

Comparaison entre les voies de pyrolyse directe et étagée de la biomasse ligno-cellulosique en vue de la production des bio-huiles.

Imane OUARZKI, Mourad HAZI, Aïssa OULD DRIS

Laboratoire de transformation intégrée de la matière renouvelable (TIMR).
Rue personne de Roberval. Compiègne 60200.

Résumé : La pyrolyse directe et étagée du bois dur (315HD) et tendre (500/200) a été étudiée dans un réacteur à lit fixe. Le bois dur et le bois tendre présentent respectivement un rendement maximal de bio-huile de 49.8% à 450°C et 45.5% à 500°C. La pyrolyse étagée a été menée à 250°C, 350°C et à la température de production maximale de bio-huile pour chaque biomasse. Le traitement à 250°C a abouti à une fraction d'huile riche en dérivés de furane et un dégagement de CO₂. A 350°C la majorité des huiles sont produites et une forte production de CO et du CO₂ est observée. Dans la troisième étape, la pyrolyse s'oriente vers la production du CO, CH₄ et du CO₂.

1. Introduction

La pyrolyse a fait l'objet de plusieurs travaux pour la valorisation de la biomasse ligno-cellulosique [1]. Elle consiste à décomposer la matière organique sous l'effet de la chaleur dans une atmosphère inerte pour produire des gaz, des huiles et du char. Les trois technologies de pyrolyse : lente, rapide et flash permettent l'orientation du procédé vers la production de l'un des produits de pyrolyse selon les conditions du traitement. Des technologies de réacteurs ont été développées pour la production des huiles de pyrolyse dont l'intérêt est de plus en plus croissant depuis la crise de 1979. En effet, ces huiles présentent une alternative pour les énergies fossiles polluantes. Cependant, leur application comme carburant reste limitée par leur faible pouvoir calorifique PCS (16-19Mj/Kg) dû à leur forte teneur en eau (30%) et leur richesse en composés oxygénés. Toutefois, ces produits présentent une véritable source pour l'industrie chimique. En effet, l'huile de pyrolyse regroupe plus de 300 composés oxygénés d'intérêt tels que le furane, cétones, phénols et les esters.

La caractérisation des huiles par les différentes méthodes analytiques telles que l'IR et la GC/MS montre une composition complexe constituée d'un mélange de produits de dégradation des trois macro-composants de la biomasse. La séparation des constituants de l'huile est un procédé difficile et complexe [1]. En effet, l'application de la distillation pour la séparation de l'eau présente dans l'huile ne peut être appliquée à cause des réactions de polymérisation des composés issus de la dégradation de la lignine (résidu de distillation >50%) ce qui limite l'application de toute méthode thermique pour la séparation des constituants chimiques. Seules les méthodes d'extraction et de chromatographies peuvent être appliquées [2-5] ce qui nécessite une forte consommation de solvants.

Pour limiter l'impact économique lié à la séparation des constituants des bio-huiles, un traitement étagé en température peut être appliqué. Cette méthode repose sur le traitement de la biomasse ligno-cellulosique aux températures de dégradation de ses macro-composants [6]. Les hémicelluloses ont tendance à se dégrader dans une gamme de température entre 200-300°C pour donner principalement des dérivés de furane tels que le furfural, 2 méthylfuran et éventuellement de l'acide acétique. La cellulose se décompose entre 300°C et 400°C pour donner du levoglucosan, l'acide acétique et l'hydroxyacétaldehyde alors que la lignine se dégrade dans un large intervalle de

température (150°C-600°C) pour donner des lignines pyrolytiques et des phénols. Les hémicelluloses et la cellulose présentent une vitesse de dégradation rapide dans une gamme de température étroite. De plus, le large intervalle de température de dégradation de la lignine entraîne un chevauchement lors de la décomposition des trois macro-composants de la biomasse [7]. A cet effet, une maîtrise de la vitesse de chauffe, le choix des paliers de température et le temps de séjour de la biomasse sont nécessaires pour l'orientation de la pyrolyse vers la production sélective des produits chimiques de valeur ajoutée en ciblant la thermo-décomposition de l'un des macro-composants de la biomasse. Dans cet article nous proposons d'étudier la pyrolyse du bois dur et tendre dans une installation à lit fixe par la voie direct et étagée afin d'étudier l'effet des deux méthodes sur le rendement des produits de pyrolyse et la faisabilité de la pré-séparation des constituants de l'huile par un traitement étagé en température pour la dégradation sélective des macro-composants de la biomasse.

