors être identifiés. L'analyse par IRTF permet de plus de détecter la présence des espèces azotées : on trouve ainsi majoritairement l'ammoniac  $\text{NH}_3$ , la pyridine  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$  et des traces de  $\text{NO}$  et  $\text{N}_2\text{O}$  (<10 ppm). Au cours de la pyrolyse, la répartition massique de l'azote s'établit comme suit : la majorité (56,1% massique par rapport à l'azote présent dans la résine initiale) se retrouve dans les goudrons. Les gaz permanents en contiennent environ 10,7% massique, et 23,1% massique restent dans le résidu solide après la pyrolyse.

Les analyses des goudrons par TD-GC/MS révèlent quatre composés principaux. Ceux-ci ont été quantifiés pour différentes conditions de pyrolyse de 380 à 775 °C. Il s'agit du dodécanol, du tétradécanol, du phénol et du 4-isopropylphénol. Leurs proportions respectives varient peu avec la température de pyrolyse. Cependant, il y a aussi une fraction d'environ 25% molaire d'autres aromatiques de composition variable en fonction des essais. En supposant que ces aromatiques peuvent être assimilés à du phénol (composé majoritaire) et en faisant abstraction de la faible quantité de produits azotés, nous obtenons une molécule modèle de formule  $\text{C}_{17,1}\text{H}_{25,5}\text{O}_{2,1}$  représentant l'ensemble des goudrons, formule remarquablement proche de la formule obtenue à partir des résultats de la réconciliation des données :  $\text{C}_{17,07}\text{H}_{24,49}\text{O}_{2,04}\text{N}_{0,78}$ .

Les caractérisations des résidus de pyrolyse, en fonction de la température par RMN du  $^{13}\text{C}$  permettent quant à elles de connaître les évolutions de la structure du polymère pour fournir des informations complémentaires sur les modes de dégradation de la résine époxy. A basse température, soit lors de traitements inférieurs à 300 °C, les dégradations constatées des groupements C-N et C-O sont en accord avec les dégagements de  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}$  et  $\text{CO}_2$ . A température plus élevée, on observe la scission des groupements aliphatiques (-C- et - $\text{CH}_3$ ). Les cycles aromatiques sont les plus résistants et persistent au moins jusqu'à 500 °C. Les coupures des liaisons associées à ces carbones sont en relation avec le dégagement d'hydrogène et aux deux émissions successives de  $\text{CO}$  et  $\text{CO}_2$ .

- **Impact de la température sur le résidu solide**

Afin d'étudier l'impact de la température sur les produits de pyrolyse, et en particulier le résidu solide, des essais expérimentaux ont été effectués en thermo-balance (ATG) et comparés avec les traitements en four pilote. La tendance globale, valable tant pour les expériences en ATG que pour les expériences en four pilote, est que le taux de résidu diminue fortement dans la plage de température de 300 °C à 500 °C. Au-dessus de 500 °C pour des cycles effectués en ATG et de 650 °C pour les expériences en four pilote, l'influence de la température sur le taux de résidu n'est plus perceptible : un taux de résidu minimal d'environ 10% en masse est atteint. En comparant les évolutions du taux de résidu et de la teneur en hydrogène résiduel, nous avons constaté une corrélation linéaire globale. En proportion, la perte en hydrogène est trouvée légèrement supérieure à celle de la perte de masse, et cette caractéristique s'amplifie tout au long de l'avancement de la pyrolyse. La teneur en hydrogène continue à diminuer au-delà de 650 °C pour les deux types d'essai (ATG et four pilote). La diminution est d'environ un ordre de grandeur entre 300 °C et 800 °C et le taux d'hydrogène résiduel décroît jusqu'à une valeur de 1% massique à 800 °C, ce qui constitue le seuil le plus bas atteint au cours de ces travaux.

- **Paramètres prédominants permettant de minimiser la teneur en hydrogène du résidu**

Un plan d'expériences comportant 11 essais a été effectué pour évaluer l'influence des différents paramètres du procédé à 450 °C. À cette température, les deux paramètres prédominants sur le taux de résidu sont le temps de palier et la vitesse de chauffe, tandis que l'influence du débit d'argon et de la masse de résine initiale restent négligeables. Concernant la teneur en hydrogène résiduel, seul le temps de palier est statistiquement significatif. La diminution du taux de résidu et d'hydrogène résiduel avec la vitesse de chauffe a été vérifiée en dehors du domaine expérimental du plan d'expériences. Cette diminution est en bon accord avec les valeurs estimées par le modèle linéaire à partir de l'analyse du plan d'expériences.

Afin de réduire la quantité de résidu ainsi que sa teneur en hydrogène, la vitesse de chauffe doit donc être maximale dans les limites des contraintes techniques. Dans le même temps, il est conseillé de prolonger le temps de pyrolyse jusqu'à ce que la composition du résidu soit stabilisée afin de minimiser la teneur en hydrogène résiduel. Une augmentation de la température finale de pyrolyse réduit le taux de résidu et sa teneur en hydrogène. Cependant, au-delà de 650 °C, le taux du résidu se stabilise. Les teneurs en hydrogène résiduel atteignent aussi des valeurs minimales. Une température de 650 °C apparaît alors comme un juste

compromis entre la température de traitement et la composition du résidu de pyrolyse en dehors de toutes contraintes techniques.

Les études expérimentales sur le procédé ont été réalisées en l'absence de matière radioactive. Une première évaluation du risque d'oxydation du combustible  $UO_2$  a cependant été faite sur la base de calculs d'équilibres thermodynamiques, ceci afin d'identifier les espèces oxydantes pour le système simplifié U-O. Evidemment, pour ces calculs, la cinétique d'oxydation n'est pas prise en compte. Une évaluation plus précise du risque d'oxydation impose d'avoir la connaissance des conditions locales au voisinage du combustible, notamment la température et la pression partielle en oxygène.

Sur la base des résultats obtenus et compte tenu des contraintes techniques, les perspectives sont détaillées ci-après.

- **Détermination précise des conditions locales lors de la pyrolyse de résine époxy**

Les mesures des températures in situ dans le four pilote montrent l'existence de forts gradients axial et radial dans le ciel gazeux ainsi qu'au niveau de la nacelle de traitement. De tels gradients n'étaient pas attendus. Or, la température est le paramètre majeur gouvernant la pyrolyse. Une connaissance plus précise des profils radiaux et axiaux dans la zone de pyrolyse s'avère alors nécessaire. Les simulations réalisées dans le cadre des travaux d'A. Chairat et de nos travaux sous Comsol Multiphysics en faisant l'hypothèse d'une géométrie 2D axisymétrique ont montré clairement leurs limites. Ainsi, afin d'obtenir la carte complète et plus précise de la température au sein du four, il conviendrait de passer d'une géométrie 2D axisymétrique à une géométrie 3D, seule capable de représenter la configuration réelle du four, plus précisément la position de la nacelle. Ce passage du 2D au 3D n'a pu être mené à bien dans le temps imparti de la thèse, principalement en raison de la difficulté à définir les conditions aux limites par manque d'informations expérimentales concernant notamment les profils de température des parois internes du four. Pour lever cette complexité, notre recommandation est de bien veiller lors de la conception d'un four à améliorer l'homogénéité en température. Au-delà de la température, ce sont les concentrations locales et temporelles des produits de pyrolyse qu'il conviendrait de déterminer, plus particulièrement des espèces gazeuses présentant un caractère oxydant pour le combustible (notamment  $H_2O$  et  $CO_2$ ), ceci afin d'estimer la pression partielle en oxygène au voisinage du combustible et donc les risques d'oxydation de ce dernier au cours de la pyrolyse.

- **Quantification de l'oxydation du combustible par simulation de la diffusion d'oxygène**

L'étude thermodynamique préliminaire a permis de montrer que, parmi tous les produits issus de la pyrolyse de la résine époxy, les molécules H<sub>2</sub>O et CO<sub>2</sub> constituent le risque majeur d'oxydation pour la phase modèle UO<sub>2</sub> dans la gamme de température envisagée. La connaissance des conditions locales à la surface du combustible évoquée au paragraphe précédent pourrait alors être utilisée pour évaluer la quantité de combustible oxydée. En effet, même si le combustible est soumis à des conditions suffisamment oxydantes pour se transformer en phase U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> pulvérulente, un aspect important lié à ce risque consiste à évaluer la quantité, ou l'épaisseur, des grains de combustible effectivement oxydés en fonction de la durée et de la température de pyrolyse.

Des travaux portant sur les propriétés de la phase UO<sub>2+x</sub> montrent que la diffusion de l'oxygène dans cette phase se fait via un réseau interstitiel. Un modèle récent permet de calculer la valeur du coefficient de diffusion de l'oxygène dans ce réseau interstitiel, en fonction de la température et de la pression partielle d'oxygène du système (Moore *et al.* (2013)). Ce phénomène de diffusion peut être simulé par la loi de Fick afin d'obtenir le profil de diffusion d'oxygène dans le solide et, couplé à un modèle thermodynamique (Guéneau *et al.* (2011)), indiquer à quelle teneur en oxygène (x) la phase UO<sub>2+x</sub> se transforme en U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>. Cette approche peut alors permettre d'évaluer la vitesse d'oxydation de la phase UO<sub>2</sub> et la quantité dégradée en U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> en fonction de l'avancement de la pyrolyse. Cette démarche peut aussi être appliquée à des systèmes plus complexes, dont notamment le système U-Pu-O représentatif des combustibles mixtes.

- **Essais expérimentaux et méthodes d'analyse**

Les paragraphes précédents ont évoqué l'intérêt de la détermination des conditions locales à l'aide de la simulation Comsol Multiphysics. Cependant, la cinétique de production d'eau par la pyrolyse n'est pas connue, seule sa teneur dans le bilan global a été estimée. Afin d'avoir une connaissance plus précise de la concentration temporelle de l'eau, les déterminations / analyses des quantités d'eau produites au cours de la pyrolyse sont à envisager.

Les essais en four pilote ont concerné l'étude de la pyrolyse de résine époxy seule. Les influences des conditions opératoires peuvent être grandement affectées par la présence du combustible. Il s'agira aussi de vérifier la réalité du transfert d'activités radiochimiques entre les combustibles traités et les sous-produits de la pyrolyse. Les essais en actif (avec le combustible) devront être envisagés pour vérifier ces résultats.

Cette page est laissée blanche intentionnellement.

# **Bibliographie**

ADACH, S., 2018. Analyse élémentaire - Laboratoire Lorrain de Chimie Moléculaire (L2CM) UMR 7053. [Consulté le 10 janvier 2019]. Disponible à l'adresse : [http://www.l2cm.univ-lorraine.fr/l2cm/?page\\_id=965](http://www.l2cm.univ-lorraine.fr/l2cm/?page_id=965).

AHUJA, P., KUMAR, S. et SINGH, P., 1996. A model for primary and heterogeneous secondary reactions of wood pyrolysis. *Chemical Engineering and Technology*. **1996**. Vol. 19, n° 3, p. 272-282.

AL ARNI, S., 2018. Comparison of slow and fast pyrolysis for converting biomass into fuel. *Renewable Energy*. **2018**. Vol. 124, p. 197 - 201.

ANCA-COUCÉ, A., 2016. Reaction mechanisms and multi-scale modelling of lignocellulosic biomass pyrolysis. *Progress in Energy and Combustion Science*. **2016**. Vol. 53, p. 41-79.

ANGIN, D., 2013. Effect of pyrolysis temperature and heating rate on biochar obtained from pyrolysis of safflower seed press cake. *Bioresource Technology*. **2013**. Vol. 128, p. 593–597.

ASN Rapport, 2015. Inventaires de matières organiques et complexants dans les colis MA-VL [en ligne]. Disponible à l'adresse : <https://www.asn.fr/Media/Files/00-PNGMDR/Inventaires-de-matieres-organiques-et-complexants-dans-les-colis-MAVL-CEA>.

ASTM, 2004. Standard Method For Evaluation Of Air Assay Media By The Monodisperse Dop (Dioctyl Phthalate) Smoke Test. [Consulté le 24 janvier 2019]. Disponible à l'adresse : <https://www.astm.org/DATABASE.CART/HISTORICAL/D2986-71>

BARATIERI, M., BAGGIO, P., FIORI, L. et GRIGIANTE, M., 2008. Biomass as an energy source: Thermodynamic constraints on the performance of the conversion process. *Bioresource Technology*. **2008**. Vol. 99, n° 15, p. 7063–7073.

BARRERE, C. et DAL MASO, F., 1997. Résines époxy réticulées par des polyamines : structure et propriétés. *Revue de l'institut français du pétrole*. **1997**. Vol. 52, n° 3, p. 317–335.

BENARD, F., CAMPISTRON, I., LAGUERRE, A. et LAVAL, F., 2006. Influence of silica fillers during the electron irradiations of DGEBA/TETA epoxy resins, part I: Study of the chemical modification on model compounds. *Polymer Degradation and Stability*. **2006**. Vol. 91, n° 9, p. 2110–2118.

BEYLER, C.L. et HIRSCHLER, M., 2002. Thermal Decomposition of Polymers, *SFPE Handbook of Fire Protection Engineering*. 3rd. Quincy, Massachusetts, USA : National Fire Protection Association, Inc. ISBN 0877653542 9780877653547.

BISHOP, D.P. et SMITH, D.A., 1970. Combined pyrolysis and radiochemical gas chromatography for studying the thermal degradation of epoxy resins and polyimides. I. The degradation of epoxy resins in nitrogen between 400°C and 700°C. *Journal of Applied Polymer Science*. **1970**. Vol. 14, n° 1. p. 205–223.

BOCK, K. et PEDERSEN, C., 1983. Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Monosaccharides. Academic Press. ISBN 9780120072415.



BOCKHORN, H., HORNING, A., HORNING, U. et JAKOBSTRO, P., 1999. Modelling of isothermal and dynamic pyrolysis of plastics considering non-homogeneous temperature distribution and detailed degradation mechanism. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. **1999**. Vol. 49, p. 53–74.

BORELLA, M., 2009. La spectroscopie infrarouge. [Consulté le 11 janvier 2019]. Disponible à l'adresse : <http://mathias.borella.fr/2-1-La-spectroscopie-infrarouge>

BRYAN, E., 1993. *Chemistry and Technology of Epoxy Resins*. London : Blackie Academic & Professional, ISBN 9789401053020.

CHAIRAT, A., 2015. Etude expérimentale et modélisation pour le traitement thermique du système « dioxyde d'uranium-résine époxydique », *Thèse de doctorat*, INP Toulouse.

CHAIRAT, A., JOULIA, X., FLOQUET, P., VERGNES, H., ABLITZER, C., FIQUET, O. et BROTHIER, M., 2015. Thermal degradation kinetics of a commercial epoxy resin - Comparative analysis of parameter estimation methods. *Journal of Applied Polymer Science*. **2015**. Vol. 132, n° 27, p. 6–9.

CHEN, K.S. et YEH, R.Z., 1996. Pyrolysis kinetics of epoxy resin in a nitrogen atmosphere. *Journal of Hazardous Materials*. **1996**. Vol. 49, n° 2–3, p. 105–113.

CHEN, Y., YANG, H., WANG, X., ZHANG, S. et CHEN, H., 2012. Biomass-based pyrolytic polygeneration system on cotton stalk pyrolysis: Influence of temperature. *Bioresource Technology*. **2012**. Vol. 107, p. 411–418.

CHEN, Z., NIU, B., ZHANG, L., XU, Z., 2018. Vacuum pyrolysis characteristics and parameter optimization of recycling organic materials from waste tantalum capacitors. *Journal of Hazardous Materials*. **2018**. Vol. 342, p. 192–200.

DARIVAKIS, G., HOWARD, J. et PETERS, W., 1990. Release Rates of Condensables and Total Volatiles from Rapid Devolatilization of Polyethylene and Polystyrene. *Combustion Science and Technology*. 1990. Vol. 74, n° 1–6, p. 267–281.

DELLA ROCCA, P.A., HOROWITZ, G.I., BONELLI, P., CASSANELLO, M.C. et CUKIERMAN, A.L., 1997. Olive Stones Pyrolysis: Chemical, Textural and Kinetics Characterization. In : *Developments in Thermochemical Biomass Conversion*. **1997**. p. 176–190.

DEMIRBAŞ, A. et ARIN, G., 2002. An overview of biomass pyrolysis. *Energy Sources*. **2002**. Vol. 24, n° 5, p. 471–482.

DEMIRBAŞ, A., 2004. Effects of temperature and particle size on bio-char yield from pyrolysis of agricultural residues. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. **2004**. Vol. 72, n° 2, p. 243–248.

FIQUET, O., 2008. Compositions enveloppe des polymères d'enrobage. Note technique CEA, LECA-STAR/R1.3-DEC/DT-014 Ind. 0.

FIQUET, O., 2016. Définition d'un dispositif de filtration des gaz de pyrolyse pour le procédé de « désaralditage » en inactif. Note technique CEA, DEC/SFER/LCU/NT 16-014 Ind. 0.

FIQUET, O., DUAN, Z. et POURCELOT, G., 2017. Premier bilan sur le dispositif de filtration des gaz de pyrolyse sur le procédé de « désaralditage ». Note technique CEA, DEC/SFER/LCU NT 2017-003 Ind. 0

FIQUET, O., DUAN, Z. et SAYE, R., 2017. Recherche d'un moyen de détection de la présence de polymères dans les étuis CSE. Note technique CEA, DEC/SFER/LCU/NT 2017-010 Ind. 0.

