THESE

Présentée pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE PAUL VERLAINE-METZ

Spécialité : **CHIMIE**
par

Anissa KHELFA

Etude des étapes primaires de la dégradation thermique de la biomasse lignocellulosique

Rapporteurs :
M. **Sylvain SALVADOR**, Professeur, Ecole des Mines d'Albi-Carmaux
Mme **Claire COURSON**, Maître de Conférences-HDR, Université de Strasbourg

Membres de jury :
M. **Jacques Lédé**, Directeur de recherche CNRS, LSGC (Président du jury)
M. **Jean Victor Weber**, Professeur, Université Paul Verlaine-Metz, (Directeur de thèse)
Mlle **Gisèle Finqueneisel**, Maître de Conférence-HDR, Université Paul Verlaine-Metz

---

Travaux menés aux :
Laboratoire de Chimie et de methodologies pour l'environnement (ex. LCA)-EA 4164, Université Paul Verlaine-Metz
Rue Victor Demange 57500 Saint-Avold (France)

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire de Chimie et Méthodologies pour l'Environnement (ex. LCA) implanté à l'IUT de Saint-Avold.

Je tiens à remercier Monsieur Sylvain Salvador et Madame Claire Courson pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant d'être rapporteurs de ce travail. J'associe à ces remerciements Monsieur Jaques Lédé, qui a bien voulu prendre part au jury.

Je remercie également mes encadrants M. Weber et Mlle Finqueneisel. M. Weber, je tiens à vous remercier tout particulièrement de m'avoir soutenu pour mener à bien ce travail dans les meilleures conditions. Votre enthousiasme et vos remarques constructives ont rendu votre encadrement des plus enrichissants : j'ai vraiment apprécié travailler avec vous. Merci de tout cœur.

Je n'oublie pas le Crédit Mutuelle-Enseignants pour son implication dans le domaine des énergies renouvelables et le développement durable. Merci d'avoir soutenue le sujet de ma thèse et avoir financé celle-ci pour permettre son déroulement dans les meilleures conditions. Merci à M. Alfred Denny, Directeur au Crédit Mutule de Saint-Avold, pour son soutien, sa disponibilité et sympathie.

J'en profite pour remercier tous les amis précieux que j'ai connu durant les trois ann ées de ma thèse, tout particulièrement Abdelghani pour son soutien constant et irréprochable, Priyanka mon amie de toujours, Laila avec laquelle j'ai partagé beaucoup de stress mais aussi énormément de fous rires, Nawfel pour sa zen attitude, Djamel, Gabika, Patrick, Patricia, Philippe et David de l'équipe Plasturgie et puis bien sûr mes vieux amis : Radia, Anissa, Nabila cousine, Amel Bob, Amel, Meriem, Hayat, Delphine, Djodjo, Samir, Ferhat, Racim, Sarah, MT.

Toute mon amitié va également à Djamila, Barta dont l'aide a été précieuse tout le long de la thèse, Philippe pour sa disponibilité et les services rendus dans les moments de « crise ». Je n'oublie pas non plus Mireille, Dylan, Christiane, Marianne et Franck.

Merci à tous pour cette tranche de vie partagée avec vous et qui restera en ma mémoire comme un moment inoubliable.

Enfin, je dédie ce mémoire à ma famille, mon frère Ahmed, mes sœurs Nabila, Kahina, Zouzou, Célia et surtout mes parents, sans qui je n'en serais pas là aujourd'hui. Merci d'avoir toujours été présents pour moi, j'espère que vous le serez encore longtemps…

Liste des figures

Figure I.1 : Evolution de la consommation mondiale d'énergie commerciale

Figure I.2 : Consommation mondiale d'énergie primaire en 2005

Figure I.3 : Part des sources d'énergies renouvelables dans la consommation intérieure brute en 2004

Figure I.4 : Part des sources d'énergie renouvelables (électricité, transports et chaleur) de 1990 à 2004

Figure I.5 : Cycle du carbone incluant une phase de combustion de biomasse

Figure I.6 : La cellulose

Figure I.7 : Structure simplifiée du xylane

Figure I.8 : Précurseurs de la lignine : (a) alcool coumarylique, (b) alcool conifférylique et (c) alcool sinapylique

Figure I.9 : Utilisation énergétique de la biomasse

Figure I.10 : Les différentes voies de valorisation énergétique du bois

Figure I.11 : Produits issus de la pyrolyse de biomasse et leurs utilisations

Figure I.12 : Schéma de la pyrolyse du bois

Figure I.13 : Produits issus de la bioraffinerie

Figure II.1 : Mécanisme généralisé de Broido-Shafizadeh

Figure II.2 : Mécanisme chimique précisant la domination de la transglycosylation sur l'étape principale de la pyrolyse de la cellulose

Figure II.3 : Déshydratation intramoléculaire de la cellulose

Figure II.4 : Déshydratation intermoléculaire de la cellulose

Figure II.5: Les principaux produits de la dégradation thermique du lévoglucosane (avec ou sans catalyseur)

Figure II.6 : Mécanisme de dégradation de la cellulose selon Bradbury et al. et Banyasz et al.

Figure II.7 : Mécanisme de dégradation des hémicelluloses proposé par Fengel et al.