2. Matériels et méthodes

2.1 Biomasses :

Les bois du hêtre et du pin dont le nom commercial est respectivement 315HD et 500/200, sont utilisés pour représenter le bois dur et le bois tendre. Les biomasses ont été fournies sous forme de poudre dont la granulométrie est comprise entre 50 et 600µm.

2.2 Description de l'installation :

Les essais de pyrolyse ont été réalisés dans une installation munie d'un réacteur à lit fixe. Elle se compose d'un débitmètre massique permettant l'injection de 50l/h d'azote. Le gaz est préchauffé à 350°C à l'entrée du réacteur puis chauffé à la température de la réaction à l'aide d'un four tubulaire vertical. Le réacteur est conçu en acier inoxydable, il se compose d'une tête dans laquelle est creusée : une voie d'entrée de l'azote et une autre pour le thermocouple permettant le suivi de la température des particules de biomasse. La tête du réacteur est reliée à un corps cylindrique dans lequel le lit de biomasse est placé, il présente une longueur de 50cm et 3.2 cm de diamètre. La sortie du réacteur est liée à une série de trois condenseurs refroidis dans un bac d'eau à la température ambiante pour la collecte des vapeurs condensables. Les gaz incondensables traversent deux filtres de gel de silice suivi d'un autre en charbon actif puis deux filtres à gaz en ligne avant d'atteindre la µGC pour être analysés et quantifiés.

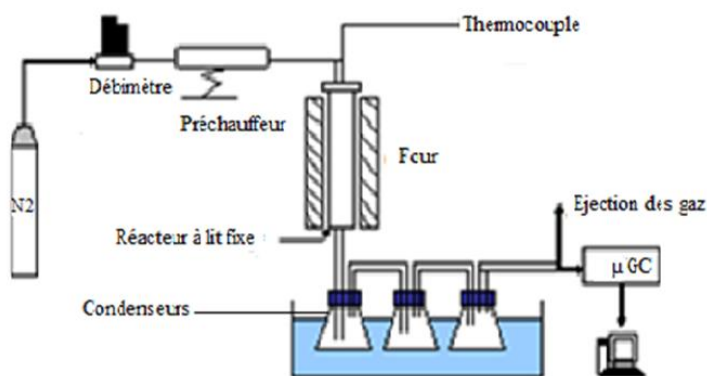


Figure 1 : Schéma de l'installation à lit fixe

2.3 Influence de la température sur le rendement des produits de pyrolyse :

Les expériences ont été menées à 250°C, 300°C, 350°C, 400°C, 450°C, 500°C et 550°C sous un débit d'azote de 50l/h. Le système a été maintenu à la température finale pendant une heure avec

une vitesse de chauffe de 60°C/min. La récupération des huiles a été faite dans des condenseurs en verre refroidis dans un bac d'eau à la température ambiante. Les gaz de pyrolyse ont été analysés par une μ GC SETRAM 3000 avec un intervalle de temps d'analyse de deux minutes. Le résidu solide de la réaction a été récupéré puis pesé pour l'établissement des bilans massiques.

2.4 Pyrolyse étagée de la biomasse

Dans cette partie nous proposons d'étudier l'influence de la température de traitement sur le rendement et la pré-séparation des bio-huiles. Les expériences ont été réalisées dans l'installation à lit fixe sur les deux biomasses. Les expériences ont été menées sur 20g de biomasse (séchée à 105°C pendant 24h) à trois paliers de température avec une durée de traitement d'une heure dans chaque étape. Le premier étage de la pyrolyse se déroule à 250°C, dans la deuxième étape de traitement le résidu solide obtenu à 250°C est retraité à 350°C, la température est ensuite montée à la température maximale de production des huiles. Les deux premiers paliers de température correspondent respectivement au début de la dégradation des hémicellulose et de la cellulose [8]. Le bilan massique de chaque étape est calculé à partir des rendements de bio-huile récupérée après la pyrolyse, le résidu solide et les gaz analysés par μ GC.