FIQUET, O., DUAN, Z., SAYE, R., ZIARELLI, F., 2018. Caractérisation des résidus de pyrolyse par RMN du solide, Note technique CEA, CEA/DEN/CAD/DEC/SA3E/LCU NT 2018-008 Ind. 0

FONT, R., MARTI, I., MARTÍN-GULLÓN, I., ESPERANZA, M. et FULLANA, A., 2001. Kinetic law for solids decomposition. Application to thermal degradation of heterogeneous materials. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. **2001**. Vol. 58–59, p. 703–731.

FRANCKEN, J., 2010. Réconciliation de données en présence d'incertitudes de modèle. Application au convertisseur à oxygène, *Thèse de doctorat*, Institut National Polytechnique de Lorraine.

GOTTA, M.J., 2015. Recommandations : Traitements des étuis UNGG araldités. Note technique CEA, DEN/CAD/DEC/Projets DO 4.

GRASSIE, N., GUY, M.I. et TENNENT, N.H., 1985. Degradation of epoxy polymers: 2-Mechanism of thermal degradation of bisphenol-A diglycidyl ether. *Polymer Degradation and Stability*. **1985**. Vol. 13, n° 1, p. 11–20.

GRITTNER, N., KAMINSKY, W. et OBST, G., 1993. Fluid bed pyrolysis of anhydride-hardened epoxy resins and polyether-polyurethane by the Hamburg process. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. **1993**. Vol. 25, p. 293–299.

GUÉNEAU, C., DUPIN, N., SUNDMAN, B., MARTIAL, C., DUMAS, J.C., GOSSÉ, S., CHATAIN, S., DE BRUYCKER, F., MANARA, D. et KONINGS, Rudy J.M., 2011. Thermodynamic modelling of advanced oxide and carbide nuclear fuels: Description of the U–Pu–O–C systems. *Journal of Nuclear Materials*. **2011**. Vol. 419, n° 1–3, p. 145–167.

GURGUL, A., SZCZEPANIAK, W., ZABŁOCKA-MALICKA, M., 2018. Incineration and pyrolysis vs. steam gasification of electronic waste. *Science of Total Environment*. **2018**. Vol. 624, p. 1119–1124.

HENRI, P., 2013. Note bilan de la campagne de reconditionnement des étuis araldités de STAR. Note technique CEA, DEN/CAD/DEC/CP 13 009.

HO, T., LEU, T., SUN, Y. et SHIEH, J., 2006. Thermal degradation kinetics and flame retardancy of phosphorus-containing dicyclopentadiene epoxy resins. *Polymer Degradation and Stability*. **2006**. Vol. 91, n° 10, p. 2347–2356.

ILLERHAUS, B., MÜLLER, P., MORYS, M., SUT, A., CHRISTIAN, J. et SCHARTEL, B., 2016. Melamine poly (zinc phosphate) as flame retardant in epoxy resin : Decomposition pathways, molecular mechanisms and morphology of fire residues. *Polymer Degradation and Stability*. **2016**. Vol. 130, p. 307–319.

JCGM, 2008. Evaluation of Measurement Data–Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement. Joint Committee for Guides in Metrology. Disponible à l'adresse : [https://www.bipm.org/utis/common/documents/jcgm/JCGM\\_100\\_2008\\_E.pdf](https://www.bipm.org/utis/common/documents/jcgm/JCGM_100_2008_E.pdf)

KILZER, F.J. et BROIDO, A., 1965. Speculations on the nature of cellulose pyrolysis. *Pyroynamics*. **1965**. Vol. 2, p. 151–163.

KUO, P.Y., DE ASSIS BARROS, L., SHEEN, Y.C., SAIN, M., TJONG, J.S.Y. et YAN, N., 2016. Thermal degradation of extractive-based bio-epoxy monomer and network: Kinetics and mechanism. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. **2016**. Vol. 117, p. 199–213.

LEE, L.H., 1965. Mechanisms of thermal degradation of phenolic condensation polymers. III. Cleavage of phenolic segments during the thermal degradation of uncured epoxy resins. *Journal of Applied Polymer Science*. **1965**. Vol. 9, n° 5, p. 1981–1989.

LONGIÉRAS, N., SEBBAN, M., PALMAS, P., RIVATON, A. et GARDETTE, J. L., 2007. Degradation of epoxy resins under high energy electron beam irradiation: Radio-oxidation. *Polymer Degradation and Stability*. **2007**. Vol. 92, n° 12, p. 2190–2197.

LOPEZ-URIONABARRENECHEA, A., DE MARCO, I., CABALLERO, B.M., ADRADOS, A. et LARESGOITI, M.F., 2012. Empiric model for the prediction of packaging waste pyrolysis yields. *Applied Energy*. **2012**. Vol. 98, p. 524–532.

MCEACHERN, R.J. et TAYLOR, P., 1998. A review of the oxidation of uranium dioxide at temperatures below 400°C. *Journal of Nuclear Materials*. **1998**. Vol. 254, n° 2–3, p. 87–121.

MILLE, 2008. Inventaire des ECID de la piscine de PEGASE. Note technique CEA, DGI/CCOAD/PEGASE NT 013 ind. 01.

MINOT, F., 2003. Destruction des résines d'enrobage dés-aralditage. Note technique CEA, DN/CAD/DE/SLS/LPS DO151.

NIU, B., CHEN, Z., XU, Z., 2017. Application of pyrolysis to recycling organics from waste tantalum capacitors. *Journal of Hazardous Materials*. **2017**. Vol. 335, p. 39–46.

OAKES, W.G. et RICHARDS, R.B., 1949. The thermal degradation of ethylene polymers. *Journal of Chemical Society (Resumed)*. **1949**. p. 2929–2935.

ONWUDILI, J.A., INSURA, N., WILLIAMS, P.T., 2009. Composition of products from the pyrolysis of polyethylene and polystyrene in a closed batch reactor: Effects of

temperature and residence time. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. **2009**. Vol. 86, n°2, p. 293–303.

PAGÈS, S., 2015. Etude cinétique et modélisation de l'hydrofluoration du dioxyde d'uranium, *Thèse de doctorat*, École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne.

PARK, W.C., ATREYA, A. et BAUM, H.R., 2010. Experimental and theoretical investigation of heat and mass transfer processes during wood pyrolysis. *Combustion and Flame*. **2010**. Vol. 157, n° 3, p. 481–494.

PHAM, H.Q. et MARKS, M.J., 2005. Epoxy Resins. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Weinheim, Germany : Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.

PRINS, M.J., PTASINSKI, K.J. et JANSSEN, F.J.J.G., 2007. From coal to biomass gasification: comparison of thermodynamic efficiency. *Energy*. **2007**. Vol. 32, n° 7, p. 1248–1259.

Resonance Nuclear Magnetic, 2015. What is NMR? Nuclear Magnetic Resonance [en ligne]. Disponible à l'adresse : [https://www.bruker.com/fileadmin/user\\_upload/8-PDF-Docs/MagneticResonance/NMR/brochures/what-is-nmr\\_brochure\\_0115\\_T153283.pdf](https://www.bruker.com/fileadmin/user_upload/8-PDF-Docs/MagneticResonance/NMR/brochures/what-is-nmr_brochure_0115_T153283.pdf).

SAAD, G.R., ABD ELHAMID, E.E. et ELMENYAWY, S.A., 2011. Dynamic cure kinetics and thermal degradation of brominated epoxy resin-organoclay based nanocomposites. *Thermochimica Acta*. **2011**. Vol. 524, n° 1–2, p. 186–193.

SETARAM, 2015. LABSYS evo - Thermogravimetry - Setaram Instrumentation. [en ligne]. 2015. [Consulté le 28 janvier 2019]. Disponible à l'adresse : <https://www.setaram.fr/setaram-products/analyse-thermique/thermogravimetrie-calorimetrie-differentielle-programmee-dsc-analyse-thermique-differentielle-atd-simultanees/labsys-evo-sta-2/>.

SIMHA, R., WALL, L.A. et BLATZ, P.J., 1950. Depolymerization as a chain reaction. *Journal of Polymer Science*. **1950**. Vol. 5, n° 5, p. 615–632.

SON, T., TAYAKOUT-FAYOLLE, M., ROPARS, M. et GEANTET, C., 2013. Hydroconversion of an atmospheric residue with a dispersed catalyst in a batch reactor : Kinetic modeling including vapor-liquid equilibrium. *Chemical Engineering Science*. **2013**. Vol. 94, p. 214–223.

TAYLOR, P., 2005. Thermodynamic and kinetic aspects of UO<sub>2</sub> fuel oxidation in air at 400-2000 K. *Journal of Nuclear Materials*. **2005**. Vol. 344, n° 1–3, p. 206–212.

TRUONG-MEYER, X.M., 2009. Modélisation en génie des procédés. *Techniques de l'ingénieur*. **2009**. Vol. 33, p. 1–8.

VYAZOVKIN, S. et WIGHT, C. A., 1999. Model-free and model-fitting approaches to kinetic analysis of isothermal and nonisothermal data. *Thermochimica Acta*. **1999**. Vol. 340, p. 53–68.

WALTER, E. et PRONZATO, L., 1997. Identification of parametric models from experimental data. London: Springer Verlag.

WESTERHOUT, R. W. J., WAANDERS, J., KUIPERS, J.A.M., et VAN SWAAIJ, W.P.M., 1997. Kinetics of the Low-Temperature Pyrolysis of Polyethene, Polypropene, and Polystyrene Modeling, Experimental Determination, and Comparison with Literature Models and Data. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. **1997**. Vol. 36, n° 6, p. 1955–1964.

WESTERHOUT, R. W.J., KUIPERS, J. A.M. et VAN SWAAIJ, W. P.M., 1998. Experimental Determination of the Yield of Pyrolysis Products of Polyethene and Polypropene. Influence of Reaction Conditions. *Industrial and Engineering Chemistry Research*. **1998**. Vol. 37, n° 3, p. 841–847.

WILLIAMS, E.A., WILLIAMS, P.T., 1997. Analysis of products derived from the fast pyrolysis of plastic waste. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. **1997**. Vol. 40, p. 347-363.

WILLIAMS, P.T. et BESLER, S., 1996. The Influence of Temperature and Heating Rate on the Slow Pyrolysis of Biomass. *Renewable Energy*. **1996**. Vol. 7, n° 3, p. 233–250.

ZANZI, R., SJÖSTRÖM, K. et BJÖRNBOM, E., 1996. Rapid high-temperature pyrolysis of biomass in a free-fall reactor. *Fuel*. **1996**. Vol. 75, n° 5, p. 545–550.

ZHANG, W., LI, X. et YANG, R., 2011. Pyrolysis and fire behaviour of epoxy resin composites based on a phosphorus-containing polyhedral oligomeric silsesquioxane (DOPO-POSS). *Polymer Degradation and Stability*. **2011**. Vol. 96, n° 10, p. 1821–1832.

Cette page est laissée blanche intentionnellement.

# **Annexes**

## ANNEXE I : Caractéristiques d'installation STAR

L'installation, mise en service en 1994, réalise des opérations de traitement et de (re)conditionnement de combustibles irradiés sans emploi et conduit les travaux d'expertise du programme de surveillance des combustibles irradiés en réacteurs de recherche ou de puissance. Ce laboratoire chaud comprend trois cellules « béton » capables de recevoir des crayons d'une longueur allant jusqu'à 4,4 mètres. Le laboratoire peut recevoir des châteaux de transport d'un poids maximum de 60 tonnes. Au sous-sol de STAR, l'installation VERDON, mise en actif en 2011, permet l'étude du combustible en situation d'accidents graves.

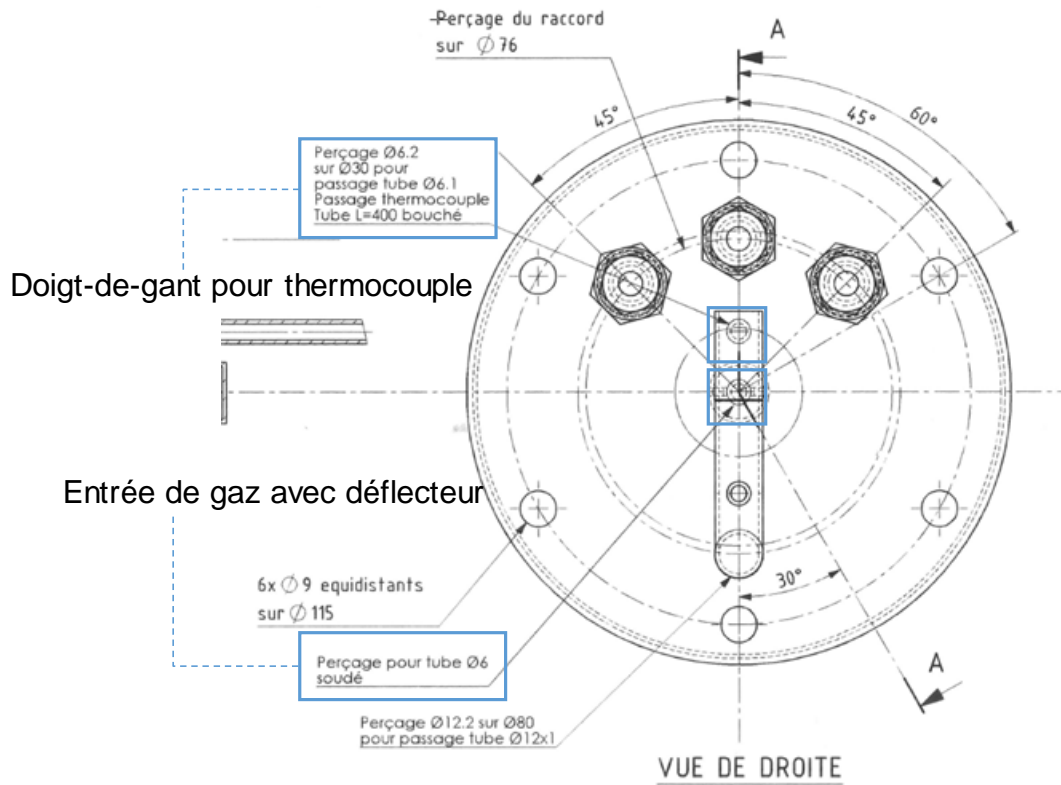
A l'intérieur des cellules de STAR (cf. Figure 18) ont été installés tous les dispositifs nécessaires pour le traitement et le reconditionnement de combustibles irradiés sans emploi : perçage et découpe des containers, séchage des aiguilles, four de traitement, mise en étui, soudage TIG, ...



*Figure 18 : Intérieur de la Cellule 1 de STAR*



## ANNEXE II : Schéma de vue de face de la bride avec les différents passages

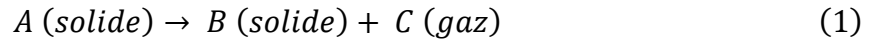


## ANNEXE III : Test DOP (ASTM, 2004)

Le test DOP est une mesure de l'efficacité d'un filtre en termes de rétention des particules présentes dans l'air, sur la base de la rétention de gouttelettes d'aérosol de dioctyl phthalate (DOP) calibrées à  $0,3 \mu\text{m}$ , selon la méthode ASTM D 2986-71. Elle est généralement exprimée en pourcentage. Une rétention de 99,97% de DOP caractérise un filtre HEPA (en français : Haute Efficacité pour les Particules dans l'Air).

## ANNEXE IV : Equations de la cinétique de la pyrolyse de résine époxy

On présente ici l'équation de la cinétique de la perte de masse au cours de la décomposition thermique. Elle peut être représentée par l'Équation (1).



La réaction est caractérisée par un taux d'avancement  $\alpha$ , qui est défini par :

$$\alpha = \frac{w_0 - w_t}{w_0 - w_f} \quad (2)$$

$w_0$ ,  $w_t$  et  $w_f$  représentent respectivement, la masse initiale du matériau solide, la masse de solide au temps  $t$ , et la masse finale en fin de décomposition thermique.

Cette équation est généralement représentée par la vitesse de conversion  $da/dt$ , en fonction de la constante de réaction  $k(T)$  qui dépend de la température et d'une fonction du degré d'avancement de la réaction  $f(\alpha)$ .