Figure II.8 : Structure et nomenclature des unités phénylpropane des monomères constitutifs des lignines-Structure de la liaison -O-4 alkyl aryl éther la plus fréquente

Figure II.9 : Exemple de réactions de réticulations possibles sur un modèle de lignine

Figure II.10 : Mécanisme de décomposition de la lignine : (a) rupture radicalaire, (b) recombinaison intramoléculaire

Figure II.11 : Evolution de la masse normalisée d'un échantillon d'Eucalyptus en fonction de la température pendant sa pyrolyse à pression atmosphérique avec une vitesse de chauffe de 5°C/min

Figure II.12 : Les principaux produits issus de la dégradation thermique de la cellulose (avec ou sans catalyseur)

Figure II.13 : Adsorption du Ca^{2+} sur la cellulose

Figure III.1: Préparation des mélanges binaires (exp. mélange C.Ald+X.Sig)

Figure III.2 : Représentation schématique d'une ATG (type Setaram TG-DTA92B)

Figure III.3 : Principe de la pyrolyse couplée à la chromatographie phase gazeuse et la spectrométrie de masse

Figure III.4 : Répétabilité des résultats de l'ATG

Figure IV.1: Courbes TG-DTG des mono constituants

Figure IV.2 : Analyse thermogravimétrique des échantillons de C.Ald pure et imprégnée

Figure IV.3: Courbes TG-DTG du xylane pur et imprégnés

Figure IV.4 : Courbes TG-DTG de la L.CIMV avec addition de catalyseurs

Figure IV.5: Thermogrammes d'ATG du mélange C.Ald - X.Sig selon différentes préparations

Figure IV.6: Thermogrammes du mélange C.Ald - L.CIMV selon différentes préparations

Figure IV.7 : Courbes TG-DTG du mélange C.Ald - X.Sig

Figure IV.8: Courbes TG-DTG du mélange X.Sig - L.Org

Figure IV.9: Courbes TG-DTG du mélange C.Ald - L.CIMV

Figure IV.10: Courbes TG-DTG théoriques et expérimentales du mélange 1 (les courbes des mono-constituants correspondants ont aussi été rajoutées)

Figure IV.11: Courbes TG-DTG théoriques et expérimentales du mélange 2 (les courbes des mono-constituants correspondants ont aussi été rajoutées)

Figure IV.12: Courbes TG-DTG théoriques et expérimentales du mélange réel (la théorie a été calculée à partir de la C.CIMV, du X.Flk et de la L.CIMV)

Figure IV.13: Courbes TG-DTG de la B.reconstit- Addition des minéraux

Figure IV.14: Courbes TG-DTG du bois de bouleau- Addition des minéraux

Figure V.1 : Courbes ATG (à gauche) et CIT (à droite) des différents échantillons de lignine et Lig-catas

Figure V.2 : Courbes ATG (à gauche) et CIT (à droite) des différents échantillons de cellulose et Cell-catas

Figure V.3: Courbes ATG (à gauche) et CIT (à droite) des différents échantillons de xylane et Xyl-catas

Figure V.4: Courbes ATG (à gauche) et CIT (à droite) des différents échantillons de B.reconstit et B.reconstit-catas

Figure V.5: Courbes ATG (à gauche) et CIT (à droite) des différents échantillons de bouleau et de bouleau imprégnés

Figure V.6 : Spectre de masse moyen de la pyrolyse de : (a) - C.Ald, (b) - X.Flk, (c) - L.CIMV

Figure V.7 : Spectre de masse moyen de la pyrolyse de : (a) -X.Flk, (b) - Xyl-Mg, (c) - Xyl-Ni

Figure V.8 : Spectre de masse moyen de la pyrolyse du : (a) - L.CIMV, (b) -Lig-Mg, (c) -Lig-Ni

Figure V.9 : Spectre de masse moyen de la pyrolyse du : (a) – B.reconstit, (b) – B.reconstit-Mg, (c) - B.reconstit –Ni

Figure V.10 : Spectre de masse moyen de la pyrolyse du : (a) - Bouleau, (b) -Bouleau-Mg, (c) -Bouleau-Ni

Figure V.11 : Résultats de l'ACP pour les axes PC1-PC2

Figure V.12 : Résultats de l'ACP pour les axes PC1-PC4

Figure V.13 : Essais sur les temps de pyrolyse flash de la C.Ald

Figure V.14 : Courant ionique total pour la pyrolyse flash à 400°C (5mn) de la cellulose pure et imprégnée

Figure V.15 : Influence des minéraux lors de la pyrolyse de la cellulose-Evolution des produits de pyrolyse (l'exemple est pris pour l'eau, le CO-CO_2, le furane, le furfural et le 5-hydroxyméthyle furfural et lévoglucosénone)

Figure V.16 : Formation de l'eau, représentée par l'ion moléculaire m/z 18

Figure V.17 : Formation des gaz CO, CO_2, représentée par les ions moléculaires (a) m/z 28 et (b) m/z 44, pendant les analyses de Py-SM

Figure V.18 : Formation des fragments (a) m/z 46 et (b) m/z 60, pendant les analyses de Py-SM

Figure V.19 : Formation du formaldéhyde, représenté par l'ion m/z 30, pendant les analyses de Py-SM

Figure V.20 : formation des fragments (a) m/z 68 et (b) m/z 96, pendant les analyses de Py-SM

Figure V.21 : Formation du fragment m/z 126, pendant les analyses de Py-SM

Figure V.22 : Modèle d'une cavité à l'intérieur du volume de la cellulose non décomposée

Figure V.23 : Les différentes voies proposées pour la réaction de pyrolyse du lévoglucosane dans les phases vapeur et liquide/solide à 400 °C

*Figure V.24 : **En blanc**: Dégradation et formation de la phase liquide; **en noir** : vaporisation*

Figure V.25 : Influences des vapeurs de pyrolyse issus des constituants du bois sur la décomposition secondaire du lévoglucosane résultant de la pyrolyse de la biomasse cellulosique

Figure V.26 : Répartition des aires des pics par mg, pour la C.Ald (Cell), le X.Sig (Xyl), la L.Org (Lig), les mélanges binaires : C.Ald+ X.Sig (C+X), C.Ald+ L.Org (C+L), X.Sig+ L.Org(X+L) et le mélange ternaire (C.Ald+ X.Sig+L.Org)