2.5 Analyse des huiles de pyrolyse par GC /MS

1 μ l de chaque échantillon de bio-huiles a été dilué dans l'acétone dans un vial d'un ml. L'injection est faite automatiquement dans un chromatographe thermo scientifique trace GC ultra en utilisant le mode split. La colonne Thermo-5ms SQ30m*0.25mmID*0.25 μ m a été utilisée pour la séparation des constituants de l'huile en utilisant 1ml/min d'hélium comme gaz vecteur. La température a été menée à 110°C pendant 1min puis montée à 130°C pendant 2min avec une vitesse de chauffe 1°C/min ensuite maintenu à 300°C pendant 10min avec une montée de 10°C/min.

3. Résultats et discussion

3.1 Influence de la température sur le rendement des produits de pyrolyse

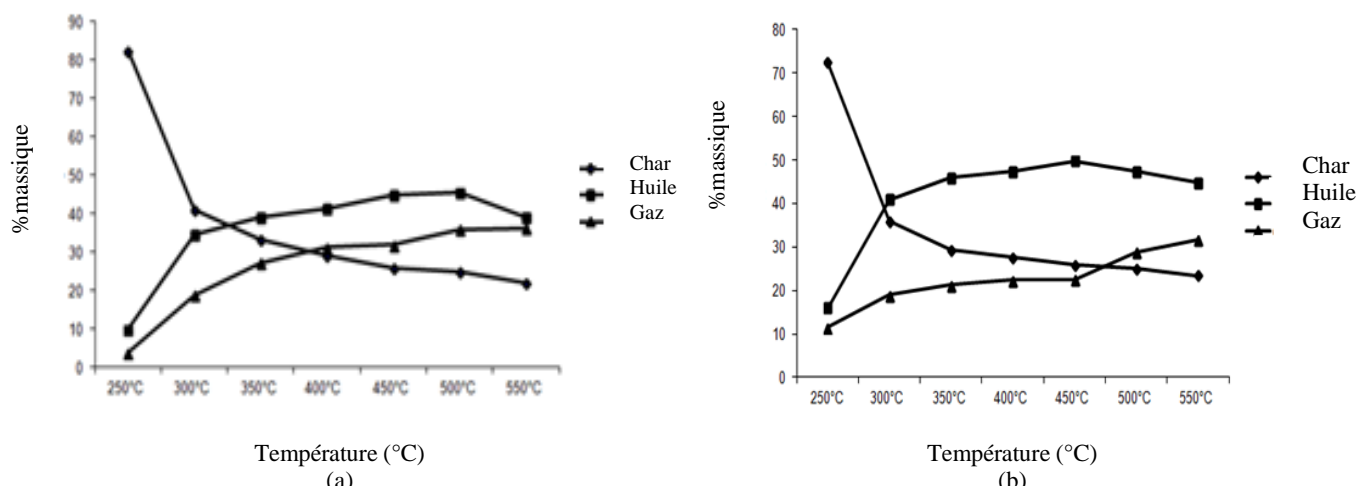


Figure 2 : Rendements des produits de pyrolyse en fonction de la température. (a) 500/200,(b)315HD.

La figure 2 montre l'influence de la température de pyrolyse directe sur les rendements de produits de pyrolyse. Les deux biomasses ont tendance à se décomposer pour donner de la matière volatile condensable et incondensable. La décomposition primaire de la biomasse donne principalement des composés chimiques issus de la fragmentation des maco-composants. Dans les deux biomasses le rendement de l'huile augmente en fonction de la température jusqu'à atteindre un rendement maximale de 49,8% et 45,5% à 450°C et 500°C pour la biomasse 315hd et 500/200. La

biomasse 315hd donne plus de vapeurs condensables et nécessite moins d'énergie par rapport à la biomasse 500/200 pour arriver la production maximale des huiles. La différence dans le comportement pyrolytique est due à la teneur en macro-composants dans les deux biomasses. En effet, la biomasse 315 HD présente plus d'hollo-celluloses qui ont tendance à se dégrader rapidement pour donner plus de matière volatile condensable. Quant au bois tendre (biomasse 500/200), il contient une teneur doublement supérieure en lignine. La présence de la lignine en forte teneur affecte la décomposition de la biomasse en raison de sa stabilité thermique ce qui ralentit la pyrolyse de la biomasse. Au-delà des températures de production maximale des huiles, une augmentation du rendement des gaz est observée ce qui est dû aux réactions secondaires telles que le craquage des vapeurs condensables et la gazéification du char [9].