La plupart des modèles cinétiques de pyrolyse des polymères utilisent les équations avec  $f(\alpha)$  sous la forme d'une loi de puissance qui est la plus simple et la plus pratique à utiliser (Westerhout *et al.*, 1997) (cf. Eq. (3)). La dépendance en température de  $k(T)$  est décrite par une loi d'Arrhenius (cf. Eq. (4)).

$$\frac{\partial \alpha}{\partial t} = k(1 - \alpha)^n \quad (3)$$

Avec

$\alpha$  : Degré d'avancement de la réaction [1]

$k$  : Coefficient de vitesse de la réaction [ $\text{min}^{-1}$ ]

$n$  : Ordre de la réaction [1]

$$k = k_0 \exp\left(\frac{-E_{act}}{RT}\right) \quad (4)$$

Avec

$k_0$  : Facteur pré-exponentiel [ $\text{min}^{-1}$ ]

$E_{act}$  : Energie d'activation de la réaction [kJ/mol]

En combinant les équations (3) et (4), on obtient l'équation :

$$\frac{\partial \alpha}{\partial t} = k_0 \exp\left(\frac{-E_{act}}{RT}\right) (1 - \alpha)^n \quad (5)$$

A partir de données ATG, il est possible d'estimer les trois paramètres :  $k_0$ ,  $E_{act}$  et  $n$ . Généralement, les essais d'ATG sont effectués en conditions non-isothermes. Si les échantillons sont chauffés avec une vitesse constante, la dépendance du temps dans l'Eq. (5) peut être éliminée, ce qui conduit à l'Eq. (6) :

$$\frac{\partial \alpha}{\partial T} = \frac{k_0}{\beta} \exp\left(\frac{-E_{act}}{RT}\right) (1 - \alpha)^n \quad (6)$$

Avec

$$\beta : \text{Vitesse de chauffe constante, soit : } \frac{dT}{dt} [\text{°C.min}^{-1}] = \text{constante}$$

Afin de déterminer les paramètres de l'équation cinétique, plusieurs méthodes ont été proposées dans la littérature. Chairat (2015) ont comparé quatre méthodes d'estimation différentes (cf. Tableau 11) : la méthode de Flynn-Wall-Ozawa (FWO), la méthode de Friedman, la méthode de Kissinger et la méthode d'estimation des moindres carrés non linéaire (NLSQ). Les trois premières méthodes d'iso-conversion (selon la dénomination des méthodes dites « model-free ») révèlent l'existence d'un seul mécanisme sur un large intervalle du taux d'avancement  $\alpha$ , avec une valeur constante de l'énergie d'activation,  $E_{act}$ . Contrairement aux méthodes d'iso-conversion, qui nécessitent de répéter les essais à différentes vitesses de chauffe, la méthode d'estimation non-linéaire des moindres carrés (NLSQ) est capable de fournir une estimation des paramètres cinétiques sur la base d'un seul essai non-isotherme (Chairat, 2015). Selon le Tableau 11, l'énergie d'activation  $E_{act}$  estimée par la méthode NLSQ est similaire à celles des autres méthodes. Une valeur moyenne de  $217 \pm 11$  kJ mol<sup>-1</sup> a été calculée pour un large intervalle de degrés d'avancement ( $0,2 < \alpha < 0,9$ ).

Tableau 11 : Paramètres cinétiques déterminés par les différentes méthodes d'estimation ( $0,2 < \alpha < 0,9$ ) – Thèse A. Chairat (2015)

Méthode	Valeur moyenne de $E_{act}$ [kJ/mol] ( $0,2 < \alpha < 0,9$ )	Valeur moyenne de $\log(k_0)$ [ $\log(\text{min}^{-1})$ ] ( $0,2 < \alpha < 0,9$ )	$n$ [1]
FWO	$203 \pm 12$	$14,0 \pm 0,7$	1
Friedman	$227 \pm 11$	$16,0 \pm 1,2$	1
Kissinger	$226 \pm 27$	$16,5 \pm 0,1$	1
NLSQ	$217 \pm 11$	$15,4 \pm 0,5$	$2,8 \pm 0,1$

Dans la littérature (Chairat *et al.*, 2015, Chen, Yeh, 1996), la pyrolyse de la résine époxy est considérée comme une réaction en une seule étape. Les paramètres cinétiques apparents ont été déterminés avec le schéma réactionnel de l'Eq. (1-1) du chapitre 1.

Chen et Yeh (1996) ont réalisé une étude cinétique de la pyrolyse de résine époxy (de base DGEBA avec une composition massique de 75,1%-C, 7,1%-H et 17,8%-O) sous azote. Quatre vitesses de chauffe ont été utilisées (2, 5, 10 et 20 K/min). En utilisant la méthode de Friedman, un facteur pré-exponentiel de  $13,27 \text{ min}^{-1}$  (valeur sous forme de  $\log(k_0)$ ) est trouvé avec une énergie d'activation de 41,26 kcal/mol (172,63 kJ/mol) et un ordre de réaction de 0,4. Les paramètres cinétiques ici sont de même ordre de grandeur que ceux du Tableau 11. Les auteurs citent aussi une température d'initiation de la pyrolyse aux environs de 258 °C-279 °C et une vitesse maximale de conversion entre 425 et 482 °C.

Kuo *et al.* (2016) ont réalisé les analyses thermogravimétriques sur le bio-époxy<sup>32</sup> et le P-époxy<sup>33</sup> du système DGEBA-DMBD<sup>34</sup>. Ils ont employé une autre méthode d'iso-conversion, la méthode KAS (Kissinger–Akahira–Sunose), pour déterminer la dépendance de l'énergie d'activation  $E_{act}$  du P-époxy monomère en fonction de l'avancement de la réaction de pyrolyse  $\alpha$ . Ils ont observé qu' $E_{act}$  reste à une valeur constante de 105 kJ/mol puis remonte brusquement à 200 kJ/mol après 70% de degré d'avancement.

Il est regrettable de constater que, du fait des hypothèses émises par les méthodes spécifiquement développées pour l'exploitation des données ATG (FWO, Friedman, Kissinger...), les valeurs estimées des paramètres cinétiques à partir d'un même jeu de données expérimentales dépendent de la méthode utilisée. C'est pourquoi, nous préconisons d'utiliser des méthodes génériques d'estimation de paramètres à partir de données expérimentales telle que la méthode des moindres carrés NLSQ. D'ailleurs, dans la littérature relative à la « pyrolyse de la biomasse », les méthodes de type « model-fitting », telle que NLSQ, sont plus couramment utilisées que les méthodes d'iso-conversion (Anca-couce, 2016). Par contre, l'application de « model-fitting » pour exploiter des données cinétiques non-isothermes est souvent critiquée car cette approche globale ne permet pas de distinguer les deux contributions distinctes dans l'expression cinétique retranscrites par les fonctions  $k(T)$  et  $f(\alpha)$ . Les paramètres de la loi d'Arrhenius sont forcément dépendants du choix de la forme de  $f(\alpha)$  qui est généralement sous la forme d'une loi puissance mais peut être représentée sous une forme plus complexe quand la connaissance du mécanisme de réaction est plus fine. Les résultats obtenus par NLSQ sont donc critiqués pour n'avoir pas de sens physique comparés aux résultats obtenus sur la base de données cinétiques isothermes (Anca-couce, 2016, Vyazovkin, Wight, 1999).

---

<sup>32</sup> bio-époxy : résine à la base de DGEBA dérivé d'extrait d'écorce

<sup>33</sup> P-époxy : résine époxy fabriqué par le procédé traditionnelle en utilisant les matière premières issues du pétrole

<sup>34</sup> DMBD : Diethyl-Methyl-Benzene-Diamine

## **ANNEXE V : Protocoles des analyses élémentaires (Adach, 2018)**

### **Dosages C, H et N :**

La combustion de l'échantillon a lieu à haute température (940 °C) en présence d'anhydride tungstique ( $WO_3$ ) sous courant d'oxygène pendant un temps très court (15 s). Cette décomposition donne du  $CO_2$ ,  $H_2O$ , et  $NO_x$ . Les oxydes d'azote sont réduits en  $N_2$  (azote) par du cuivre. Tout le système est balayé par un courant d'hélium. Les produits de combustion (gazeux) sont ensuite dosés par chromatographie gazeuse (colonne remplie par le matériau Chromosorb<sup>®</sup>, détecteur à catharomètre) dans les conditions déterminées par le constructeur. Les résultats sont enregistrés et analysés par le logiciel Eager 300.

### **Dosage de l'oxygène :**

La pyrolyse du composé a lieu en présence de catalyseur nickelé, sous courant d'hélium. Le gaz issu de la pyrolyse,  $CO$ , est dosé par chromatographie en phase gazeuse (colonne remplie par le tamis moléculaire, détecteur à catharomètre). Les résultats sont enregistrés et analysés par le logiciel Eager 300.

## ANNEXE VI : Modèle Comsol Multiphysics pour la simulation du four en 2D axisymétrique

Lors des premiers relevés de températures dans le four, un écart important de température a été constaté entre la mesure près des résistances et dans la chambre de pyrolyse. Cet écart est supposé provenir entre autre de l'arrivée du flux du gaz de balayage dans le four. Par ailleurs, le thermocouple placé dans la chambre n'est pas en contact direct avec l'échantillon (distance verticale d'environ 45 mm). Ces constatations posent la question de la détermination de la vraie température de pyrolyse, c'est-à-dire au voisinage immédiat de la résine. De ce fait, le modèle Comsol Multiphysics développé dans la thèse de Chairat (2015) pour l'étude thermique du four pilote a été repris afin de connaître les conditions locales en température et, pour l'étude de l'oxydation éventuelle du combustible, la pression partielle en oxygène.

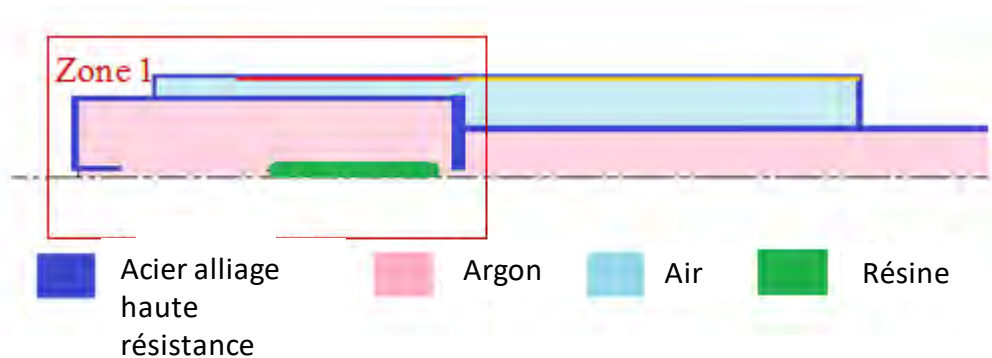


Figure 19 : Schéma du système étudié (vue axisymétrique) (Chairat, 2015)

La Figure 19 ci-dessus présente le système modélisé en distinguant les différents matériaux à prendre en compte. Au cœur de la zone 1 se trouve l'échantillon de résine. L'atmosphère dans les chambres de traitement thermique est constituée d'argon. Ces deux zones sont placées dans une même enceinte qui est remplie d'air. L'argon et l'air sont séparés par l'acier.

Le modèle mathématique a été construit en prenant en compte plusieurs phénomènes élémentaires qui sont plus au moins fortement couplés : la réaction chimique globale de décomposition de la résine, le transfert de chaleur dans le système, l'écoulement des fluides et le transfert par convection et diffusion des espèces chimiques dans l'atmosphère inerte. Les modules CFD et « réaction chimique » de Comsol Multiphysics ont été utilisés. Les équations du modèle sont présentées dans les paragraphes qui suivent. La nomenclature associée est la suivante :

$c_{\alpha(g)}$  : concentration volumique d'espèce solide  $\alpha$  dans la phase gaz [ $\text{mol.m}^{-3}$ ]

$c_{\alpha(s)}$  : concentration surfacique d'espèce solide  $\alpha$  dans la résine [ $\text{mol.m}^{-2}$ ]

$c_{\alpha(s)}^0$  : concentration initiale surfacique de l'échantillon solide [ $\text{mol.m}^{-2}$ ]  
 $C_p$  : capacité thermique d'acier [ $\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ]  
 $D_{\alpha,\beta}$  : coefficient de diffusion d'espèce  $\alpha$  dans l'atmosphère remplie par la matière  $\beta$  [ $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ ]  
 $E_\alpha$  : énergie d'activation de la réaction [ $\text{J.mol}^{-1}$ ]  
 $k$  : conductivité thermique de l'acier [ $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ]  
 $k_\alpha^0$  : facteur pré-exponentiel [ $\text{s}^{-1}$ ]  
 $N_\alpha$  : flux d'espèce gazeuse  $\alpha$  entrant dans la phase gaz [ $\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ]  
 $n$  : ordre de la réaction [1]  
 $p$  : pression [Pa]  
 $Q$  : source de chaleur [ $\text{J.s}^{-1}$ ]  
 $R_{\alpha(g)}$  : vitesse de création d'espèce gazeuse  $\alpha$  [ $\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ]  
 $R_{\alpha(s)}$  : vitesse de réaction d'espèce solide  $\alpha$  [ $\text{mol.m}^{-2}$ ]  
 $u$  : champs de vitesse de l'espèce  $\alpha$  [ $\text{m.s}^{-1}$ ]  
 $\alpha_i$  : un composé  $i$  des produits de pyrolyse dans le modèle de réaction de pyrolyse  
 $\rho$  : masse volumique du fluide (air ou argon) [ $\text{kg.m}^{-3}$ ]  
 $\rho_s$  : masse volumique de l'acier [ $\text{kg.m}^{-3}$ ]

Dans ce modèle, il est supposé que les réactions chimiques de pyrolyse se produisent uniquement à la surface de la résine, juste au niveau de l'interface en contact avec l'atmosphère inerte. Aucune réaction en phase gazeuse n'est prise en compte.

Pour la modélisation de la réaction de pyrolyse, la résine est supposée constituée d'espèces chimiques ( $\text{H}_2$ , dodécanol,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ , phénol ...) en « phase résine », phase qui sera dénommée par la suite « solide ». Ces espèces se gazéifient selon les réactions suivantes :



où  $\alpha_i$  représente un composé  $i$ .

La pyrolyse est ainsi représentée par la libération des espèces chimiques. C'est-à-dire que ces espèces (gaz permanents et goudrons) en phase résine (solide) sont transportées dans la phase gazeuse durant la pyrolyse. Le reste des espèces forme le résidu solide de pyrolyse. Dans ce modèle, les variations de volume et de masse de la résine et du résidu ne sont pas prises en compte.

Les équations suivantes décrivent, pour chaque composé  $i$ , les lois cinétiques associées à la réaction chimique :

$$\frac{\partial C_{\alpha(s)}}{\partial t} = R_{\alpha(s)} \quad (2)$$

L'Eq. (2) est le bilan de l'espèce  $\alpha$  dans la phase solide. Le terme de vitesse de réaction  $R_{\alpha(s)}$  est décrit par la loi d'Arrhenius :

$$R_{\alpha(s)} = \frac{k_{\alpha}^0}{c_{\alpha(s)0}^{n-1}} \exp\left(\frac{-E_{\alpha}}{RT}\right) c_{\alpha(s)}^n \quad (3)$$

De la stœchiométrie de la réaction de gazéification dans Eq. (1), on déduit :

$$R_{\alpha(g)} = -R_{\alpha(s)} \quad (4)$$

Durant la pyrolyse, il est supposé que les produits sont complètement transportés de la surface de la résine vers la phase gaz. Le flux sortant de la résine est représenté par la libération d'espèces.

$$N_{\alpha} = R_{\alpha(g)} \quad (5)$$

Dans la phase gazeuse, le transfert des espèces est gouverné par les mécanismes de diffusion et de convection.

$$\frac{\partial}{\partial t} c_{\alpha(g)} + \nabla \cdot (-D_{\alpha\beta} \nabla c_{\alpha(g)} + u c_{\alpha(g)}) = 0 \quad (6)$$

Les équations relatives au transfert de chaleur sont écrites pour représenter d'une part la convection dans les deux phases gazeuses (argon et air, cf. Figure 19) et d'autre part la conduction dans la phase solide.

Dans les deux phases gazeuses, la détermination du transfert de chaleur nécessite de connaître le champ de vitesse. A cette fin, l'équation de Navier-Stokes, correspondant au bilan de quantité de mouvement (Eq. (7)), est résolue avec les bilans de matière global (Eq. (8)) et d'énergie (Eq. (9)):

$$\rho \frac{\partial u}{\partial t} + \rho(u \cdot \nabla)u = \nabla \cdot \left[ -pI + \mu(\nabla u + (\nabla u)^T) - \frac{2}{3}\mu(\nabla \cdot u)I \right] \quad (7)$$



$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho u) = 0 \quad (8)$$

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} + \rho C_p u \cdot \nabla T = \nabla \cdot (k \nabla T) + Q \quad (9)$$

Du fait du faible flux des espèces gazéifiées, leur concentration dans la phase gaz est également faible. Le fluide de transport des espèces, l'argon, est alors considéré comme un corps pur.

Dans la phase solide, à savoir l'acier du four, le seul phénomène considéré est le transfert de chaleur par conduction. L'équation correspondante est :

$$\rho_s C_p \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla \cdot (k \nabla T) + Q \quad (10)$$

L'ensemble des équations aux dérivées partielles du modèle est résolu par le logiciel Comsol Multiphysics par la méthode des éléments finis. Les calculs peuvent être réalisés en régime transitoire pour simuler l'évolution du système au cours du traitement thermique.

## ANNEXE VII : Traitements des mesures brutes pour déterminer les grandeurs dans le bilan

Afin de préciser les calculs effectués pour établir les bilans matière, le traitement de l'essai « P2 » (environ 20 g de résine, pyrolysé dans le four à 450 °C pendant 1,25 h avec une vitesse de chauffe de 6,5 °C/min et un balayage de 6,5 L/min d'Ar) est détaillé ci-après. Le Tableau 12 ci-dessous donne les pesées permettant de calculer la masse du résidu solide.