Figure V.27 : Chromatogrammes des produits de pyrolyse : (a) C.Ald, (b) Cell-Ni, (c) Cell-Mg, (d) Cell-Zn, (e) Cell-Pt

Figure V.28 : Evolution des % Aires des différents échantillons de cellulose pour l'acide formique (pic2), le furfural (pic8), le 5-méthyle furfural (pic12) et le lévoglucosénone (pic18)

Figure V.29 : Distributions des dérivés furaniques issus de l'analyse Py-CG/SM pour différents échantillons de cellulose

Figure V.30 : Comparaison des rendements en acide formique formés pendant les expériences de Py-CG/SM

Figure V.31 : Comparaison des rendements des vapeurs de pyrolyse entre la pyrolyse lente et flash. Les histogrammes sont rangés pour chaque fragment et mode de pyrolyse selon l'ordre suivant : C.Ald puis Cell-Mg puis Cell-Ni

Figure VI.1: Conversion degree in steam gasification: influence of the temperature

Figure VI.2: MS data of gaseous products of MxG pellet steam gasification at 850°C: A-without catalyst, B- with 3 wt % catalyst, 1- m/z 28, 2- m/z 44, 3- m/z 2

Figure VI.3: MS data of gaseous products of MxG pellet pyrolysis (in argon atmosphere) at 850°C: A-without catalyst, B- with 3 wt % catalyst, 1- m/z 28, 2- m/z 44, 3- m/z 2

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Prévisions des évolutions de la consommation d'énergie, par source d'énergie en Gtep

Tableau I.2 : Capacité de production d'électricité d'origine éolienne (2004 et 2005)

Tableau I.3 : Analyses élémentaires de différentes biomasses

Tableau I.4 : Tableau récapitulatif des conditions opératoires des différentes transformations thermochimiques

Tableau II.1: Origine des principales modifications chimiques des hémicelluloses au cours du traitement thermique

Tableau II.2 : Tableau récapitulatif de l'influence des sels alcalins et alcalino-terreux sur la dégradation de la cellulose

Tableau III.1 : Liste des mono-constituants étudiés

Tableau III.2 : Analyse élémentaire des échantillons de départ

Tableau III.3 : Caractéristiques thermiques des échantillons de cellulose

Tableau III.4 : Répétabilité des caractéristiques thermiques issues des résultats de l'ATG

Tableau III.5 : %RSD sur les aires des masses m/z sélectionnées

Tableau IV.1 : Caractéristiques thermiques des mono-constituants étudiés par ATG

Tableau IV.2 : Caractéristiques thermiques des échantillons de C.Ald pure et imprégnée

Tableau IV.3 : Caractéristiques thermiques des échantillons de xylane

Tableau IV.4: Caractéristiques thermiques des mélanges binaires (valeurs théoriques et expérimentales)

Tableau IV.5 : Caractéristiques thermiques des mélanges reconstitués

Tableau V.1 : Pourcentages des aires des ions caractéristiques sur l'aire totale du CIT correspondant

Tableau V.2 : Variables définissants les composantes principales (pour des raisons de clarification les fragments m/z correspondants sont donnés). Les variables de chaque PC sont

donnés la plus corrélée à la moins corrélée

Tableau V.3 : Proportion pour chaque échantillon (y compris les échantillons imprégnés correspondants) des aires relatives pour les ions représentatifs de l'eau, du CO_2, des carbonyles, des sucres anhydres et du syringol

Tableau V.4 : Rapport CO/ CO_2 et H_2O/CO_2 pour chaque échantillon (y compris les échantillons imprégnés correspondants)

Tableau V.5 : Fragments sélectionnés et intégration de leurs aires. Les résultats sont exprimés en % du CIT et normalisés par mg d'échantillon

Tableau V.6 : Pourcentages de pertes de masse des échantillons analysés par ATG (à 400°C) et Py-CG/SM à 400°C

Tableau V.7 : Identification des pics des chromatogrammes de la figure V.27. Les structures chimiques des produits les plus répondus ont été rajoutés

Tableau V.8 : % des aires des pics des chromatogrammes de la figure V.27

Tableau V.9 : Comparaison, entre la pyrolyse lente et flash, des % des aires des ions caractéristiques de la dégradation de la cellulose

Tableau VI.1: Conversion and yields in liquids for the MxG pellets steam gasification and pyrolysis in argon atmospheres at 850°C

Tableau VI.2: Influence of the catalyst amount on the yield of gaseous products during MxG pellets water steam gasification and pyrolysis (in argon flow) at 850°C

Tableau VI.3: GC-MS analysis of the liquids recovered in pyrolysis (I) and steam gasification (II) at 850°C