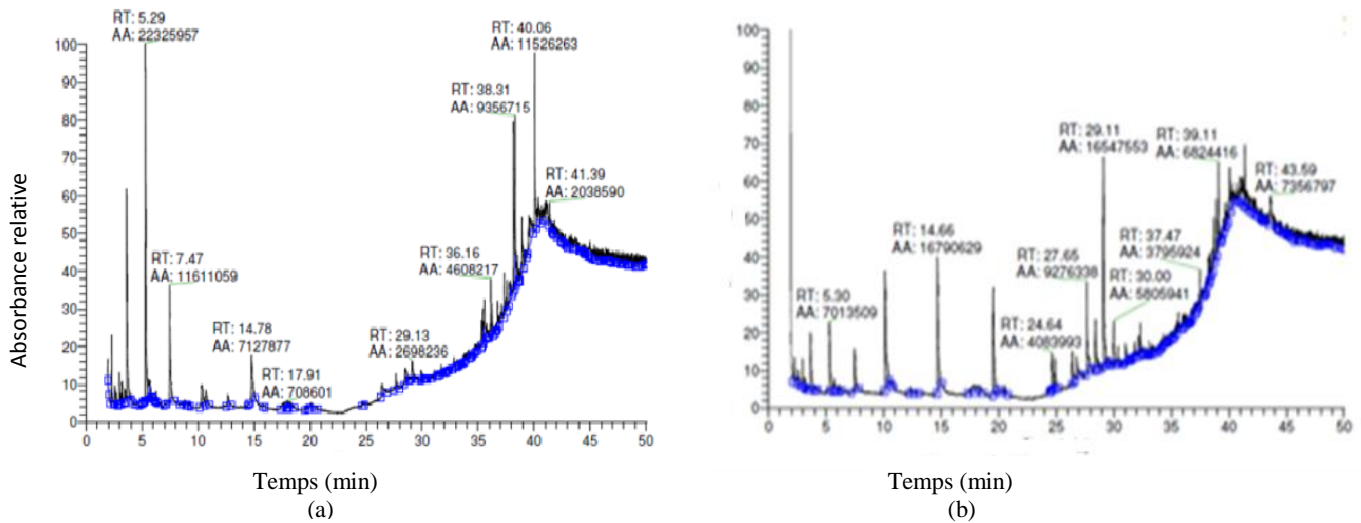


Figure 3 : Chromatogrammes des huiles de pyrolyse. (a) 500/200, (b) 315HD.

Tableau 1: Composition chimique des huiles de pyrolyse des biomasses 315 HD et 500/200.

Temps de rétention	Composé
1.95	Furfural
2.18	2.5-dimethyl-furan
2.22	3furfuraldehyde
2.54	2-acetyl-5-methylfuran
2.99	1.4-cyclohexanedione
3.70	Phenol,2methoxyl
5.32	Benzene, 1.2-dimethoxy
5.71	2-butanoic acid, ethyl ester
6.20	Sorbic acid
7.51	Phenol,2-methoxy-4-propyl
12.81	4-hydroxy-2-methoxybezaldehy
14.70	Butanoicacide
19.20	3.4 dimethoxy-5-hydroxybenzaldehyde
19.58	2.5cyclohexadiene-1.4-dione,2.3-
20.48	dimethoxy-5-methyl
24.94	2.5-cyclohexadiene-1.4dione,2.3-
26.79	dimethoxy-5-methyl
28.36	Benzaldehyde,4hydroxy-3.5dimethoxy
29.11	Benzene,1-methoxy-4-(2-phenylethenyl)

3.2 Pyrolyse étagée :

La première étape correspond à la pyrolyse directe de la biomasse lignocellulosique à 250°C (Figure 4). Le produit majoritaire est le résidu solide avec un rendement de 76.1% et 86.22% pour les biomasses 315Hd et 500/200. Cette étape correspond au domaine de la dégradation maximale des hémicelluloses. Dans le dixième étage le rendement du char diminue alors que celui de l'huile augmente. La troisième étape du traitement favorise la formation des gaz. La figure 5 présente la teneur des macro-composants dans le résidu solide de chaque étape du traitement dans la biomasse 315HD, les résultats montrent qu'à 250°C la teneur de la cellulose diminue d'environ 36% par rapport à la teneur initiale dans la biomasse et de 75% pour la lignine quant aux hémicelluloses la quasi-totalité est convertie. Le rendement des huiles est de 14.25% dans le cas de la biomasse 315hd et de 7.05% pour la biomasse 500/200.