*Tableau 12 : Valeurs mesurées pour calculer la masse du résidu solide de l'essai « P2 »*

P2	Masse initiale (g)	Masse finale (g)
Résine Epoxy	21,46	<del>          </del>
Nacelle + Grille	480,79	<del>          </del>
Nacelle + Grille + Résine	502,24	483,63

La masse du résidu solide est donc l'excédent de masse par rapport à celle de la nacelle en fin d'essai :

$$M_{Ch} = (M_{Nacelle} + M_{Grille} + M_{ER})_f - (M_{Nacelle} + M_{Grille})_0 \quad (1)$$

soit 2,84 g et en pourcentage de la masse initiale:

$$\%M_{Ch} = \frac{M_{Ch}}{M_{ER}} = \frac{2,84}{21,46} = 13,25\% \quad (2)$$

On en déduit la masse des produits volatils  $M_{TWG}$  (Goudrons + Eau + Gaz permanents) dégagés au cours de la pyrolyse :

$$M_{TWG} = (M_{ER})_0 - (M_{Ch})_f \quad (3)$$

soit 18,62 g et en pourcentage 86,75%.

Tableau 13 : Pesées et calcul de la masse récupérée par la filtration pour l'essai « P2 »

P2	Masse initiale (g)	Masse finale (g)	Masse récupérée (g)
<b>Filtre 1 - 3 pièces + échantillon goudrons récupéré par le robinet</b>			
1A	564,19	564,32	0,13
1B	674,48	674,87	0,39
1C	415,76	416,75	0,99
Echantillon goudrons dans le flacon	4,81	5,662	0,852
<b>Filtre 2 - 2 pièces</b>			
2A	230,89	231,04	0,15
2B	770,9	771,08	0,18
<b>Filtre 3 - 4 pièces</b>			
3A	62,02	71,06	9,04
3B	115,65	115,66	0,01
3C	414,93	414,93	0,00
3D	871,8	871,93	0,13
<b>Condenseur contenant le silica gel</b>			
Colonne vide sans bouchon	420,25	421,06	3,00
Colonne remplie sans bouchon	490,88	494,68	
<b>Chiffon</b>			
Pour nettoyage	9,73	10,27	0,54
<b>Masse récupérée des produits condensables (Goudrons+Eau)</b>			<b>15,41</b>

On calcule la masse totale récupérée par les dispositifs de filtration correspondant à la masse des produits condensables (Goudrons + Eau) en faisant la somme des contributions des différents filtres. Les deux colonnes, « masse initiale » et « masse finale » du Tableau 13 regroupent toutes les pesées réalisées sur les différentes pièces des dispositifs de filtration. La colonne « masse récupérée » est obtenue par différence entre les deux colonnes précédentes. Pour calculer la masse récupérée par le silica gel, on détermine d'abord les masses du silica gel avant et après l'essai en utilisant les masses du condenseur rempli et vide.

On obtient ainsi pour l'essai P2 une masse de goudrons et d'eau récupérée  $M_{TW}$  égale à 15,41 g soit, en pourcentage massique :

$$\%M_{TW} = \frac{M_{TW}}{M_{ER}} = \frac{15,41}{21,46} = 71,65\% \quad (4)$$

Pour compléter ce bilan, il faut calculer la masse représentée par les gaz permanents dégagés. La Figure 20 ci-dessous montre les courbes d'évolutions des gaz permanents pendant la pyrolyse.

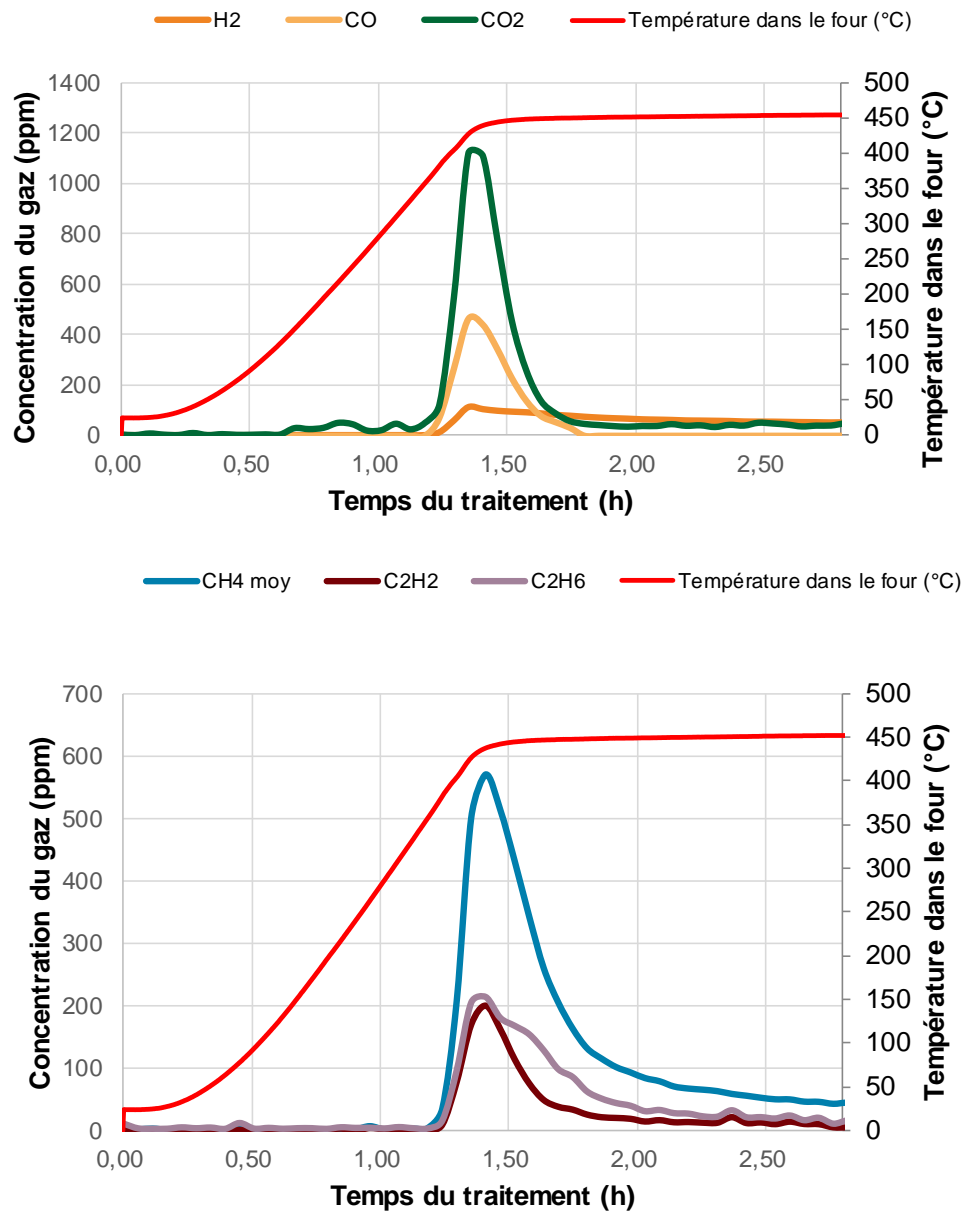


Figure 20 : Analyses des hydrocarbures légers en fonction de la température pour l'essai « P2 »

Le calcul de la masse totale des gaz permanents est effectué par intégration des débits molaires partiels des gaz analysés par le  $\mu$ GC. Le volume des gaz permanents est supposé négligeable par rapport au débit de balayage en Argon ce qui revient à considérer que le débit total de gaz est constant et égal au débit d'argon  $D_{Ar}$ . Pour le calcul, le débit mesuré à l'entrée du four a été pris en compte. L'expression pour le calcul de la masse de gaz est alors la suivante :

$$M_G = \sum_{i=1}^n M_i \int_{t_0}^{t_f} (C_i * D_{Ar}) dt \quad (5)$$

Avec

$M_G$  : masse totale des n gaz mesurés par le  $\mu$ GC (g)

$M_i$  : masse molaire du composé i (g/mol)

$t_0$  et  $t_f$  : temps initial (lancement) et final (arrêt) des mesures de  $\mu$ GC (min)

$C_i$  (i = 1, 2, ..., n) : concentration molaire du gaz i (ppm mol/L)

$D_{Ar}$  : le débit mesuré à l'entrée du four (NL/min), la valeur a été normalisée à des conditions normales de température et de pression, soit à 0°C et à 1 atm

La masse de gaz permanents calculée pour l'essai P2 est égale à 0,52 g, soit un pourcentage massique de :

$$\%M_G = \frac{M_G}{M_{ER}} = \frac{0,52}{21,46} = 2,44\% \quad (6)$$

Cette quantité correspond à un volume total de gaz égal à 0,71 L. Ce volume est donc bien négligeable par rapport aux 390 L d'argon alimentés pendant le dégagement du gaz de pyrolyse (pendant environ 1 heure, vu dans la Figure 20) avec un débit de 6,5 L/min.

Ainsi, la masse totale des produits récupérés est obtenue en sommant les masses du résidu solide, des goudrons et de l'eau et des gaz.

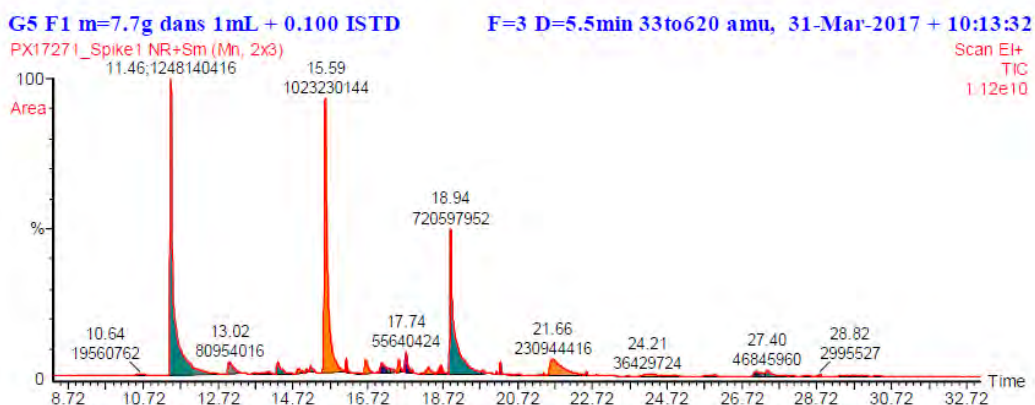
$$\%M_{NR} = \frac{M_{ER} - M_{récupérée}}{M_{ER}} = \frac{2,72}{21,46} = 12,67\% \quad (7)$$

L'écart entre la masse de résine initiale et les masses récupérées après la pyrolyse est dénommé,  $M_{NR}$ , soit l'abréviation de « masse non récupérée ». En effet, lors des essais, des encrassements des lignes de transfert des dispositifs de filtrations sont inévitables. En outre, une partie de l'eau n'est pas condensée dans les filtres et sort avec les gaz permanents. Cette eau est détectée par un hygromètre à miroir qui est installé après la filtration afin de déterminer le point de rosée du gaz sortant. Cependant, en fin d'essai, les mesures du point de rosée sont perturbées, la condensation de certains goudrons sur le miroir de l'hygromètre faussant la mesure du point de rosée. En outre dans le bilan, le balayage en gaz sec lors du refroidissement du four (8 h), peut être la cause de la déshydratation du silica gel et perte de goudrons et conduire à un déficit sur le bilan en eau et goudrons.

## ANNEXE VIII : Résultats TD-GC/MS - Chromatogrammes avec les identifications des composés par MS

Data Path : Projet MS\ CEA Avril17  
 Sample list : DPX1702043-2.spl  
 Data File : PX17271\_spike1.raw  
 Acq On : 31/03/2017

Masse Ech : 7.7 mg  
 Vol. final : 1.1 ml  
 Fuite injecteur : 3  
 Operator : Camille JANIN



N°Pic	TR (min)	Aire brute	Aire partielle (%)	Identification	CAS	Prob Identif (%)	Appartenance	Teneur µg/ml dans l'extrait	Teneur %w dans l'échantillon
1	11.46	1 247 837 568	31.52	Phenol	108-95-2	93	Aromatique	1 675.184	23.93
2	13.02	80 954 016	2.04	Phenol, 2-methyl-	95-48-7	86	Aromatique	108.678	1.55
3	14.32	58 934 912	1.49	Phenol, 2-ethyl-	90-00-6	58	Aromatique	79.118	1.13
4	14.87	15 318 191	0.39	Phenol, 4-ethyl-	123-07-9	21	Aromatique	20.564	0.29
5	14.97	4 831 284	0.12	1-Dodecene	112-41-4	86	Aliphatique	6.486	0.09
6	15.10	5 572 079	0.14	Phenol, 2-ethyl-6-methyl-	1687-64-5	2	Aromatique	7.480	0.11
7	15.20	18 661 878	0.47	Phenol, 4-(2-propenyl)-	501-92-8	15	Aromatique	25.053	0.36
8	15.59	1 016 937 408	25.69	4-Isopropylphenol	99-89-8	37	Aromatique	1 365.208	19.50
9	16.15	20 810 762	0.53	1H-Inden-1-one, 2,3-dihydro-3,3-dimethyl-	26465-81-6	16	Aromatique	27.938	0.40
10	16.67	50 776 388	1.28	Phenol, 2-methyl-5-(1-methylethyl)-	499-75-2	20	Aromatique	68.166	0.97
11	17.10	57 099 192	1.44	Benzene, 1,3-bis(1-methylethenyl)-	3748-13-8	22	Aromatique	76.654	1.10
12	17.30	13 017 840	0.33	4-(t-Butyl)benzaldehyde	939-97-9	4	Aromatique	17.476	0.25
13	17.39	10 595 224	0.27	1H-Inden-1-one, 2,3-dihydro-3,3,6-trimethyl-	54484-71-8	7	Aromatique	14.224	0.20
14	17.55	29 947 152	0.76	Phenol, 2-(1,1-dimethylethyl)-6-methyl-	2219-82-1	8	Aromatique	40.203	0.57

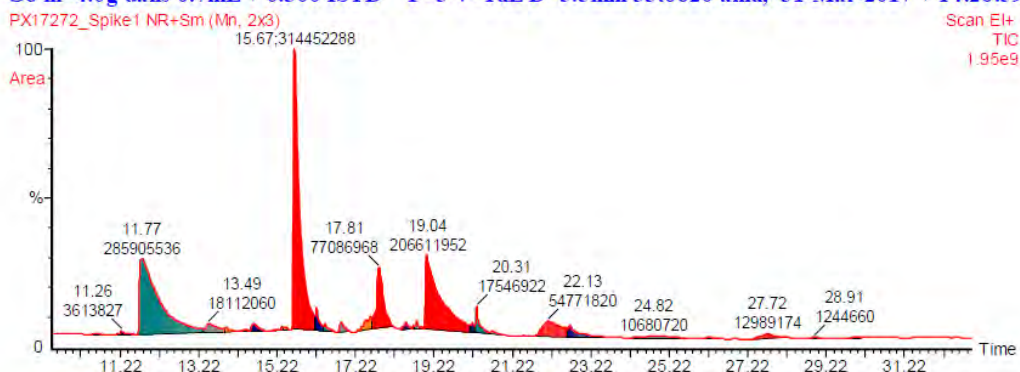
N°Pic	TR (min)	Aire brute	Aire partielle (%)	Identification	CAS	Prob Identif (%)	Appartenance	Teneur µg/ml dans l'extrait	Teneur %w dans l'échantillon
15	17.64	4 135 919	0.10	1H-Indene, 2,3-dihydro-1,1,4,7-tetramethyl-	1078-04-2	7	Aromatique	5.552	0.08
16	17.73	34 324 790	0.87	1,1'-Biphenyl, 2-fluoro- \$\$ ISTD	321-60-8	78	ISTD	46.080	-
17	17.92	5 864 413	0.15	Tetradecane	629-59-4	80	Aliphatique	7.873	0.11
18	18.16	2 321 550	0.06	Phenol, 2,6-diisopropyl-	2078-54-8	15	Aromatique	3.117	0.04
19	18.35	27 609 806	0.70	Fragment aromatique ex-Irganox 1010	NA	73	Aromatique	37.065	0.53
20	18.69	29 129 764	0.74	Fragment aromatique ex-Irganox 1010	NA	68	Aromatique	39.106	0.56
21	18.94	720 597 952	18.20	1-Dodecanol	112-53-8	91	Alcool	967.381	13.82
22	20.27	18 459 638	0.47	2-Hexyl-1-octanol	19780-79-1	8	Alcool	24.782	0.35
23	21.66	230 944 416	5.83	1-Tetradecanol	112-72-1	88	Alcool	310.036	4.43
24	24.21	3 727 100	0.09	1-Hexadecanol	36653-82-4	4	Alcool	5.004	0.07
25	25.78	8 175 143	0.21	Phenol, 4,4'-(1-methylethylidene)bis-	80-05-7	54	Aromatique	10.975	0.16
26	26.00	8 550 057	0.22	Non identifié	NA	int	?	11.478	0.16
27	27.10	45 341 316	1.15	Contient le motif Bisphenol A	NA	int	Aromatique	60.869	0.87
28	27.40	46 845 960	1.18	Contient le motif Bisphenol A	NA	int	Aromatique	62.889	0.90
29	28.82	141 878 656	3.58	Contient le motif Bisphenol A	NA	int	Aromatique	190.468	2.72
		3 959 200 374	100.00					Σ = 5 315.108	75.27