TABLE DE MATIERES

Remerciements 3
Introduction générale 1
Chapitre I : Energies renouvelables et biomasse 6
I- Introduction 6
II- Perspectives et enjeux des marchés énergétiques 6
III- Les différentes formes d'énergies renouvelables 13
III.1 L'EAU- L'HYDROELECTRICITE 14
III.2 L'ENERGIE EOLIENNE 15
III.3 L'ENERGIE SOLAIRE 15
III.4 LA GEOTHERMIE 16
IV- Biomasse, énergie renouvelable 16
IV.1 DEFINITION 18
IV.2 COMPOSITION 18
IV.2.1 La cellulose 21
IV.2.2 Les hémicelluloses 22
IV.2.3 La lignine 22
V- Les principales voies d'utilisations énergétiques de la biomasse 23
V.1 LA VOIE BIOCHIMIQUE 24
V.1.1 La fermentation 24
V.1.2 La transestérification 25
V.1.3 La digestion anaérobie (ou biométhanisation) 25
V.2 LA VOIE THERMOCHIMIQUE 26
V.2.1 La pyrolyse 27
V.2.2 La combustion 32
V.2.3 La gazéification 33
Chapitre II : Mécanismes chimiques de dégradation thermique 40
I- Introduction 40
II- Mécanismes de dégradation thermique 41
II.1 MECANISMES PRIMAIRES DE DEGRADATION THERMIQUE DE LA CELLULOSE 41
II.2 MECANISMES DE DEGRADATION THERMIQUE DES HEMICELLULOSES 48
II.3 MECANISMES DE DEGRADATION THERMIQUE DE LA LIGNINE 50
II.4 MECANISMES MIS EN JEUX LORS DE LA PYROLYSE DU BOIS 54
III- Influence des minéraux sur les mécanismes primaires de dégradation thermique 56
III.1 ACTION DES SELS ALCALINS ET ALCALINO-TERREUX 56
III.2 ACTION DES AUTRES SELS METALLIQUES ETUDIES 61
Chapitre III : Matériaux et méthode expérimentale 70

I- Introduction 70

II- Produits utilisés 70

II.1 CONSTITUANTS SEULS 71

II.2 MELANGES BINAIRES 72

II.3 MELANGES TERNAIRES 73

II.4 ADDITION DES MINERAUX 73

II.4.1 Choix des minéraux ajoutés 74

II.4.2 Méthode d'imprégnation des minéraux 74

III- Dispositif experimental 75

III.1 ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE 75

III.1.1 Description 75

III.1.2 Mode opératoire 76

III.2 PYROLYSE- CHROMATOGRAPHIE PHASE GAZEUSE/SPECTROMETRIE DE MASSE 77

III.2.1 Description 77

III.2.2 Mode opératoire 78

III.3 PYROLYSE- SPECTROMETRIE DE MASSE 78

III.3.1 Description 78

III.3.2 Mode opératoire 79

IV- Répétabilité des resultats 79

IV.1 ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE 80

IV.2 ANALYSES DE PY-SM 81

Chapitre IV : Caractérisation du comportement thermique par thermogravimétrie 90

I. Introduction 90

II. Etude du comportement thermique des mono constituants 90

II.1 INFLUENCE DE L'ORIGINE DE L'ECHANTILLON 91

II.1.1 Cellulose Aldrich/cellulose CIMV 92

II.1.2 Xylane bouleau sigma / Xylane bouleau Fluka 92

II.1.3 Lignine Organosolv/Lignine CIMV/Lignine Kraft AT 93

II.2 INFLUENCE DE L'ADDITION DES MINERAUX 93

II.2.1 Cellulose 93

II.2.2 Hémicellulose (xylane) 95

II.2.3 Lignine 97

III. Etude du comportement thermique des mélanges binaires 98

III.1 INFLUENCE DU MELANGEAGE 98

III.1.1 Mélange cellulose Aldrich- xylane bouleau Sigma 99

III.1.2 Mélange cellulose Aldrich- lignine Bouleau CIMV 100

III.2 VERIFICATION DE L'ADDITIVITE DU COMPORTEMENT THERMIQUE 101

IV. Etude du comportement thermique des mélanges ternaires 104

IV.1 VERIFICATION DE L'ADDITIVITE DU COMPORTEMENT THERMIQUE 104

IV.1.1 Mélanges reconstitués 104

IV.1.2 Le bois de bouleau 106

IV.2 INFLUENCE DE L'ADDITION DES MINERAUX 108
IV.2.1 Mélanges reconstitués 108
IV.2.2 Bois de bouleau 109

V. Conclusions 110

Chapitre V : Analyse par Py-SM et Py-CG/SM des vapeurs émises lors de la pyrolyse 116

I. Introduction 116

II. Comparaison des courbes ATG et Py-SM 117

II.1 LIGNINE 117

II.2 CELLULOSE 118

II.3 XYLANE 119

II.4 MELANGES TERNAIRES 119

III. Py-SM : pyrolyse lente 121

III.1 ETUDE DES SPECTRES DE MASSE MOYENS 121

III.2 ANALYSE EN COMPOSANTES PRINCIPALES (ACP) 124

IV. Pyrolyse rapide 132

IV.1 ANALYSE PY-SM 132

IV.2 ANALYSE PY-CG/SM 143
IV.2.1 Effets des interactions 143
IV.2.2 Effets des minéraux 147

V- Conclusions 153

Chapitre VI : Gazéification de la biomasse - Application au miscanthus x giganteus 161

I. Introduction 161

Catalytic pyrolysis and gsification of miscanthus giganteus: haematite (Fe_2O_3) a versatile catalyst 162

Conclusion générale 175

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

La maîtrise de la consommation énergétique fait partie des défis majeurs de notre siècle dans le contexte du développement durable. Le maintien du niveau de vie dans les pays industrialisés et le nécessaire développement économique des pays du Sud s'accompagneront sans aucun doute d'une augmentation de nos besoins énergétiques. Il est donc raisonnable de prévoir une croissance constante de la demande énergétique mondiale qui était de 3,3 Gtep en 1960, de 12 Gtep en 2005, et est évaluée à 15 Gtep pour 2020 [1].

Au regard de l'épuisement prévisible des ressources fossiles et des problèmes environnementaux engendrés par leur consommation, le recours à des sources d'énergie alternatives est incontournable pour continuer à satisfaire les besoins énergétiques mondiaux tout en préservant l'environnement. S'il est vraisemblable de considérer que les combustibles fossiles continueront d'occuper une place majoritaire dans nos sources d'énergie dans le moyen terme, il est cependant souhaitable d'augmenter sensiblement la part des sources d'énergie renouvelables.