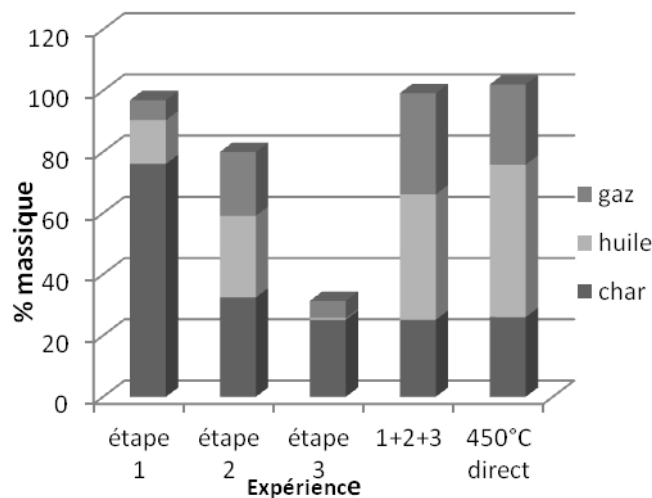


Figure 4 : Comparaison des rendements des produits de pyrolyse de la biomasse 315 HD par la voie directe et étagée.

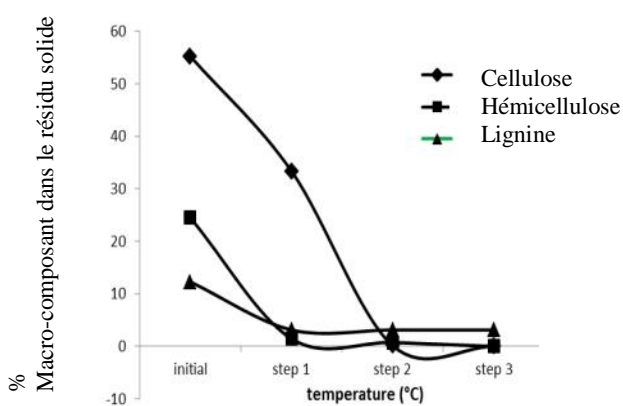


Figure 5 : Influence de la pyrolyse étagée sur la teneur des macro-composants dans le résidu solide de la biomasse 315h.