Data Path : Projet MS\ CEA Avril17  
 Sample list : DPX1702043-2.spl  
 Data File : PX17272\_spike1.raw  
 Acq On : 31/03/2017

Masse Ech : 4.0 mg  
 Vol. final : 1.0 ml  
 Fuite injecteur : 3  
 Operator : Camille JANIN

G6 m=4.0g dans 0.7mL + 0.300 ISTD F=3 V=1uL D=5.5min 33to620 amu, 31-Mar-2017 + 14:26:59



N°Pic	TR (min)	Aire brute	Aire partielle (%)	Identification	CAS	Prob Identif (%)	Appartenance	Teneur µg/ml dans l'extrait	Teneur %w dans l'échantillon
1	11.77	285 905 536	25.79	Phenol	108-95-2	91	Aromatique	253.989	6.35
2	13.49	18 112 060	1.63	Phenol, 2-methyl-	95-48-7	70	Aromatique	16.090	0.40
3	14.60	8 582 264	0.77	Phenol, 2-ethyl-	90-00-6	48	Aromatique	7.624	0.19
4	15.67	314 452 288	28.37	4-Isopropylphenol	99-89-8	41	Aromatique	279.349	6.98
5	16.22	15 401 233	1.39	1H-Inden-1-one, 2,3-dihydro-3,3-dimethyl-	26465-81-6	38	Aromatique	13.682	0.34
6	16.84	8 939 701	0.81	Phenol, 5-methyl-2-(1-methylethyl)-	89-83-8	20	Aromatique	7.942	0.20
7	17.55	47 994 356	4.33	Phenol, 2-(1,1-dimethylethyl)-6-methyl-	2219-82-1	8	Aromatique	42.637	1.07
8	17.61	3 260 771	0.29	1H-Indene, 2,3-dihydro-1,1,4,7-tetramethyl-	1078-04-2	7	Aromatique	2.897	0.07
9	17.71	6 035 153	0.54	Phenol, 4-(1,1-dimethylethyl)-2-methyl-	98-27-1	10	Aromatique	5.361	0.13
10	17.72	67 431 515	6.08	1,1'-Biphenyl, 2-fluoro-\$\$ ISTD	321-60-8	78	ISTD	59.904	-
11	18.50	4 582 454	0.41	Fragment aromatique ex-Irganox 1010	NA	70	Aromatique	4.071	0.10
12	18.79	2 617 850	0.24	Fragment aromatique ex-Irganox 1010	NA	70	Aromatique	2.326	0.06
13	18.88	1 250 819	0.11	1-Naphthol, 6,7-dimethyl-	31776-14-4	12	Aromatique	1.111	0.03
14	19.04	206 611 952	18.64	1-Dodecanol	112-53-8	91	Alcool	183.547	4.59

N°Pic	TR (min)	Aire brute	Aire partielle (%)	Identification	CAS	Prob Identif (%)	Appartenance	Teneur µg/ml dans l'extrait	Teneur %w dans l'échantillon
15	20.20	5 567 388	0.50	2-Hexyl-1-octanol	19780-79-1	8	Alcool	4.946	0.12
16	20.31	17 546 922	1.58	Oxirane, [(tetradecyloxy)methyl]-	38954-75-5	12	Epoxy	15.588	0.39
17	22.13	67 656 456	6.10	1-Tetradecanol	112-72-1	80	Alcool	60.104	1.50
18	24.82	13 492 324	1.22	1-Hexadecanol	36653-82-4	4	Alcool	11.986	0.30
19	27.72	12 989 174	1.17	Contient le motif Bisphenol A	NA	int	Aromatique	11.539	0.29
								Σ = 984.694	23.12



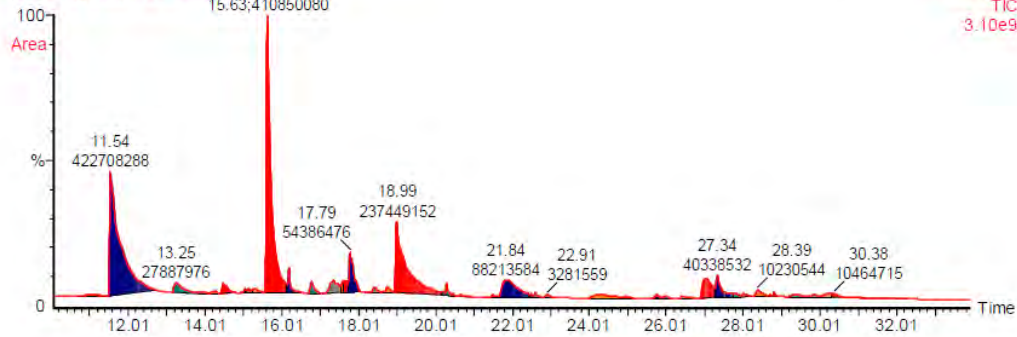
Data Path : Projet MS\ CEA Avril17  
 Sample list : DPX1702043-2.spl  
 Data File : PX17273\_spike1.raw  
 Acq On : 31/03/2017

Masse Ech : 8.9 mg  
 Vol. final : 1.3 ml  
 Fuite injecteur : 3  
 Operator : Camille JANIN

**G7 m=8.9mg dans 1.0mL + 0.300mL ISTD**

px17273\_spike1 NR+Sm (Mn, 2x3)

Scan EI+  
 TIC  
 3.10e9



N°Pic	TR (min)	Aire brute	Aire partielle (%)	Identification	CAS	Prob Identif (%)	Appartenance	Teneur µg/ml dans l'extrait	Teneur %w dans l'échantillon
1	11.54	422 708 288	26.91	Phenol	108-95-2	85	Aromatique	365.714	5.34
2	13.25	27 887 976	1.78	Phenol, 2-methyl-	95-48-7	71	Aromatique	24.128	0.35
3	13.97	1 373 978	0.09	Proche de : 2-Allylphenol	1745-81-9	9	Aromatique	1.189	0.02
4	14.24	3 288 205	0.21	2-Allylphenol	1745-81-9	35	Aromatique	2.845	0.04
5	14.48	16 455 342	1.05	Phenol, 2-ethyl-	90-00-6	48	Aromatique	14.237	0.21
6	15.05	3 666 170	0.23	Phenol, 4-ethyl-	123-07-9	16	Aromatique	3.172	0.05
7	15.14	2 458 200	0.16	Dodecane	112-40-3	60	Aliphatique	2.127	0.03
8	15.22	1 436 080	0.09	isomere de : Phenol <4-isopropyl->	NA	int	Aromatique	1.242	0.02
9	15.28	6 868 354	0.44	isomere de : Phenol <4-isopropyl->	NA	int	Aromatique	5.942	0.09
10	15.63	410 850 080	26.16	4-Isopropylphenol	99-89-8	41	Aromatique	355.454	5.19
11	16.19	18 804 590	1.20	1H-Inden-1-one, 2,3-dihydro-3,3-dimethyl-	26465-81-6	38	Aromatique	16.269	0.24
12	16.77	16 339 150	1.04	Phenol, 5-methyl-2-(1-methylethyl)-	89-83-8	20	Aromatique	14.136	0.21
13	17.35	32 660 934	2.08	Phenol, 2-(1,1-dimethylethyl)-6-methyl-	2219-82-1	10	Aromatique	28.257	0.41
14	17.58	6 796 051	0.43	Benzofuran, 2,3-dihydro-2,2,4,6-tetramethyl-	3698-49-5	13	Aromatique	5.880	0.09

P. 3

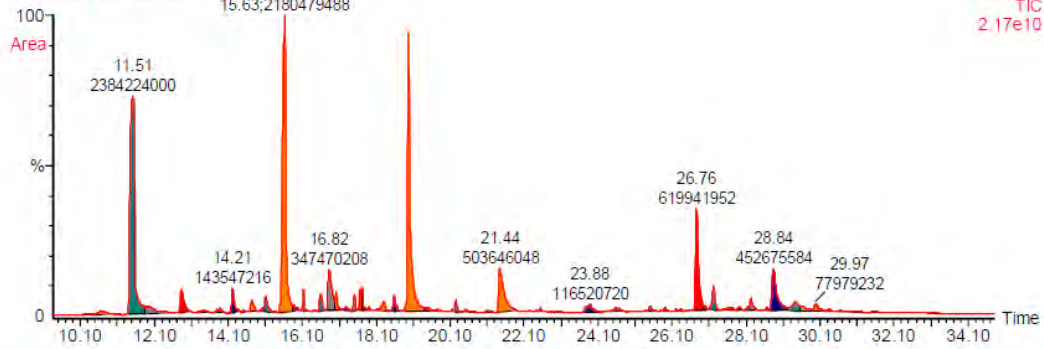
N°Pic	TR (min)	Aire brute	Aire partielle (%)	Identification	CAS	Prob Identif (%)	Appartenance	Teneur µg/ml dans l'extrait	Teneur %w dans l'échantillon
15	17.64	13 732 395	0.87	Phenol, 4-(1,1-dimethylethyl)-2-methyl-	98-27-1	76	Aromatique	11.881	0.17
17	17.79	53 261 355	3.39	1,1'-Biphenyl, 2-fluoro- \$\$ ISTD	321-60-8	78	ISTD	46.080	-
18	18.44	7 310 421	0.47	Fragment aromatique ex-Irganox 1010	NA	70	Aromatique	6.325	0.09
19	18.75	8 655 599	0.55	Fragment aromatique ex-Irganox 1010	NA	70	Aromatique	7.489	0.11
20	18.99	237 449 152	15.12	1-Dodecanol	112-53-8	91	Alcool	205.433	3.00
21	20.19	3 546 591	0.23	2-Hexyl-1-octanol	19780-79-1	8	Alcool	3.068	0.04
22	20.29	8 786 627	0.56	Oxirane, [(tetradecyloxy)methyl]-	38954-75-5	12	Epoxy	7.602	0.11
23	21.84	88 213 584	5.62	1-Tetradecanol	112-72-1	86	Alcool	76.320	1.11
25	24.28	21 680 212	1.38	1-Hexadecanol	36653-82-4	4	Alcool	18.757	0.27
26	25.76	4 814 295	0.31	Proche de : Bisphenol A	80-05-7	79	Aromatique	4.165	0.06
27	27.04	57 048 172	3.63	Bisphenol A	80-05-7	86	Aromatique	49.356	0.72
28	27.34	40 338 532	2.57	Contient le motif Bisphenol A	NA	int	Aromatique	34.900	0.51
29	28.39	11 766 838	0.75	Contient le motif Bisphenol A	NA	int	Aromatique	10.180	0.15
30	28.82	42 515 196	2.71	Contient le motif Bisphenol A	NA	int	Aromatique	36.783	0.54
		1 570 712 367	100.00				Σ =	1 358.929	19.18

Data Path : Projet MS\ CEA Avril17  
 Sample list : DPX1702043-2.spl  
 Data File : PX17274\_spike1\_3.raw  
 Acq On : 31/03/2017

Masse Ech : 23.9 mg  
 Vol. final : 0.8 ml  
 Fuite injecteur : 3  
 Operator : Camille JANIN

**G8 m=23.9mg dans 0.5mL + 0.300mL ISTD**

px17274\_spike1\_3 NR+Sm (Mn, 2x3)



Scan E1+  
 TIC  
 2.17e10

N°Pic	TR (min)	Aire brute	Aire partielle (%)	Identification	CAS	Prob Identif (%)	Appartenance	Teneur µg/ml dans l'extrait	Teneur %w dans l'échantillon
1	11.51	2 384 224 000	24.22	Phenol	108-95-2	90	Aromatique	1 506.381	5.04
2	12.83	190 779 824	1.94	Phenol, 2-methyl-	95-48-7	90	Aromatique	120.537	0.40
3	13.88	32 636 544	0.33	3-Methyl-2,3-dihydro-benzofuran	13524-73-7	11	Aromatique	20.620	0.07
4	14.21	143 547 216	1.46	Phenol, 2-ethyl-	90-00-6	58	Aromatique	90.695	0.30
5	14.73	69 937 928	0.71	Phenol, 4-ethyl-	123-07-9	21	Aromatique	44.188	0.15
6	15.11	95 448 784	0.97	Phenol, 2-ethyl-6-methyl-	1687-64-5	2	Aromatique	60.306	0.20
7	15.63	2 180 479 488	22.15	4-Isopropylphenol	99-89-8	37	Aromatique	1 377.653	4.61
8	16.13	66 192 524	0.67	1H-Inden-1-one, 2,3-dihydro-3,3-dimethyl-	26465-81-6	16	Aromatique	41.821	0.14
9	16.59	101 715 672	1.03	Phenol, 2-methyl-5-(1-methylethyl)-	499-75-2	20	Aromatique	64.265	0.22
10	16.82	347 470 208	3.53	p-Isopropenylphenol	4286-23-1	30	Aromatique	219.536	0.73
11	17.01	98 281 744	1.00	Benzene, 1,3-bis(1-methylethenyl)-	3748-13-8	22	Aromatique	62.096	0.21
12	17.51	72 237 312	0.73	Phenol, 2-(1,1-dimethylethyl)-6-methyl-	2219-82-1	8	Aromatique	45.640	0.15
13	17.67	72 933 096	0.74	1,1'-Biphenyl, 2-fluoro- \$\$ ISTD	321-60-8	78	ISTD	46.080	-
14	17.72	61 988 419	0.63	5',6',7',8'-Tetrahydro-2'-acetonaphthone	774-55-0	19	Aromatique	39.165	0.13

N°Pic	TR (min)	Aire brute	Aire partielle (%)	Identification	CAS	Prob Identif (%)	Appartenance	Teneur µg/ml dans l'extrait	Teneur %w dans l'échantillon
15	18.31	78 736 104	0.80	Fragment aromatique ex-Irganox 1010	NA	70	Aromatique	49.746	0.17
16	18.59	58 751 020	0.60	Fragment aromatique ex-Irganox 1010	NA	70	Aromatique	37.120	0.12
17	18.97	1 626 157 184	16.52	1-Dodecanol	112-53-8	91	Alcool	1 027.426	3.44
18	20.26	40 011 844	0.41	2-Hexyl-1-octanol	19780-79-1	8	Alcool	25.280	0.08
19	21.44	503 646 048	5.12	1-Tetradecanol	112-72-1	88	Alcool	318.210	1.07
20	23.88	116 520 720	1.18	1-Hexadecanol	36653-82-4	4	Alcool	73.619	0.25
21	26.76	619 941 952	6.30	Bisphenol A	80-05-7	90	Aromatique	391.687	1.31
22	27.22	138 961 376	1.41	Contient le motif Bisphenol A	NA	int	Aromatique	87.797	0.29
23	28.23	66 177 052	0.67	Contient le motif Bisphenol A	NA	int	Aromatique	41.811	0.14
24	28.84	452 675 584	4.60	Contient le motif Bisphenol A	NA	int	Aromatique	286.006	0.96
25	29.43	146 956 048	1.49	Distilbene	56-53-1	25	Aromatique	92.849	0.31
26	29.97	77 979 232	0.79	Contient le motif Bisphenol A	NA	int	Aromatique	49.268	0.16
		9 844 386 923	100.00					Σ = 6 219.801	20.67

## **ANNEXE IX : Identification des molécules issues de la pyrolyse de résine époxy par analyse par Pyro-GC/MS<sup>35</sup>**

L'analyse par pyrolyse-chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie de masse (Py-GC/MS) est une technique utilisée pour caractériser la structure des polymères solides difficile à mettre en solution. L'intérêt de coupler un GC/MS à un pyro-injecteur dans lequel la résine se dégrade par une chauffe quasi instantanée est d'avoir une analyse complète des fragments de polymères ni solubles ni volatils et donc impossibles à analyser par GC/MS. Dans notre cas, cette analyse permet de mieux connaître l'ensemble des fractions moléculaires issues d'une pyrolyse de la résine époxy. Cette pyrolyse flash (vitesse de chauffe de l'ordre de 60 °C/s) ne correspond pas aux conditions de notre procédé qui agit par pyrolyse lente (vitesse de chauffe inférieure à 15 °C/min). La nature et la répartition quantitative des produits de dégradation peuvent ainsi être bien différentes. Néanmoins, cette analyse peut permettre d'améliorer notre classification des différentes familles de composés car elle mesure l'ensemble des produits de pyrolyse sans les échantillonnages à différents endroits. En plus, elle permet d'identifier les composés représentatifs à chaque température grâce à la pyrolyse instantanée.

Cette étude a été conduite par un laboratoire spécialisé dans l'analyse des polymères (Polymex<sup>36</sup>). Les essais de Pyro-GC/MS ont été réalisés aux températures de 350, 450, 550 et 650 °C. Dans chaque test, environ 1 mg d'échantillons ont été décomposés en fragments ou composés volatils. Les chromatogrammes des produits de dégradation formés aux différentes températures sont présentés dans la Figure 21. L'information détaillée d'identification des pics par le spectre de masse est présentée en ANNEXE X. Il faut noter que le CO<sub>2</sub> et l'eau ne sont pas retenus lors de cette analyse.