Parmi les différentes formes d'énergies renouvelables, on retrouve la biomasse lignocellulosique utilisée dans la filière bois-énergie. En raison de l'importance de son gisement, la filière biomasse est une voie prometteuse. Elle présente une grande souplesse par rapport aux autres sources d'énergie renouvelables puisque celle-ci peut être aisément stockée. Ses ressource sont très diversifiées : elle peut provenir de cultures énergétiques, de sous-produits de l'industrie du bois ou de l'agriculture ou encore de déchets ménagers, etc. Ainsi, le bois (et ses dérivés), utilisé depuis des siècles comme énergie de chauffage et de cuisson, revient en force avec les possibilités offertes par les nouvelles technologies de production d'énergie plus efficaces et plus propres.

La pyrolyse constitue schématiquement la première étape de toute transformation de la biomasse vers l'énergie dans la filière thermochimique. Elle induit les processus primaires de décomposition thermique de la biomasse produisant des gaz permanents (CO, CO_2, H_2, CH_4,…), des vapeurs condensables (goudrons ou bio huiles) et un solide, en proportions variables selon les conditions opératoires. Par extension, la pyrolyse recouvre aussi des procédés de valorisation thermique de la biomasse en l'absence (ou en quantité limitée) d'oxygène ou d'autres atmosphères réactives [2,3].

La pyrolyse conventionnelle avec des vitesses de montée en température inférieures à la dizaine de degré Celsius par minute, en d'autres termes la pyrolyse lente, est appliquée depuis des milliers d'années pour les procédés où la production de charbon de bois est visée [4]. D'autre part, la pyrolyse rapide est utilisée pour l'obtention de bio-huiles de haute qualité. Par exemple, elle est utilisée avec succès dans la plupart des réacteurs à lit fluidisé car elle offre des vitesses de chauffe élevées, une volatilisation rapide, une facilité de contrôle de la collecte des produits de pyrolyse, etc. [5]. Enfin, l'une des voies prometteuses pour la production de sources d'énergie alternatives, sans concurrencer les approvisionnements alimentaires, est la pyrolyse flash [6].

Les travaux de notre thèse s'inscrivent dans le cadre d'une action concertée incitative (*ACI*) du CNRS nommée « *Biomasters* », dont les buts ont été l'étude des mécanismes primaires de dégradation thermique de la biomasse, l'évaluation de lois prédictives du comportement pyrolytique de diverses biomasses en fonction du comportement de ses constituants (cellulose, lignine et hémicellulose) et l'utilisation de catalyseurs pour orienter les mécanismes primaires de dégradation. La complémentarité et la multidisciplinarité des équipes impliquées (Sciences Chimiques, Sciences pour l'Ingénieur et Sciences de la Vie) ont été des atouts très favorables à la réussite du projet.

Les laboratoires suivants : LCME de Saint-Avold (Laboratoire de Chimie et de Méthodologie pour l'Environnement, ex-LCA), le LSGC (Laboratoire des Sciences du Génie Chimique-Nancy), le centre RAPSODEE d'Albi (ex-Laboratoire de Génie des Procédés et des Solides Divisés-LGPSD), le LMSPC (Laboratoire Matériaux, Surfaces, Procédés pour la Catalyse-Strasbourg) et le LSCSV (Laboratoire Surfaces Cellulaires et Signalisation chez les Végétaux-Toulouse) ont participés à ce projet et ont définis en commun les échantillons étudiés.

Les objectifs de notre travail dans ce cadre ont été plus précisément d'étudier la dégradation thermique de biomasses par des techniques d'analyses thermogravimétriques et de couplage pyrolyse-spectrométrie de masse. Ces méthodes permettent de relier les pertes de masse observées en thermogravimétrie à la composition chimique des vapeurs émises. Nous avons employé des vitesses de montée en température lente de 10°C/mn jusqu'à des vitesses de 10000°C/s (conditions flash). Pour évaluer et éventuellement valider des lois prédictives dans le domaine de la dégradation thermique de la biomasse, les partenaires du projet « Biomasters » ont décidé d'étudier les constituants de la biomasse puis leurs mélanges et enfin un bois réel. Le LSCSV-Toulouse a été chargé de fournir le bois de bouleau et d'isoler

certains constituants du bois de bouleau. Les laboratoires LSGC-Nancy et LMSPC-Strasbourg se sont chargés de préparer les échantillons imprégnés. D'autres échantillons ont été étudiés dans ce travail (et dans d'autres du projet) et ont été choisis en commun. Les échantillons imprégnés ont été tous préparés par Maud Auber (du LSGC-Nancy et LMSPC-Strasbourg) et nous les avons analysés par nos méthodes.

Nous avons décidé de présenter les résultats de notre travail en six parties :

− Le chapitre I rappelle les enjeux des marchés énergétiques et de l'augmentation de la consommation énergétique mondiale, avec les engagements de réduction des émissions de gaz à effets de serre et l'augmentation de la part des énergies renouvelables dans la consommation énergétique au niveau européen. L'intérêt s'est dirigé ensuite vers le cœur du sujet qui est celui de l'énergie de la biomasse parmi le grand nombre d'énergies renouvelables existantes ainsi que sur les principales voies de valorisation de ce combustible.

− Le chapitre II est consacré à une étude bibliographique des phénomènes mis en jeu lors de la pyrolyse de la biomasse lignocellulosique. Les mécanismes primaires de dégradation thermique des principaux constituants de la biomasse sont tout d'abord décrits. La pyrolyse du bois sous atmosphère contrôlée est ensuite spécifiquement abordée. Les différents phénomènes induits lors de la pyrolyse en présence des minéraux sont par la suite détaillés.