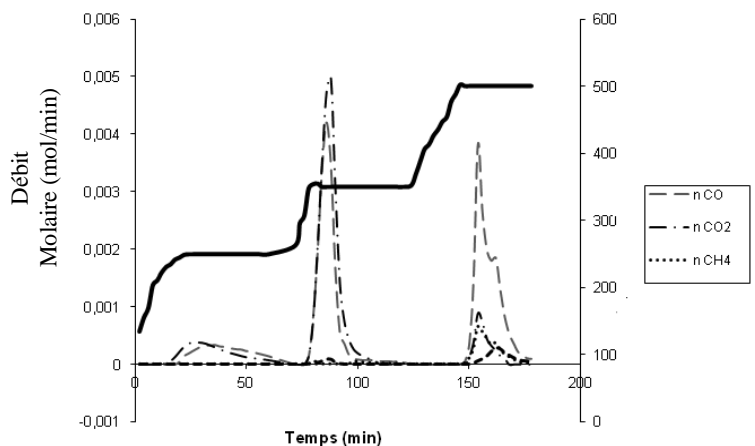
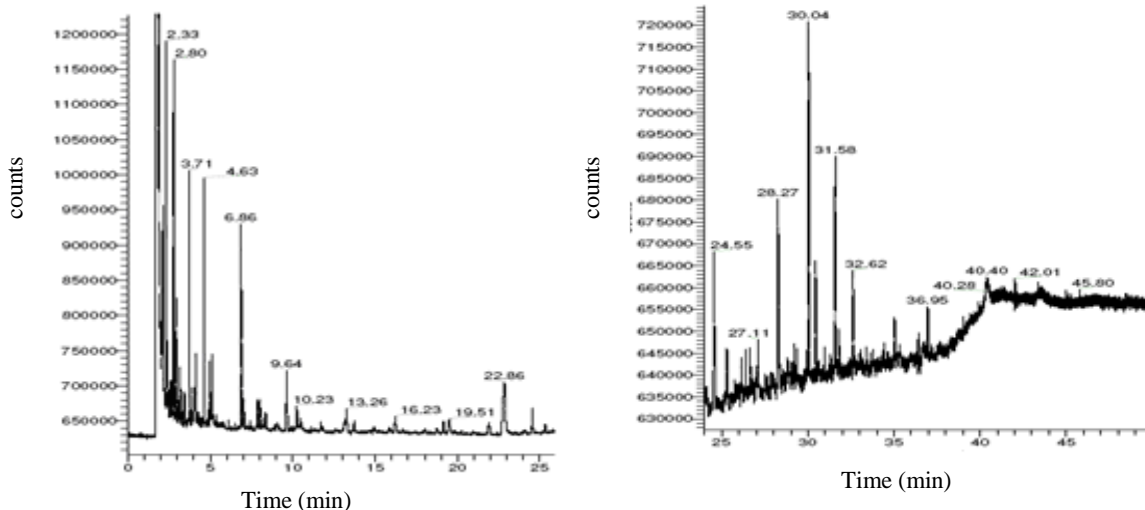
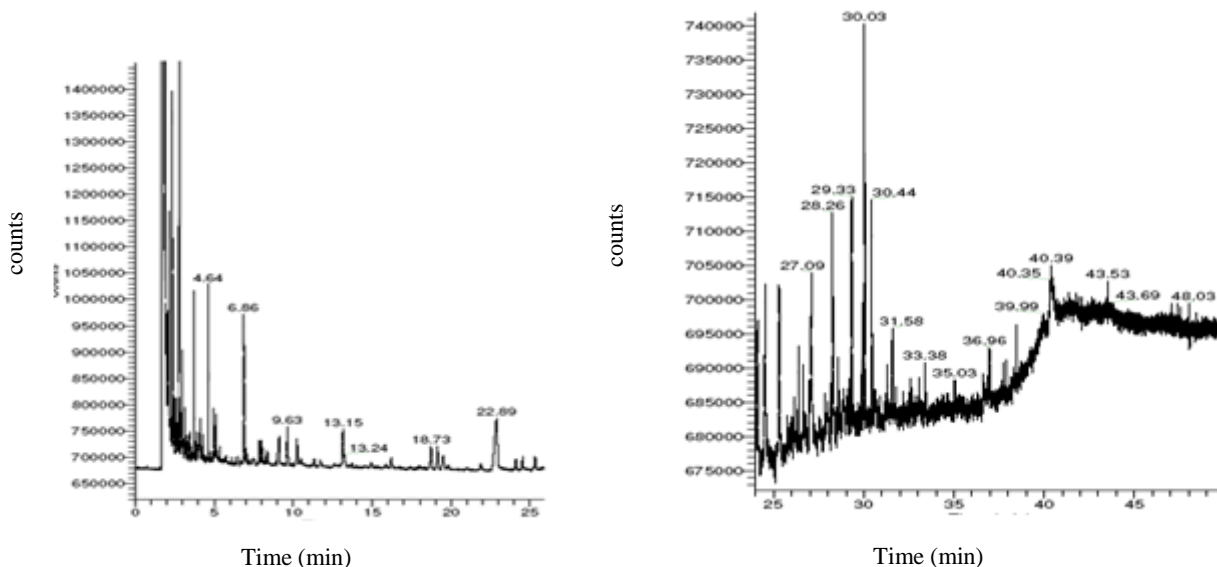


Figure 6: Production des gaz lors de la pyrolyse étagée de la biomasse 500/200.