---

<sup>35</sup> Pyro-GC/MS : Pyrolyse-chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie de masse

<sup>36</sup> Polymex : Société Polymex – Actipole Saint Charles-131 avenue de l'étoile 13710 Fuveau - France

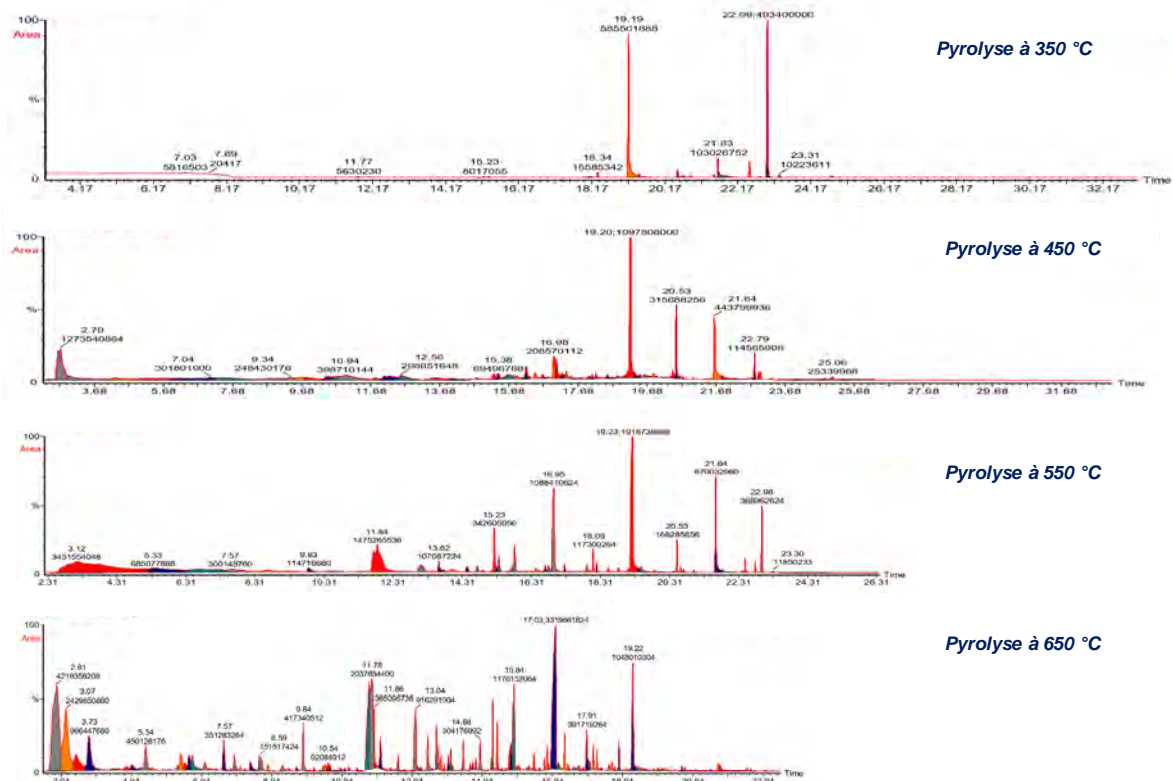


Figure 21 : Chromatogrammes des analyses Pyro-GC/MS de la résine époxy à 350, 450, 550 et 650 °C

A 350 °C, on peut observer deux principaux pics sur le chromatogramme aux temps de rétention de 19,2 min et 22,9 min. Ces deux composés sont identifiés par leurs spectres de masse qui correspondent respectivement à deux composés à chaînes aliphatiques: le 1-dodécanol ( $C_{12}H_{26}O$ ) et un composé contenant un cycle d'oxirane (éther cyclique) [l'Oxirane, [(tetradecyloxy)methyl] ( $C_{17}H_{34}O_2$ )].

La pyrolyse à 450°C fait apparaître de plus nombreuses espèces, notamment des molécules plus petites, telles que  $CO_2$  et des hydrocarbures légers en  $C_3$  et  $C_4$  (à temps de rétention d'environ 2,7 min). On constate aussi l'apparition de composés aromatiques (par exemple le p-isopropenylphenol,  $C_9H_{10}O$ , pic à 17,0 min) et des espèces azotées (par exemple le triethylenediamine à 12,5 min). Les composés comportant un cycle d'oxirane deviennent plus nombreux et se présentent sur la gamme des temps de rétention de 20,5 à 25,0 min.

En augmentant la température de pyrolyse à 550 °C, de plus en plus d'espèces sont présentes. Les 1-alcènes de  $C_7$  (1-heptène) à  $C_{16}$  (1-hexadécène) sont trouvés parmi les composés aliphatiques. Une grande région est observée composée des espèces aromatiques, tel que le phénol à 11,8 min.



A 650 °C, le nombre des composés augmente encore, présentant des TR<sup>37</sup> de moins de 19,2 min (1-dodécanol) et notamment des composés aromatiques. Les composés d'oxirane ont presque disparu.

Selon les données des aires de pic des chromatogrammes (cf. ANNEXE X), on a donc identifiés 5 principales familles de composés de pyrolyse analysés par Pyro-GC/MS, soit les hydrocarbures légers (gaz permanents en C<sub>3</sub>, C<sub>4</sub> et CO<sub>2</sub>), les aromatiques (phénol, 4-isopropylphénol, propénoxy-benzène, etc.), les composés aliphatiques (1-pentène, 1-dodécanol, 1-tétradécanol, etc.), les composés d'oxirane et les azotés (piperazine, 1-méthyl- ; pyrazine, 2,3-diméthyl- ; triéthylènediamine, etc.). Une quantification rigoureuse de tous les composés n'est pas envisageable. Afin de comparaison des différentes analyses, on a procédé par comparaison des analyses entre elles. Leurs importances relatives ont été déterminées par les aires partielles en normalisant la somme des aires des pics à 100%. Le Tableau 14 présente un bilan de ces données pour les quatre températures de pyrolyse. Le nombre total des composés représente le nombre d'espèces détectées sur le chromatogramme.

Tableau 14 : Principales familles des composés détectées par Pyro-GC/MS, sommes des importances relatives normalisées à 100% sur chaque analyse

T de pyrolyse (°C)	Nb total des composés	Hydrocarbures légers (%)	Aromatique (%)	Aliphatique (%)	Oxirane (%)	Azoté (%)
350	18	0,0	0,4	57,1	41,8	0,0
450	24	27,1	9,4	37,6	11,8	13,4
550	30	33,4	32,9	24,5	6,5	2,7
650	49	15,6	49,2	29,7	0,1	5,4

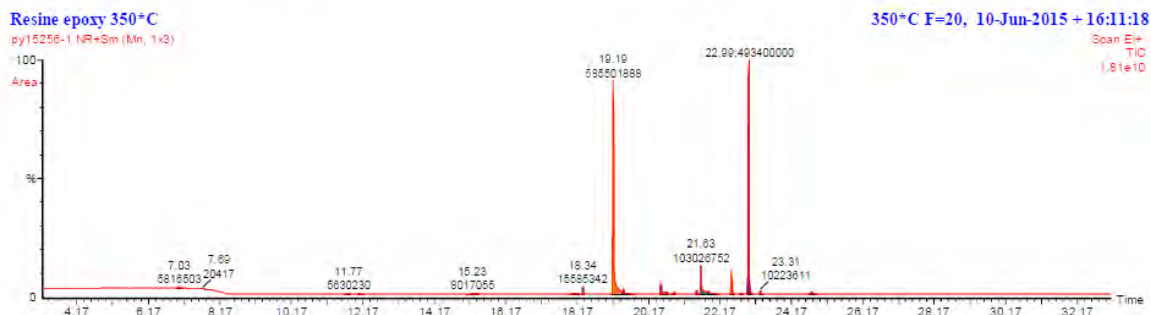
Dans ce bilan global, selon les températures croissantes, l'augmentation du nombre des produits de pyrolyse est évidente comme ce que on a constaté dans les travaux de (Bishop, Smith, 1970). Cependant, certains composés sont, en ordre d'importance, plus présents à basse température, tels que les composés avec les chaînes aliphatiques et les composés d'oxirane. Ces composés proviennent de la décomposition du prépolymère de l'époxy, soit le DGEBA. Puis, quand la température augmente, les composés aromatiques appartenant à la matrice polymérique (DGEBA-TETA) de l'époxy apparaissent et deviennent de plus en plus importants. Les gaz permanents et les azotés apparaissent seulement à partir d'une pyrolyse réalisée à 450 °C (Fiquet et al., 2017).

<sup>37</sup> TR : temps de rétention (min)

# ANNEXE X : Résultats Pyro-GC/MS - Chromatogrammes avec les identifications des composés par MS

Data Path : Projet MS\CEA Juin15  
 Sample list : 4000662776.spl  
 Data File : PY15256-1.raw  
 Acq On : 10/06/15

Préparation éch : Néant  
 Masse éch : env. 1 mg  
 Operator : Jennifer GOUJON  
 Tp° = 350°C



N°Pic	TR (min)	Aire brute	Aire partielle (%)	Identification	CAS	Prob Identif (%)	Appartenance
1	7,03	5 816 503	0,41	Toluene	108-88-3	82	Aromatique
2	11,77	5 771 802	0,40	Non identifié (Mw>149 g/mol)		int	?
3	12,07	4 699 493	0,33	Non identifié (Mw>149 g/mol)		int	?
4	15,23	8 017 055	0,56	1-Dodecene	112-41-4	82	Aliphatique ex-Solvant réactif Epoxy
5	15,35	5 209 683	0,37	Dodecane	112-40-3	79	Aliphatique ex-Solvant réactif Epoxy
6	18,09	7 779 762	0,55	1-Tetradecene	1120-36-1	78	Aliphatique ex-Solvant réactif Epoxy
7	18,19	4 047 323	0,28	Tetradecane	629-59-4	76	Aliphatique ex-Solvant réactif Epoxy
8	18,34	16 903 724	1,18	Possible Dodecanal	112-54-9	85	Aldehyde ex-Solvant réactif Epoxy
9	19,19	591 004 096	41,41	Proche de : 1-Dodecanol	112-53-8	87	Alcool ex-Solvant réactif Epoxy
10	19,47	40 287 116	2,82	Pentadecane	629-62-9	71	Aliphatique ex-Solvant réactif Epoxy
11	20,52	19 542 082	1,37	Proche de : Oxirane, [(dodecyloxy)methyl]-	2461-18-9	int	Solvant réactif Epoxy
12	20,89	6 943 493	0,49	Possible Tetradecanal		77	Aldehyde ex-Solvant réactif Epoxy
13	21,63	104 071 904	7,29	1-Tetradecanol	112-72-1	87	Alcool ex-Solvant réactif Epoxy
14	21,86	30 548 212	2,14	Heptadecane	629-78-7	72	Aliphatique ex-Solvant réactif Epoxy
15	22,50	50 461 924	3,54	Proche de : Oxirane, [(tetradecyloxy)methyl]-	38954-75-5	int	Solvant réactif Epoxy

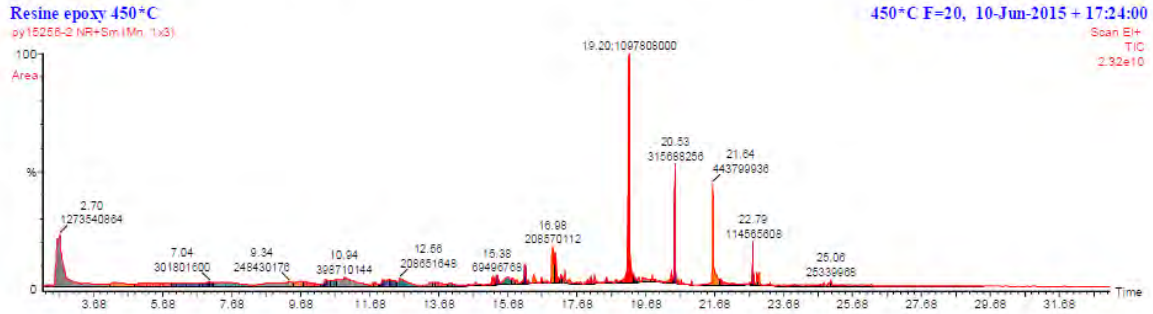
Page 8

N°Pic	TR (min)	Aire brute	Aire partielle (%)	Identification	CAS	Prob Identif (%)	Appartenance
16	22,99	493 247 232	34,56	Proche de : Oxirane, [(tetradecyloxy)methyl]-	38954-75-5	int	Solvant réactif Epoxy
17	23,31	10 841 173	0,76	Proche de : Tetradecane, 1-(ethenyloxy)-		79	Solvant réactif Epoxy
18	24,73	21 990 126	1,54	Proche de : Oxirane, [(hexadecyloxy)methyl]-		int	Solvant réactif Epoxy
		1 427 182 703	100,00				



Data Path : Projet MS\CEA Juin15  
 Sample list : 4000662776.spl  
 Data File : PY15256-2.raw  
 Acq On : 10/06/15

Préparation éch : Néant  
 Masse éch : env. 1 mg  
 Operator : Jennifer GOUJON  
 Tp° = 450°C

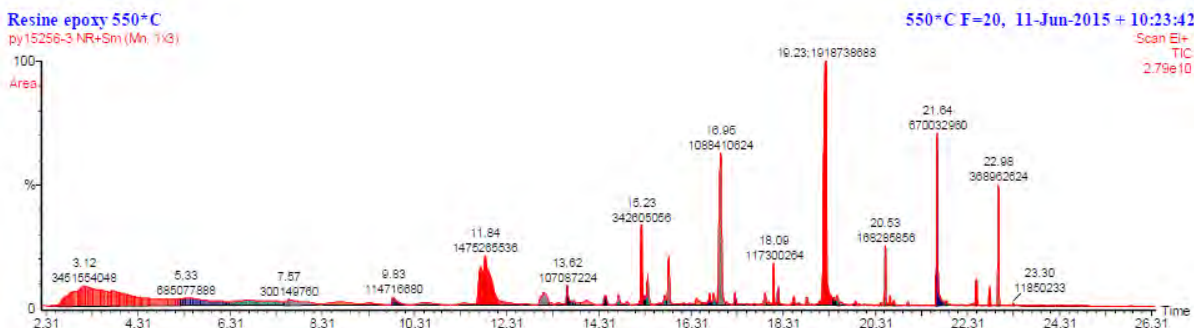


N°Pic	TR (min)	Aire brute	Aire partielle (%)	Identification	CAS	Prob Identif (%)	Appartenance
1	2,70	1 273 540 864	27,13	CO2 + hydrocarbures C3 et C4		int	Aliphatique ex-Solvant réactif Epoxy
2	4,28	31 583 610	0,67	Tetrahydrofuran	109-99-9	85	Cycloether
3	7,04	13 023 480	0,28	Toluene	108-88-3	81	Aromatique
4	9,34	248 430 176	5,29	Piperazine, 1-methyl-	109-01-3	68	Azoté Ex Epoxy
5	10,41	111 999 992	2,39	Pyrazine, 2,3-dimethyl-	5910-89-4	74	Azoté Ex Epoxy
6	12,56	208 651 648	4,44	Triethylenediamine	280-57-9	68	Azoté Ex Epoxy
7	15,26	71 349 160	1,52	1-Dodecene	112-41-4	69	Aliphatique ex-Solvant réactif Epoxy
8	15,38	69 496 768	1,48	Dodecane	112-40-3	70	Aliphatique ex-Solvant réactif Epoxy
9	16,98	208 572 448	4,44	Propeneoxy-benzene		84	Aromatique Ex Epoxy
10	17,05	218 491 024	4,65	p-Isopropenylphenol	4286-23-1	84	Aromatique Ex Epoxy
11	17,34	57 988 596	1,24	Fragment azoté non identifié		int	Azoté Ex Epoxy
12	18,10	25 271 256	0,54	1-Tetradecene	1120-36-1	78	Aliphatique ex-Solvant réactif Epoxy
13	18,20	25 918 368	0,55	Tetradecane	629-59-4	80	Aliphatique ex-Solvant réactif Epoxy
14	19,20	1 097 808 000	23,39	Proche de : 1-Dodecanol	112-53-8	87	Alcool ex-Solvant réactif Epoxy
15	19,48	21 353 780	0,45	Pentadecane	629-62-9	81	Aliphatique ex-Solvant réactif Epoxy

16	20,53	315 688 256	6,72	Proche de : Oxirane, [[dodecyloxy)methyl]-	2461-18-9	int	Solvant réactif Epoxy
17	20,71	11 554 163	0,25	Hexadecane	544-76-3	76	Aliphatique ex-Solvant réactif Epoxy
18	21,02	11 090 443	0,24	Proche de : Oxirane, [[dodecyloxy)methyl]-		int	Solvant réactif Epoxy
19	21,64	443 799 936	9,45	1-Tetradecanol	112-72-1	87	Alcool ex-Solvant réactif Epoxy
20	22,79	114 565 608	2,44	Proche de : Oxirane, [[tetradecyloxy)methyl]-	38954-75-5	int	Solvant réactif Epoxy
21	22,91	36 973 656	0,79	Proche de : Oxirane, [[tetradecyloxy)methyl]-	38954-75-5	int	Solvant réactif Epoxy
22	22,97	41 467 700	0,88	Proche de : Oxirane, [[tetradecyloxy)methyl]-	38954-75-5	int	Solvant réactif Epoxy
23	23,29	10 392 332	0,22	Proche de : Tetradecane, 1- (ethenyloxy)-		79	Solvant réactif Epoxy
24	25,06	25 339 968	0,54	Proche de : Oxirane, [[hexadecyloxy)methyl]-		int	Solvant réactif Epoxy
		4 694 351 232	100,00				