− Le chapitre III présente la partie expérimentale de notre travail. Les échantillons utilisés dans le cadre du projet ACI sont d'abord décrits. Puis nous présentons les différentes techniques et méthodes utilisées en précisant leurs avantages et leurs inconvénients. Les techniques d'ATG et de couplage pyrolyse-spectrométrie de masse sont des méthodes d'analyse présentant des erreurs expérimentales pouvant être importantes. Nous décrirons brièvement dans ce chapitre l'évaluation des erreurs expérimentales dans notre cas.

− Le chapitre IV est consacré à la caractérisation du comportement thermique par thermogravimétrie (dans des conditions de pyrolyse lente). L'analyse des résultats expérimentaux permet entre autres de tester les méthodes prédictives de la dégradation thermique mais aussi de préciser les températures caractéristiques de pyrolyse (telles que les températures de début et de maximum de dégradation) et le pourcentage de perte de masse ou quantité de résidu carboné, etc. De plus, l'effet des minéraux est aussi observé en estimant leur influence sur les résultats de la perte de masse.

- Le chapitre V rassemble les résultats obtenus par des méthodes de couplage pyrolyse-spectrométrie de masse et pyrolyse-chromatographie gazeuse-spectrométrie de masse. Ces techniques sont utilisées pour caractériser la composition chimique des vapeurs émises et peuvent donc permettre la mise en évidence de certains mécanismes primaires de

dégradation. Dans ce chapitre nous avons utilisé deux vitesses différentes de montée en température de la pyrolyse dite lente (10°C/min) à la pyrolyse flash (10°C/ms). Nous discutons et comparons dans ce chapitre les effets des vitesses de montée en température et des minéraux ajoutés sur les mécanismes primaires de la dégradation thermique des constituants seuls, leurs mélanges artificiels, et sur la biomasse réelle.

− Enfin, le chapitre VI est consacré à une étude applicative de la pyrolyse dans la gazéification du miscanthus x giganteus, dont l'utilisation énergétique a été bien caractérisée et décrite dans notre laboratoire au cours de travaux antérieurs [7,8].

[1]: J-P Favennec, Géopolitique de l'énergie- Besoins, ressources, échanges mondiaux, IFP Publication, Janvier 2007

[2]: E. Antonakou, A. Lappas, MH. Nilsen, A. Bouzga, M. Stöcker, Evaluation of various types of Al-MCM-41 materials as catalysts in biomass pyrolysis for the production of bio-fuels and chemicals, Fuel 85 (2006) 2206-2212

[3]: I.P. Boukis, P. Grammelis, S. Bezergianni, A.V. Bridgwater, CFB air-blown flash pyrolysis. Part I: Engineering design and cold model performance, Fuel 86 (2007) 1372–1386

[4]: E. Apaydin-Varol, E. Pütün , A.E. Pütün, Slow pyrolysis of pistachio shell, Fuel 86 (2007) 1892-1899

[5]: Z. Luo, S. Wang, Y. Liao, J. Zhou, Y. Gu, K. Cen, Research on biomass fast pyrolysis for liquid fuel, Biomass and Bioenergy, 26 (2004) 455-462

[6]: T. Cornelissen, M. Jans, J. Yperman, G. Reggers, S. Schreurs, R. Carleer, Flash co-pyrolysis of biomass with polyhydroxybutyrate: Part 1. Influence on bio-oil yield, water content, heating value and the production of chemicals, Fuel 87 (2008) 2523-2532

[7]: S. Collura, B. Azambre, J-V. Weber, Thermal behaviour of Miscanthus grasses, an alternative biological fuel, Environmental Chemistry Letters 3 (2005) 95-99

[8]: S. Collura, B. Azambre, G. Finqueneisel, T. Zimny, J-V. Weber, Miscanthus × Giganteus straw and pellets as sustainable fuels Combustion and emission tests, Environmental Chemistry Letters 4 (2006) 75-78

CHAPITRE I

ENERGIES RENOUVELABLES ET BIOMASSE

CHAPITRE I : ENERGIES RENOUVELABLES ET BIOMASSE

I- INTRODUCTION

Le monde moderne s'est construit grâce à un accès facile à une énergie abondante. Or aujourd'hui cette énergie, du moins dans ses formes les plus exploitées, donne les premiers signes d'épuisement parallèlement à d'inquiétantes manifestations de pollution causées par son utilisation intensive. De là est née l'idée des énergies renouvelables afin de contrecarrer la menace d'une crise énergétique et de pallier si possible les retombées néfastes sur l'environnement de l'énergie polluante, avant tout celle tirée des combustibles fossiles.

Ces ressources en énergie se distinguent par un recours aux ressources locales (le bois, le vent, l'eau, etc.) par essence renouvelables et pour la plupart de loin moins polluantes que celles tirées des combustibles fossiles.

Le Conseil européen de mars 2006 [1] a demandé que l'Union Européenne (UE) joue un rôle de chef de file sur les énergies renouvelables et a demandé à la Commission de produire une analyse sur la façon de promouvoir davantage les sources d'énergies renouvelables à long terme, notamment en portant leur part dans la consommation intérieure brute à 15 % d'ici 2015. Le Parlement européen a appelé de ses vœux, à une majorité écrasante, un objectif de 25 % pour la part des sources d'énergies renouvelables dans la consommation globale d'énergie de l'UE d'ici 2020 [2].

Parmi les différentes formes d'énergies renouvelables, on retrouve la biomasse lignocellulosique ou ce qu'on appelle la filière bois-énergie. L'utilisation du bois pour se chauffer, cuire des aliments ou s'éclairer est bien sûr connue depuis la préhistoire. À partir du XVII^{ème} siècle, grâce à Denis Papin, on utilise le bois pour produire de la vapeur sous pression nécessaire au fonctionnement des machines, c'est le départ de la Révolution Industrielle. Aujourd'hui, la biomasse sèche (bois et paille), les déchets organiques solides et ordures ménagères, les déchets de l'industrie du bois peuvent satisfaire, au moins partiellement, aux besoins en chaleur dans différents secteurs des activités humaines, notamment comme biocombustible pour les chaudières.