Etape 1



Etape 2



Etape 3

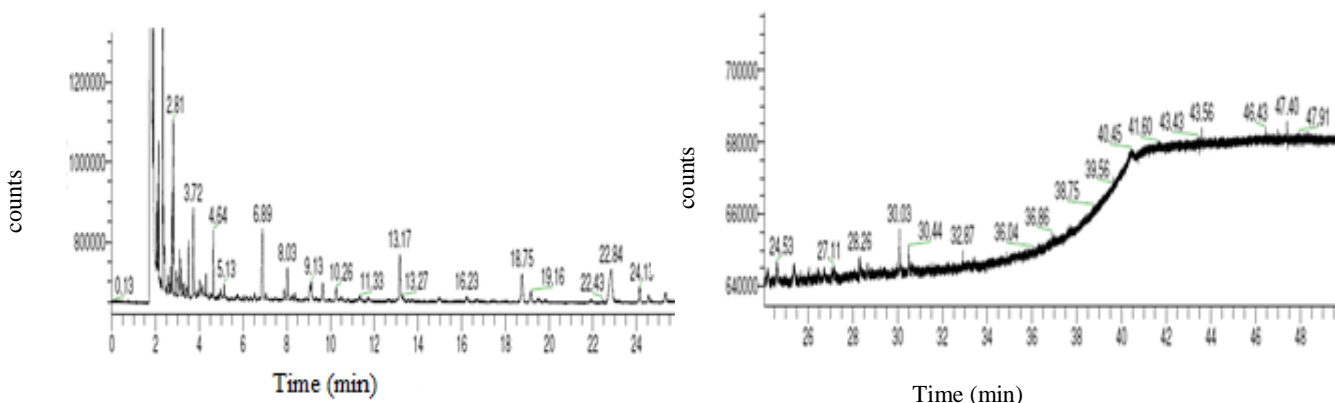


Figure 7 : Analyses GC/FID des fractions de l'huile obtenues par la pyrolyse étagée de la biomasse 500/200.

Les gaz condensables sont constitués essentiellement de dérivés de furane issus de la décomposition des unités de xylan tels que le furfural, le 2furfuraldehyde, 2,5 dimethylfuran et également des produits de dégradation primaire de la lignine tels que le benzaldehyde et les composés phénoliques comme le syringol issu de la décomposition de l'alcool synapilique. Cette étape est accompagnée par une production de CO₂ et du CO (figure 6), ce qui est dû aux réactions de dépolymérisation de la cellulose et

la rupture de la liaison hémiacétal pour la formation de la cellulose active. Dans la deuxième étape, le résidu solide produit à 250°C est traité à 350°C pendant une heure. Le rendement du résidu solide est réduit à 32.5% dans le cas de la biomasse 315 HD. Durant cette étape une volatilisation intense de la biomasse est observée, le rendement de l'huile atteint 26.5% dans le cas de la biomasse 315HD et 14.25% pour la biomasse 500/200. Dans cet intervalle de température la production intense du CO₂ et du CO peut être expliquée par la destruction de la cellulose et de la lignine. A ce stade de traitement la pyrolyse atteint le maximum. La figure 5 montre la destruction complète des fibres ligno-cellulosique à 350°C. Le char produit dans la deuxième étape est une matrice de produits de décomposition de la cellulose, hémicellulose et de la lignine, l'extraction des fibres lingocellulosique a révélé la destruction complète des hémicelluloses et de la cellulose et une faible teneur en lignine (3.15%). La pyrolyse du résidu solide de la deuxième étape à la température de production maximale des huiles entraîne une production quasiment nulle de bio-huile dans le cas des deux biomasses. Les gaz produits dans cette phase de traitement sont essentiellement constitués de CO, CH₄ et H₂. L'origine des gaz revient aux réactions secondaires de la décomposition des composés adsorbés sur le char ou par la réaction directe du char avec les gaz de pyrolyse tels que la vapeur d'eau ou l'hydrogène pour la production du CO [9]. Peu de travaux ont abordé la composition chimique du char, la majorité s'intéresse à sa structure et sa porosité pour des applications comme adsorbant ou pour son usage pour la combustion. En effet, la composition chimique du char diffère en fonction de la température du traitement. À 250°C la biomasse initiale subit des changements au niveau de sa structure morphologique en raison des réactions de déshydratation et de dépolymérisation de la cellulose. La désoxygénation de la biomasse s'intensifie pour former des huiles et des gaz incondensables ce qui se traduit par un résidu solide riche en carbone sous forme de feuille de graphène qui s'accroît en fonction de la température [10]. D'après l'analyse du char produit dans la deuxième étape du traitement, la destruction quasi-totale des fibres ligno-cellulosique conduit à la formation du résidu essentiellement constitué par des unités de gaiacol et le syringol dont la pyrolyse à haute température (> 400°C) favorise la voie de formation du coke et des gaz incondensables par la réaction radicalaire homolytique de la liaison O-CH₃ suivi par un réarrangement par iso-substitution pour former des méthyles aromatiques [11].