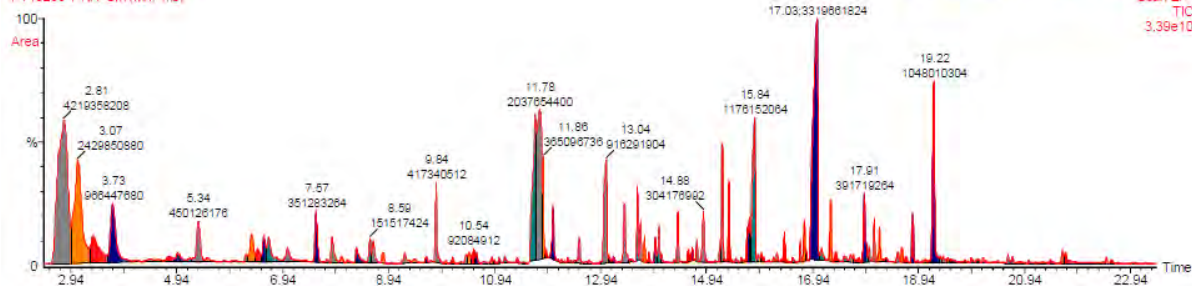
Data Path : Projet MS\CEA Juin15  
 Sample list : 4000662776.spl  
 Data File : PY15256-3.raw  
 Acq On : 10/06/15

Préparation éch : Néant  
 Masse éch : env. 1 mg  
 Operator : Jennifer GOUJON  
 Tp° = 550°C



N°Pic	TR (min)	Aire brute	Aire partielle (%)	Identification	CAS	Prob Identif (%)	Appartenance
1	3,12	3 451 554 048	33,36	CO2 + hydrocarbures C3 et C4		int	Aliphatique ex-Solvant réactif Epoxy
2	5,33	685 077 888	6,62	1-Heptene	592-76-7	83	Aliphatique ex-Solvant réactif Epoxy
3	7,57	300 149 760	2,90	1-Octene	111-66-0	76	Aliphatique ex-Solvant réactif Epoxy
4	8,66	225 020 464	2,17	Pyrazine, methyl-	109-08-0	80	Azoté Ex Epoxy
5	9,83	11 476 680	0,11	1-Nonene	124-11-8	74	Aliphatique ex-Solvant réactif Epoxy
6	11,84	1 475 265 536	14,26	Phenol	108-95-2	76	Aromatique Ex Epoxy
7	13,76	22 469 054	0,22	Undecane	1120-21-4	68	Aliphatique ex-Solvant réactif Epoxy
8	13,10	209 230 672	2,02	p-Cresol	106-44-5	87	Aromatique Ex Epoxy
9	13,62	107 087 224	1,03	1-Undecene	821-95-4	83	Aliphatique ex-Solvant réactif Epoxy
10	14,04	84 993 776	0,82	Phenol, 2,6-dimethyl-	576-26-1	66	Aromatique Ex Epoxy
11	14,44	73 597 776	0,71	Phenol, 2-ethyl-	90-00-6	85	Aromatique Ex Epoxy
12	14,73	76 045 072	0,73	Benzofuran, 2,3-dihydro-	496-16-2	78	Aromatique Ex Epoxy
13	15,23	342 605 056	3,31	1-Dodecene	112-41-4	84	Aliphatique ex-Solvant réactif Epoxy
14	15,36	139 093 584	1,34	Dodecane	112-40-3	79	Aliphatique ex-Solvant réactif Epoxy
15	15,74	56 477 436	0,55	Tyramine, N-formyl-	13062-78-7	66	Azoté Ex Epoxy

N°Pic	TR (min)	Aire brute	Aire partielle (%)	Identification	CAS	Prob Identif (%)	Appartenance
16	15,82	212 838 832	2,06	4-ISOPROPYLPHENOL	99-89-8	88	Aromatique Ex Epoxy
17	16,71	57 419 832	0,55	1-Tridecene	2437-56-1	82	Aliphatique ex-Solvant réactif Epoxy
18	16,80	75 134 912	0,73	Proche de : 3-Methyl-4-isopropylphenol		int	Aromatique Ex Epoxy
19	16,95	1 088 410 624	10,52	2-Allylphenol	1745-81-9	65	Aromatique Ex Epoxy
20	17,26	46 026 660	0,44	Benzene, 1,4-bis(1-methylethenyl)-	1605-18-1	72	Aromatique Ex Epoxy
21	17,91	58 344 808	0,56	Proche de : 2-Allyl-4-methylphenol		int	Aromatique Ex Epoxy
22	18,09	117 300 264	1,13	1-Tetradecene	1120-36-1	81	Aliphatique ex-Solvant réactif Epoxy
23	18,20	51 870 292	0,50	Tetradecane	629-59-4	74	Aliphatique ex-Solvant réactif Epoxy
24	19,23	738 688	0,01	Proche de : 1-Dodecanol	112-53-8	87	Alcool ex-Solvant réactif Epoxy
25	20,53	168 285 856	1,63	Proche de : Oxirane, [[dodecyloxy)methyl]-	2461-18-9	int	Solvant réactif Epoxy
26	20,62	37 790 348	0,37	Hexadecane	544-76-3	76	Aliphatique ex-Solvant réactif Epoxy
27	21,64	670 032 960	6,48	1-Tetradecanol	112-72-1	87	Alcool ex-Solvant réactif Epoxy
28	22,50	79 822 032	0,77	Proche de : Oxirane, [[tetradecyloxy)methyl]-	38954-75-5	int	Solvant réactif Epoxy
29	22,79	53 810 980	0,52	Proche de : Oxirane, [[tetradecyloxy)methyl]-	38954-75-5	int	Solvant réactif Epoxy
30	22,98	368 962 624	3,57	Proche de : Oxirane, [[tetradecyloxy)methyl]-	38954-75-5	int	Solvant réactif Epoxy
		10 346 933 738	100,00				



N°Pic	TR (min)	Aire brute	Aire partielle (%)	Identification	CAS	Prob Identif (%)	Appartenance
1	2,81	4 213 299 200	15,55	CO2 + hydrocarbures C3 et C4		int	Aliphatique ex-Solvant réactif Epoxy
2	3,07	2 425 836 544	8,95	1-Pentene	109-67-1	69	Aliphatique ex-Solvant réactif Epoxy
3	3,37	723 734 848	2,67	Proche de : 2-Propen-1-ol	107-18-6	74	Alcool ex-Solvant réactif Epoxy
4	3,73	964 514 432	3,56	1-Hexene	592-41-6	90	Aliphatique ex-Solvant réactif Epoxy
5	5,33	450 126 176	1,66	1-Heptene	592-76-7	80	Aliphatique ex-Solvant réactif Epoxy
6	6,25	61 622 900	0,23	Pyrazine	290-37-9	80	Azoté Ex Epoxy
7	6,36	289 208 384	1,07	1H-Pyrrole, 1-methyl-	96-54-8	90	Azoté Ex Epoxy
8	6,46	109 211 504	0,40	Pyridine	110-86-1	85	Azoté Ex Epoxy
9	6,68	271 836 704	1,00	Pyrrole	109-97-7	90	Azoté Ex Epoxy
10	7,03	129 349 320	0,48	Toluene	108-88-3	82	Aromatique Ex Epoxy
11	7,57	351 283 264	1,30	1-Octene	111-66-0	81	Aliphatique ex-Solvant réactif Epoxy
12	7,87	206 068 288	0,76	1H-Pyrazole, 4,5-dihydro-1,5-dimethyl-	5775-96-2	72	Azoté Ex Epoxy
13	8,33	161 291 648	0,60	Pyrazine, methyl-	109-08-0	90	Azoté Ex Epoxy
14	8,59	151 517 424	0,56	1H-Pyrrole, 2,3-dimethyl-	600-28-2	86	Azoté Ex Epoxy
15	8,65	159 398 576	0,59	1H-Pyrrole, 2-methyl-	636-41-9	73	Azoté Ex Epoxy



N°Pic	TR (min)	Aire brute	Aire partielle (%)	Identification	CAS	Prob Identif (%)	Appartenance
16	8,83	62 686 168	0,23	1H-Pyrrole, 3-methyl-	616-43-3	92	Azoté Ex Epoxy
17	9,43	46 991 140	0,17	Xylene	1330-20-7	85	Aromatique Ex Epoxy
18	9,84	406 310 944	1,50	1-Nonene	124-11-8	80	Aliphatique ex-Solvant réactif Epoxy
19	10,02	11 408 181	0,04	Nonane	111-84-2	78	Aliphatique ex-Solvant réactif Epoxy
20	11,78	3 603 239 424	13,30	Phenol	108-95-2	86	Aromatique Ex Epoxy
21	12,04	295 425 504	1,09	Benzofuran	271-89-6	84	Aromatique Ex Epoxy
22	12,53	1 299 974 576	4,80	Benzene, 1-methyl-2-(1-methylethyl)-	527-84-4	87	Aromatique Ex Epoxy
23	13,04	916 291 904	3,38	Phenol, 2-methyl-	95-48-7	88	Aromatique Ex Epoxy
24	13,39	367 377 792	1,36	p-Cresol	106-44-5	80	Aromatique Ex Epoxy
25	13,63	249 886 400	0,92	1-Undecene	821-95-4	81	Aliphatique ex-Solvant réactif Epoxy
26	13,69	152 905 472	0,56	Benzene, 1-methyl-4-(1-methylethenyl)-	1195-32-0	87	Aromatique Ex Epoxy
27	13,77	87 959 128	0,32	Undecane	1120-21-4	82	Aliphatique ex-Solvant réactif Epoxy
28	14,04	181 177 824	0,67	Benzofuran, 2-methyl-	4265-25-2	84	Aromatique Ex Epoxy
29	14,39	207 535 392	0,77	Phenol, 2-ethyl-	90-00-6	84	Aromatique Ex Epoxy
30	14,88	300 885 600	1,11	Phenol, 4-ethyl-	123-07-9	90	Aromatique Ex Epoxy
31	15,24	438 356 064	1,62	1-Dodecene	112-41-4	81	Aliphatique ex-Solvant réactif Epoxy
32	15,36	294 088 352	1,09	Dodecane	112-40-3	80	Aliphatique ex-Solvant réactif Epoxy
33	15,72	207 233 360	0,76	Benzofuran, 2,3-dihydro-	496-16-2	78	Aromatique Ex Epoxy
34	15,75	176 569 008	0,65	Naphthalene, 1,2-dihydro-3-methyl-	2717-44-4	77	Aromatique Ex Epoxy
35	15,84	1 176 152 064	4,34	4-ISOPROPYLPHENOL	99-89-8	85	Aromatique Ex Epoxy
36	16,41	135 510 560	0,50	Benzene, 1-(1-methylethenyl)-3-(1-methylethyl)-	1129-29-9	81	Aromatique Ex Epoxy
37	16,71	73 476 088	0,27	1-Tridecene	2437-56-1	82	Aliphatique ex-Solvant réactif Epoxy
38	16,79	172 021 024	0,63	Phenol, 2-methyl-5-(1-methylethyl)-	499-75-2	85	Aromatique Ex Epoxy
39	17,03	3 319 661 824	12,25	Propeneoxy-benzene		87	Aromatique Ex Epoxy
40	17,28	247 471 904	0,91	Benzene, 1,4-bis(1-methylethenyl)-	1605-18-1	78	Aromatique Ex Epoxy
41	17,91	390 436 704	1,44	Proche de : 2-Allyl-4-methylphenol		75	Aromatique Ex Epoxy
42	18,10	150 623 760	0,56	1-Tetradecene	1120-36-1	82	Aliphatique ex-Solvant réactif Epoxy
43	18,20	159 525 056	0,59	Tetradecane	629-59-4	83	Aliphatique ex-Solvant réactif Epoxy
44	19,22	1 046 475 328	3,86	Proche de : 1-Dodecanol	112-53-8	87	Alcool ex-Solvant réactif Epoxy
45	20,63	36 653 224	0,14	1-Hexadecene	629-73-2	76	Aliphatique ex-Solvant réactif Epoxy
46	20,71	30 116 654	0,11	Hexadecane	544-76-3	81	Aliphatique ex-Solvant réactif Epoxy

C T 01

N°Pic	TR (min)	Aire brute	Aire partielle (%)	Identification	CAS	Prob Identif (%)	Appartenance
47	21,65	70 332 152	0,26	1-Tetradecanol	112-72-1	87	Alcool ex-Solvant réactif Epoxy
48	21,71	83 159 744	0,31	Phenol, 4-(1-methyl-1-phenylethyl)-	599-64-4	67	Aromatique Ex Epoxy
49	22,48	30 308 390	0,11	Proche de : Oxirane, [(tetradecyloxy)methyl]-	38954-75-5	int	Solvant réactif Epoxy
		27 096 525 921	100,00				

# Liste des illustrations

FIGURE 1-1 : EXEMPLES D'ENROBAGES DE COMBUSTIBLES DANS LA RESINE EPOXY REALISES AU LECA - ECHANTILLONS DE DIAMETRES 50 MM ET 25 MM .....	16
FIGURE 1-2 : GROUPE D'EPOXY OU OXIRANE .....	17
FIGURE 1-3 : STRUCTURE CHIMIQUE DU PREPOLYMERES DE RESINE EPOXY DE TYPE DGEBA (BARRERE, DAL MASO, 1997) .....	18
FIGURE 1-4 : SYNTHESE DES PREPOLYMERES DGEBA PAR LE PROCEDURE « TAFFY » (BARRERE, DAL MASO, 1997) .....	18
FIGURE 1-5 : FORMULE TOPOLOGIQUE ET REPRESENTATION 3D DU DURCISSEUR TETA (PHAM, MARKS, 2005) .....	19
FIGURE 1-6 : STRUCTURE 3D DU DIOXYDE D'URANIUM UO <sub>2</sub> (PAGES, 2015) .....	20
FIGURE 1-7 : SCHEMA REPRESENTATIF D'UN CRAYON COMBUSTIBLE, PLAN VERTICAL ET COUPE TRANSVERSALE (SANTARINI, BIGOT, 2008).....	20
FIGURE 1-8 : VUE AERIENNE DES INSTALLATIONS PEGASE ET CASCAD DE L'INB 22 .....	22
FIGURE 1-9 : OUVERTURE DE L'ETUI ARLDITE APRES PLUSIEURS ANNEES D'ENTREPOSAGE .....	22
FIGURE 1-10 : PHOTO DU PILOTE INACTIF DE DESARALDITAGE .....	23
FIGURE 1-11 : IMAGE MEB D'U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> OBTENU PAR OXYDATION D'UO <sub>2</sub> (MCEachern, Taylor, 1998) .....	24
FIGURE 1-12 : DIAGRAMME DE PHASE DU SYSTEME URANIUM-OXYGENE CENTRE SUR LA ZONE DE STABILITE DE LA PHASE UO <sub>2+x</sub> , CALCULE D'APRES LE MODELE DE GUENEAU ET AL. (2011).....	25
FIGURE 1-13 : SCHEMA DU FOUR PILOTE EN INACTIF (VUE EN COUPE) .....	27
FIGURE 1-14 : DIAGRAMME DE PHASE DU SYSTEME U-O, CALCULE AVEC LE MODELE DE GUENEAU ET AL. (2011), SUPERPOSE AUX P(O <sub>2</sub> ) EQUIVALENTES POUR LES PRINCIPAUX PRODUITS OXYDANTS (GOUDRONS ET GAZ INCONDENSABLES) DE LA PYROLYSE DE RESINE EPOXY DGEBA-TETA .....	29
FIGURE 1-15 : SCHEMA REACTIONNEL DE LA PYROLYSE DU BOIS (PARK ET AL., 2010) .....	35
FIGURE 1-16 : EFFET DE LA TEMPERATURE SUR LE TAUX DE RESIDU SOLIDE (DEMIRBAS, 2004).....	39
FIGURE 1-17 : EFFET DE LA TEMPERATURE SUR LA TENEUR EN HYDROGENE RESIDUEL (DEMIRBAS, 2004).....	40
FIGURE 2-1 : SCHEMA GLOBAL DU PROCEDURE PILOTE (FOUR ET FILTRATION) .....	48
FIGURE 2-2 : SCHEMA DU FOUR PILOTE DU PROCEDURE DE DESARALDITAGE.....	49
FIGURE 2-3 : BRIDE D'ENTREE DU FOUR DE DESARALDITAGE EN 3D .....	50
FIGURE 2-4 : SCHEMA DE L'ARMOIRE DE FILTRATION DANS LE PROCEDURE PILOTE DE DESARALDITAGE.....	51
FIGURE 2-5 : PHOTO DES DISPOSITIFS DE FILTRATION .....	51
FIGURE 2-6 : DISPOSITIF DEMONTABLE DU DEVESICULEUR CHAUFFE (B) : 1B - CARTOUCHE GARNIE DE BILLES.....	52
FIGURE 2-7 : DEVESICULEUR : 2A - CARTOUCHE, 2B - RECEPTACLE EN VERRE .....	52
FIGURE 2-8 : FILTRE COALESCEUR DEMONTE (LE FILTRE PORTE LE NUMERO 6 SUR LA PHOTO) .....	53
FIGURE 2-9 : CONDENSEUR AVEC LE SILICA GEL APRES LA PYROLYSE .....	53
FIGURE 2-10 : ÉCHANTILLON DE 10 G DE RESINE PLACE SUR LA GRILLE DE LA NACELLE .....	54
FIGURE 2-11 : VUE EN COUPE DE LA ZONE 1 (ZONE DE PYROLYSE) DU FOUR AVEC LA MISE EN PLACE DE L'ENSEMBLE NACELLE ET RESINE .....	55
FIGURE 2-12 : RESIDU SOLIDE, PRODUIT DE LA PYROLYSE DE RESINE EPOXY DANS LA NACELLE.....	56
FIGURE 2-13 : SCHEMA D'ANALYSEUR ATG, DU MODELE LABSYS EVO TGA 1150 (SETARAM INSTRUMENT, 2015) .....	58
FIGURE 2-14 : SCHEMA DU DISPOSITIF DE COUPLAGE AUX ANALYSEURS DE GAZ POUR LA THERMO-BALANCE : COUPLAGE IRTF, COUPLAGE µGC ET ECHANTILLON DANS LE CREUSET (SETARAM INSTRUMENT, 2015).....	59
FIGURE 2-15 : ANALYSEUR ELEMENTAIRE FLASH EA 1112 (THERMO FINNIGAN) .....	60
FIGURE 2-16 : SCHEMA DE PRINCIPE DE LA CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE .....	61
FIGURE 2-17 : SCHEMA DE PRINCIPE D'ANALYSE IRTF (BORELLA, 2009).....	62
FIGURE 2-18 : DISPOSITIF DE PRELEVEMENT ET D'ANALYSE IRTF D'UN GAZ (GASMET, FINLANDE) .....	62
FIGURE 2-19 : MISE EN PLACE DES EQUIPEMENTS D'IRTF APRES LES FILTRATIONS DE GOUDRONS.....	63
FIGURE 2-20 : COUPLAGE D'UN PYROLYSEUR AVEC GC/MS .....	64
FIGURE 2-21 : CHAMBRE DE DEGAZAGE (DE MARQUE MARKES) ET LE COUPLAGE DES ANALYSEURS GC-MS .....	65
FIGURE 2-22 : SPECTROMETRE RMN SOLIDE - BRUKER AVANCE III WB 400.....	66
FIGURE 2-23 : SCHEMA DE LA METHODOLOGIE GLOBALE DE LA THESE .....	73
FIGURE 3-1 : SUIVIS DE TEMPERATURES AU COURS DE L'ESSAI THERMIQUE SANS RESINE.....	81
FIGURE 3-2 : POSITIONS DES THERMOCOUPLES POUR LES ESSAIS THERMIQUES DU FOUR PILOTE .....	82
FIGURE 3-3 : SUIVI DES TEMPERATURES POUR UN ESSAI THERMIQUE AVEC LA RESINE (VITESSE DE CHAUFFE DE 15 °C/MIN JUSQU'A 450 °C, DEBIT D'ARGON DE 6,5 L/MIN) .....	83
FIGURE 3-4 : SUIVI DES TEMPERATURES POUR UN ESSAI THERMIQUE AVEC LA RESINE (VITESSE DE CHAUFFE DE 1 °C/MIN JUSQU'A 450 °C, DEBIT D'ARGON DE 6,5 L/MIN) .....	84
FIGURE 3-5 : INFLUENCE DE LA TEMPERATURE DE PYROLYSE SUR LE TAUX DE RESIDU - COMPARAISON DES DONNEES BRUTES DES ESSAIS PILOTE ET D'ATG DE CES TRAVAUX, AVEC LES DONNEES D'ATG DES TRAVAUX DE CHAIRAT ET AL. (2015) ET KUO ET AL. (2016) .....	85