II- PERSPECTIVES ET ENJEUX DES MARCHES ENERGETIQUES

Avant de développer cette partie il est nécessaire de définir quelques termes utilisé dans ce chapitre:

Energie primaire/secondaire : c'est la forme d'énergie directement disponible dans la nature avant toute transformation : bois, charbon, gaz naturel, pétrole, vent, rayonnement solaire, énergie hydraulique, géothermique, nucléaire…L'énergie primaire n'est pas toujours directement utilisable et fait donc souvent l'objet de transformation, par exemple le raffinage du pétrole pour avoir de l'essence ou du gazole. Par opposition, l'*énergie secondaire* est obtenue par transformation d'une énergie primaire au moyen d'un système de conversion : par exemple une centrale thermique produit de l'électricité (énergie secondaire) à partir de charbon (énergie primaire).

Energie commerciale : elle correspond à l'ensemble des formes d'énergies produites ou collectées par un individu ou une structure commerciale ou étatique et qui fait l'objet d'une transaction commerciale.

Energie non-commerciale : celle-ci recouvre l'ensemble des formes d'énergies produites ou collectées par un individu ou un groupe d'individus et qui est utilisé à des fins personnelles. En général, les énergies non-commerciales sont principalement des énergies de type biomasse ou qui ne nécessitent pas de transformations spécifiques avant utilisation.

Après la seconde guerre mondiale, et tout au long de la deuxième moitié du XX^{ème} siècle, la consommation globale d'énergie primaire commerciale (charbon, pétrole, gaz, nucléaire et énergie hydraulique) explose, passant de 2Gtep (Giga tonne équivalent pétrole) en 1950 à 10,5Gtep en 2005. Cet essor est la conséquence d'une croissance économique sans précédent couplée à la découverte de gisements de pétrole très importants.

Pour nous représenter la consommation au début du XXI^{ème} siècle, imaginons un cube d'un peu plus de deux kilomètres de coté rempli de pétrole : c'est la quantité d'énergie totale consommée dans le monde chaque année ! Le pétrole couvre 37% des besoins, le gaz naturel 24%, le charbon 27%, l'électricité d'origine nucléaire 6% et l'électricité d'origine hydraulique 6%. Pour mémoire les énergies renouvelables (éolienne, solaire et géothermique) représentent environ 0,1 Gtep, correspondant à 1% de la demande mondiale (figure I.1) [3].

A ces besoins d'énergie dite « commerciale », s'ajoute la consommation d'énergie « non commerciale ». Il s'agit pour l'essentiel de la biomasse traditionnelle (bois et charbon de bois) qui, dans certains pays du sud, est une énergie directement récoltée et utilisée par le consommateur. La consommation de biomasse représente environ 1,5 Gtep par an [3].

On peut ainsi diviser le monde actuel en trois espaces, chacun ayant majoritairement recours à l'un des trois modes énergétiques qui se sont succédés au cours de l'Histoire : le bois et l'énergie musculaire en Afrique sub-saharienne et en Amazonie ; le couple charbon-

vapeur en Chine et en Inde ; le pétrole dans les pays de l'OCDE (Organisation de coopération et de Développement Economiques) et les pays producteurs.

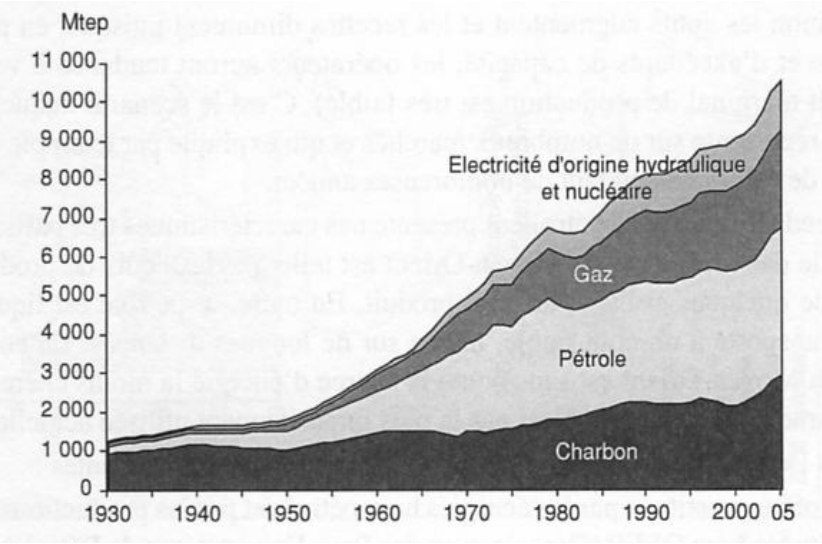


Figure I.1 : Evolution de la consommation mondiale d'énergie commerciale (Source AIE (Agence Internationale de l'Energie) 2005 [3])

La consommation d'énergie, en augmentation modérée dans les années 1990, a crû beaucoup plus fortement depuis. La croissance observée en 2004 est la plus importante depuis 20 ans et elle est restée soutenue en 2005. La forte expansion économique mondiale, le décollage de la Chine, de l'Inde et de quelques pays émergents, la demande soutenue des Etats-Unis sont à l'origine de cette hausse. L'augmentation de la demande de pétrole est spectaculaire, mais c'est l'ensemble de la demande d'énergie, donc également de gaz et de charbon, qui progresse [3] (figure I.2).