La figure 7 présente les analyses CG/FID des fractions obtenues par la voie de pyrolyse étagée de la biomasse 500/200. Contrairement à la biomasse 315HD, cette biomasse donne un rendement bio-huile légèrement supérieur dans la troisième étape ce qui a permis la réalisation des analyses GC/FID. Dans l'étape N°01 les produits de dégradation des trois macro-composants sont détectés, principalement les dérivés de furane et composés phénoliques. Dans cette étape l'intensité des dérivés de furane est plus importante en raison de la dégradation active des hémicelluloses à 250°C. Dans l'étape N°02, l'intensité des dérivés de furane et des composés phénoliques augmentent, ce qui est expliqué par l'intensification des réactions de décomposition de la cellulose et de la lignine. Dans l'étape N°3, l'absence des pics de benzaldéhyde et ses isomères sont constatés. Seule la présence des groupements méthoxy phénols est observée. Ces composés sont issus de la décomposition secondaire du résidu obtenu dans la deuxième étape dont la structure est basée sur des unités d'alcool coniférylique. Les rendements des huiles dans les conditions de pyrolyse directe et étagée sont en accord avec de wild [8] qui ont réalisé un traitement étagé sur le bois dur et tendre dans un réacteur Auger dans les conditions de pyrolyse conventionnelle.

4 .Conclusion

La pyrolyse étagée peut constituer une voie intéressante pour la production des composés chimiques de valeur ajoutée et cela par la sélectivité de production en fonction des températures de dégradation des macro-composants formant la biomasse. Ce traitement peut limiter les coûts de séparation des huiles et offre un avantage par rapport à la pyrolyse direct dont la composition des huiles est un mélange de produits de dégradation des trois macro- composants. Cependant l'aspect qualitatif de la production des huiles par la voie étagée se fait au détriment du rendement total des huiles. Durant le traitement étagé, la pyrolyse s'oriente vers la production des gaz incondensables en raison des réactions de formation du coke à partir du résidu solide constitué d'unités de syringol et de gaiacol issus de la dépolymérisation de la lignine dont la pyrolyse à des températures supérieures à 350°C favorise la formation du char et des gaz.

Bibliographie :

- [1] Mohan,D., Pittman,J. &Steele,P.HPyrolysis of wood/biomass for bio-oil: A critical review. *Energy and Fuels*, 20. (2006) 848-889.
- [2] Rajesh N.Patel, Santanu Bandyopadhyay , Anuradda Ganesh . Extraction of cardanol and phenol from bio-oils obtained through vacuum pyrolysis of biomass using super critical fluid extraction. *Energy* 36(2011)1535-1542.
- [3] Caecilia R. Vitasari, Geert W. Meindersma, André B. de Haan. Glycolaldehyde co-extraction during the reactive extraction of acetic acid with tri-n -octylamine/2-ethyl-1-hexanol from a wood-based pyrolysis oil-derived aqueous phase. *Separation and Purification Technology* 95(2012)39–43.
- [4] C.B. Rasrendra, B. Girisuta, H.H. van de Bovenkamp, J.G.M. Winkelman, E.J. Leijenhurst, R.H. Venderbosch, M. Windt, D. Meier, H.J. Heeres, Recovery of acetic acid from an aqueous pyrolysis oil phase by reactive extraction using tri-n-octylamine. *Chemical Engineering Journal* 176– 177 (2011) 244– 252.
- [5] Ljudmila Fele Žilnik, Alma Jazbinšek. Recovery of renewable phenolic fraction from pyrolysis oil. *Separation and Purification Technology* 86 (2012)157–170.
- [6] Effendi.A, H. Gerhauser, A.V. Bridgwater. Production of renewable phenolic resins by thermochemical conversion of biomass: A review”. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 12 (2008) 2092–2116.
- [7] Hosoya. T., Kawamoto. H., Saka .S. Cellulose–hemicellulose and cellulose–lignin interactions in wood pyrolysis at gasification temperature. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 80 (2007) 118–125.
- [8] P.J. de Wild , H. den Uil , J.H. Reith, J.H.A. Kiel, H.J. Heeres. Biomass valorization by staged degasification. A new pyrolysis-based thermochemical conversion option to produce value-added chemicals from lignocellulosic biomass. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 85(2009)124–133.
- [9] T.S. Pather, W.A. Al-Masry. The influence of bed depth on secondary slow pyrolysis of coal. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 37 (1996) 83-94.
- [10] E.S. Kull, J.A Baldock, J.O Skjemstad, R.J Smernik, Characteristics of biochar for environmental management; Science and technology, Earthscan, London/Washington, DC, 2009 pp.53-65.
- [11] Mohd Asmadi, Haruo Kawamoto, Shiro Saka.” Thermal reactions of guaiacol and syringol as lignin model aromatic nuclei. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 92 (2011) 88–98.