FIGURE 3-6 : INFLUENCE DE LA TEMPERATURE DE PYROLYSE SUR LE TAUX D'HYDROGENE RESIDUEL (DONNEES BRUTES DES ESSAIS PILOTE ET D'ATG DE CETTE THESE).....	87
FIGURE 3-7 : CORRELATION ENTRE $N_H$ ET $\%M_{CH}$ POUR LES ESSAIS EN ATG ET DANS LE FOUR DE PILOTE (A) : TEMPERATURE ENTRE 200 °C ET 800 °C (B) : ZOOM SUR LES TEMPERATURES AU-DESSUS DE 300 °C.....	88
FIGURE 3-8 : COMPARAISON DES VALEURS MESUREES ET RECONCILIEES DES NOMBRES D'ATOMES C (x) ET H (y) POUR LE COMPOSE $C_xH_yO_zN_w$ REPRESENTANT LES GOUDRONS .....	97
FIGURE 3-9 : COMPARAISON DES VALEURS MESUREES ET RECONCILIEES DES NOMBRES D'ATOMES O (z) ET N (w) POUR LE COMPOSE $C_xH_yO_zN_w$ REPRESENTANT LES GOUDRONS .....	98
FIGURE 3-10. EVOLUTION DE LA VALEUR ESTIMEE DU NOMBRE D'ATOMES DE CARBONE DES GOUDRONS (xT) ET DU CRITERE AU COURS DES DIFFERENTS CAS D'OPTIMISATION .....	101
FIGURE 3-11. EVOLUTION DE LA VALEUR ESTIMEE DU NOMBRE D'ATOMES D'HYDROGENE DES GOUDRONS (yT) ET DU CRITERE AU COURS DES DIFFERENTS CAS D'OPTIMISATION .....	101
FIGURE 3-12 : POURCENTAGE MASSIQUE D'EAU (%MW) ET CRITERE POUR LES DIFFERENTS CAS D'OPTIMISATION.....	102
FIGURE 3-13 : COMPARAISON ENTRE LES MOYENS DE MESURE ET LES DONNEES RECONCILIEES POUR LES DISTRIBUTIONS DE MASSE DE 3 ESSAIS REPETES A 450 °C SOUS DES CONDITIONS DE POINTS CENTRAUX .....	105
FIGURE 3-14 : INFLUENCE DES PARAMETRES SUR LE TAUX DE RESIDU ET LE TAUX D'HYDROGENE RESIDUEL POUR LES EXPERIENCES DE PYROLYSE A 450 °C.....	107
FIGURE 3-15 : INFLUENCE DE LA VITESSE DE CHAUFFE SUR LE TAUX DE RESIDU POUR LES ESSAIS HORS DU PLAN D'EXPERIENCES.....	110
FIGURE 3-16 : INFLUENCE DE LA VITESSE DE CHAUFFE SUR LE TAUX D'HYDROGENE RESIDUEL POUR LES ESSAIS HORS DU PLAN D'EXPERIENCES.....	110
FIGURE 4-1 : PHOTOGRAPHIE DU FILTRE 1 CONTENANT DES GOUDRONS LORS D'UN ESSAI EN FOUR PILOTE .....	118
FIGURE 4-2 : PRINCIPAUX COMPOSES AROMATIQUES ET ALIPHATIQUES DETECTES PAR TD-GC/MS - SOMMES DES PROPORTIONS NORMALISEES A 100% .....	121
FIGURE 4-3 : SUIVI DES GAZ PERMANENTS PARM-GC POUR L'ESSAI DE PYROLYSE « G8 » JUSQU'A 775 °C .....	123
FIGURE 4-4 : SUIVI DES GAZ PERMANENTS PAR ANALYSESM-GC EN FONCTION DE LA TEMPERATURE DANS LE FOUR POUR L'ESSAI DE PYROLYSE « G8 » JUSQU'A 775 °C.....	124
FIGURE 4-5 : VOLUMES DES GAZ PERMANENTS PRODUITS A DIFFERENTES TEMPERATURES DE PYROLYSE .....	125
FIGURE 4-6 : SUIVI DES GAZ PERMANENTS PARM-GC ET IRTF POUR L'ESSAI DE PYROLYSE « G7 » JUSQU'A 590 °C.....	126
FIGURE 4-7 : ANALYSES D'ATG (A) ET DTG (B) DE LA RESINE EPOXY AVEC LA VITESSE DE CHAUFFE DE 1, 2, 5 OU 10 °C/MIN JUSQU'A 650 °C.....	129
FIGURE 4-8 : EVOLUTION DES COMPOSITIONS ELEMENTAIRES DU RESIDU SOLIDE EN FONCTION DE LA TEMPERATURE DE PYROLYSE .	130
FIGURE 4-9 : RMN $^{13}C$ SUR LA RESINE DGEBA SANS LE DURCISSEUR D'AMINE (SYSTEME EPOFIX DE STRUERS).....	130
FIGURE 4-10 : PREDICTION DES DEPLACEMENTS CHIMIQUES EN FONCTION DE LA STRUCTURE PAR LE LOGICIEL DE SIMULATION « ACD/NMR PREDICTORS ».....	131
FIGURE 4-11 : SUPERPOSITION DES ANALYSES RMN DE LA RESINE SEULE ET DU SYSTEME DGEBA-TETA .....	131
FIGURE 4-12 : ATTRIBUTION DES DEPLACEMENTS EN $^{13}C$ CP/MAS DANS LA STRUCTURE DU SYSTEME EPOXY DGEBA/TETA SELON LONGIERAS ET AL. (LONGIERAS ET AL., 2007) ; LES SPECTRES EN TIRET UNI SONT OBTENUS A 10 MGy/He ET LES SPECTRES EN TIRET-POINT SONT OBTENUS A 5 MGy/O <sub>2</sub> .....	132
FIGURE 4-13 : ANALYSE SUR LE SYSTEME EPOXY DE CETTE ETUDE A 20°C EN $^{13}C$ CPMAS A 12KHZ .....	133
FIGURE 4-14 : EVOLUTION DES ANALYSES EN $^{13}C$ CP/MAS EN FONCTION DE LA TEMPERATURE DE PYROLYSE DE 200°C A 500°C .	134
FIGURE 4-15 : COMPARAISON DES ANALYSES DE LA RESINE EPOXY INITIALE ET DU RESIDU DE PYROLYSE A 600 °C EN $^{13}C$ CP/MAS (12 KHz) .....	134
FIGURE 4-16 : DEPLACEMENTS CHIMIQUES SUIVANT LES DIFFERENTS ENVIRONNEMENTS DU CARBONE (BOCK, PEDERSEN, 1983) .	135
FIGURE 4-17 : EVOLUTION DES CONTRIBUTIONS DES DIFFERENTS GROUPES DE CARBONES PAR RAPPORT A LA STRUCTURE INITIALE DU POLYMERE.....	136
FIGURE 1 : INTERIEUR DE LA CELLULE 1 DE STAR .....	156
FIGURE 2 : SCHEMA DU SYSTEME ETUDIE (VUE AXISYMETRIQUE) (CHAIRAT, 2015).....	162
FIGURE 3 : ANALYSES DES HYDROCARBURES LEGERS EN FONCTION DE LA TEMPERATURE POUR L'ESSAI « P2 » .....	168
FIGURE 4 : CHROMATOGRAMMES DES ANALYSES PYRO-GC/MS DE LA RESINE EPOXY A 350, 450, 550 ET 650 °C .....	178

TABLEAU 1-1 : BILAN MATIERE DE LA PYROLYSE DE LA RESINE EPOXY SOUS ARGON (VITESSE DE CHAUFFE DE 5 °C/MIN JUSQU' A 590°C) (CHAIRAT, 2015) .....	28
TABLEAU 1-2 : EXEMPLE DE PRODUITS DE PYROLYSE D'UNE RESINE (EP274/DDM) A DIFFERENTES TEMPERATURES (BISHOP, SMITH, 1970) .....	31
TABLEAU 2-1 : ANALYSE ELEMENTAIRE C-H-O-N DE LA RESINE EPOXY EPOFIX™ .....	48
TABLEAU 3-1 : LES PARAMETRES DU PROCEDE DE PYROLYSE DE RESINE EPOXY ETUDIES PAR LE PLAN D'EXPERIENCES ET LEURS NIVEAUX .....	89
TABLEAU 3-2 : LA GRILLE DES ESSAIS DE PYROLYSE A 450 °C REALISES SELON UN PLAN FACTORIEL (2 <sup>4-1</sup> : 4 FACTEURS A 2 NIVEAUX) AVEC 3 POINTS CENTRAUX REPETES .....	90
TABLEAU 3-3 : VALEURS MOYENNES ET ECARTS-TYPES DES NOMBRES D'ATOMES DES MOLECULES « MODELE » C <sub>x</sub> H <sub>y</sub> O <sub>z</sub> N <sub>w</sub> POUR LA PYROLYSE DE LA RESINE EPOXY .....	93
TABLEAU 3-4 : VALEURS MESUREES BRUTES ET CORRIGEEES DES MASSES DES PRODUITS DE PYROLYSE DE LA RESINE EPOXY (LE %M DES GOUDRONS EST CUMULE AVEC CELUI DE L'EAU) .....	94
TABLEAU 3-5 : VALEURS ESTIMEES DES NOMBRES D'ATOMES DE LA MOLECULE DES GOUDRONS C <sub>x</sub> H <sub>y</sub> O <sub>z</sub> N <sub>w</sub> POUR LES DIFFERENTS SOUS-PROBLEMES (SPI) .....	100
TABLEAU 3-6 : VALEURS MOYENNES (DONNEES BRUTES) ET ECARTS-TYPES DE FRACTIONS MASSIQUES DES PRODUITS DE PYROLYSE ISSUS DE 3 ESSAIS REPETES A 450 °C DANS LES CONDITIONS DES POINTS CENTRAUX .....	103
TABLEAU 3-7 : FRACTIONS VOLUMIQUES MOYENNES (DONNEES BRUTES) DES GAZ PERMANENTS ANALYSES PAR μGC SUR LA BASE DE 3 ESSAIS REPETES A 450 °C DANS LES CONDITIONS DES POINTS CENTRAUX (ND: NON DETECTE) .....	103
TABLEAU 3-8 : VALEURS MOYENNES ET ECARTS-TYPES DES COMPOSITIONS DES PRODUITS DE PYROLYSE DES 3 ESSAIS REPETES SOUS LES CONDITIONS DE POINTS CENTRAUX. *: VALEURS DE z MODIFIEES POUR VALIDER LA RECONCILIATION DES DONNEES.....	105
TABLEAU 3-9 : COMPARAISON ENTRE LES MOYENNES DES MESURES (x) ET LES DONNEES RECONCILIEES (x) POUR L'ANALYSE ELEMENTAIRE DE 3 ESSAIS REPETES A 450 °C DANS LES CONDITIONS DE POINTS CENTRAUX.....	106
TABLEAU 4-1 : DIFFERENCES ENTRE LES COMPOSITIONS MASSIQUES DES GOUDRONS ISSUS DES FILTRES 1 ET 3 (FILTRE1 MOINS FILTRE3) .....	119
TABLEAU 4-2 : COMPOSITIONS ELEMENTAIRES MASSIQUES DES GOUDRONS ISSUS DES ESSAIS DU FOUR PILOTE.....	119
TABLEAU 4-3 : FAMILLES DES COMPOSES DETECTES DANS LES GOUDRONS PAR TD-GC/MS - SOMMES DES PROPORTIONS RELATIVES NORMALISEES A 100% .....	120
TABLEAU 4-4 : PRINCIPAUX COMPOSES DETECTES PAR TD-GC/MS.....	121
TABLEAU 4-5 : MOYENNES ET COEFFICIENTS DE VARIATION DES PROPORTIONS POUR LES 4 COMPOSES PRINCIPAUX DES GOUDRONS - VALEURS OBTENUES PAR ANALYSE TD-GC/MS SUR LES GOUDRONS DE G5, G6, G7 ET G8 .....	122
TABLEAU 4-6 : COMPOSITIONS DES GAZ PERMANENTS EN FONCTION DE LA TEMPERATURE DE PYROLYSE .....	124
TABLEAU 4-7 : BILAN D'ELEMENT D'AZOTE DE L'ESSAI DE PYROLYSE A 590 °C.....	126
TABLEAU 4-8 : CONDITIONS DE REALISATION DES ECHANTILLONS (SERIE 1).....	128
TABLEAU 4-9 : CONDITIONS DE REALISATION DES ECHANTILLONS (SERIE 2).....	128
TABLEAU 4-10 : ATTRIBUTION DES DEPLACEMENTS CHIMIQUES POUR LE SYSTEME EPOFIX DE STRUERS EN <sup>13</sup> C CPMAS.....	133
TABLEAU 1 : PARAMETRES CINETIQUES DETERMINES PAR LES DIFFERENTES METHODES D'ESTIMATION (0,2 < a < 0,9) – THESE A. CHAIRAT (2015) .....	159
TABLEAU 2 : VALEURS MESUREES POUR CALCULER LA MASSE DU RESIDU SOLIDE DE L'ESSAI « P2 ».....	166
TABLEAU 3 : PESEES ET CALCUL DE LA MASSE RECUPEREE PAR LA FILTRATION POUR L'ESSAI « P2 » .....	167
TABLEAU 4 : PRINCIPALES FAMILLES DES COMPOSES DETECTEES PAR PYRO-GC/MS, SOMMES DES IMPORTANCES RELATIVES NORMALISEES A 100% SUR CHAQUE ANALYSE .....	179