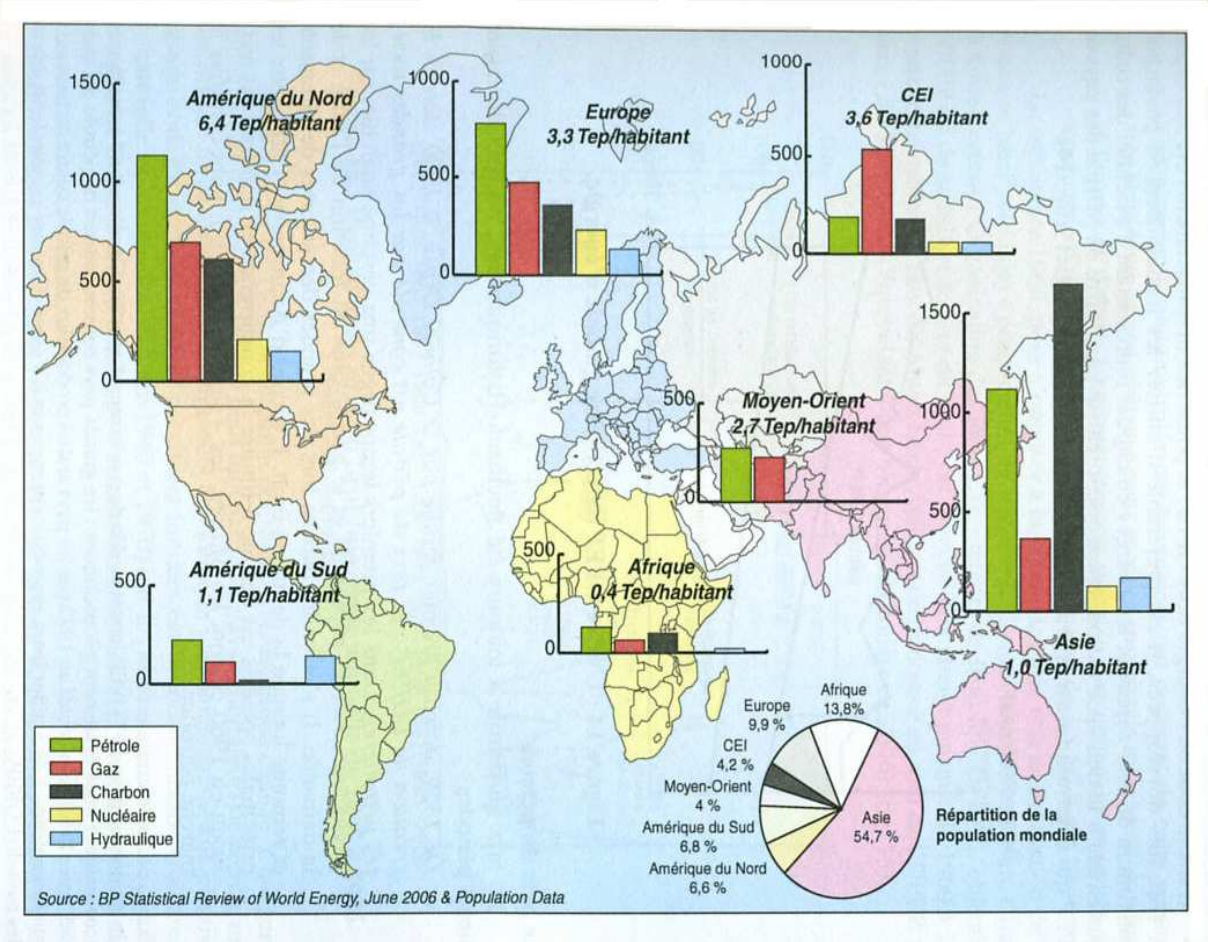


Figure I.2 : Consommation mondiale d'énergie primaire en 2005 (Mtep) [3]

La croissance économique et la croissance de la population se traduiront inéluctablement par des besoins accrus en énergie. L'ampleur de cet accroissement dépendra de nombreux facteurs, en particulier du rythme de la croissance de la richesse mondiale, de l'augmentation de la population, des contraintes d'environnement, mais également des évolutions technologiques. Le prix de l'énergie résultera de la combinaison de ces éléments et permettra en retour les ajustements nécessaires.

Les prévisions de consommation d'énergie sont nombreuses et parfois très divergentes (voir tableau I.1). La consommation d'énergie pourrait augmenter d'environ 10 à 30% d'ici 2020 (soit un passage de 12,5 milliards de tep actuellement à une fourchette allant de 13 à 15 milliards de tep) et pourrait doubler en 2050 [3]. Les pays industrialisés consomment aujourd'hui les trois quarts de l'énergie disponible avec une population qui ne représente que le quart de la population mondiale, tandis que les pays émergents devraient, à l'horizon 2020, en consommer plus de la moitié.

	1960	***2005***	***2020***			***2050***		
			A1	***B***	***C1***	***A1***	***B***	***C1***
Pétrole	1,0	3,8	4,7	4,0	3,5	7,9	4,0	2,7
Gaz	0,4	2,5	3,6	3,3	3,1	4,7	4,5	3,9
Charbon	1,3	2,9	3,7	3,4	2,6	3,8	4,1	1,5
Nucléaire	0,0	0,6	0,9	0,9	0,7	2,9	2,7	0,5
Renouvelables (dont hydraulique)	0,6	2,2	2,5	2,3	2,6	5,5	5,4	5,6
TOTAL	3,3	12,0	15,4	13,9	12,5	24,8	19,8	14,2

Scénario A1 : forte croissance économique et contraintes environnementales limitées,
Scénario B : poursuite de la tendance actuelle
Scénario C1 : politique de protection de l'environnement

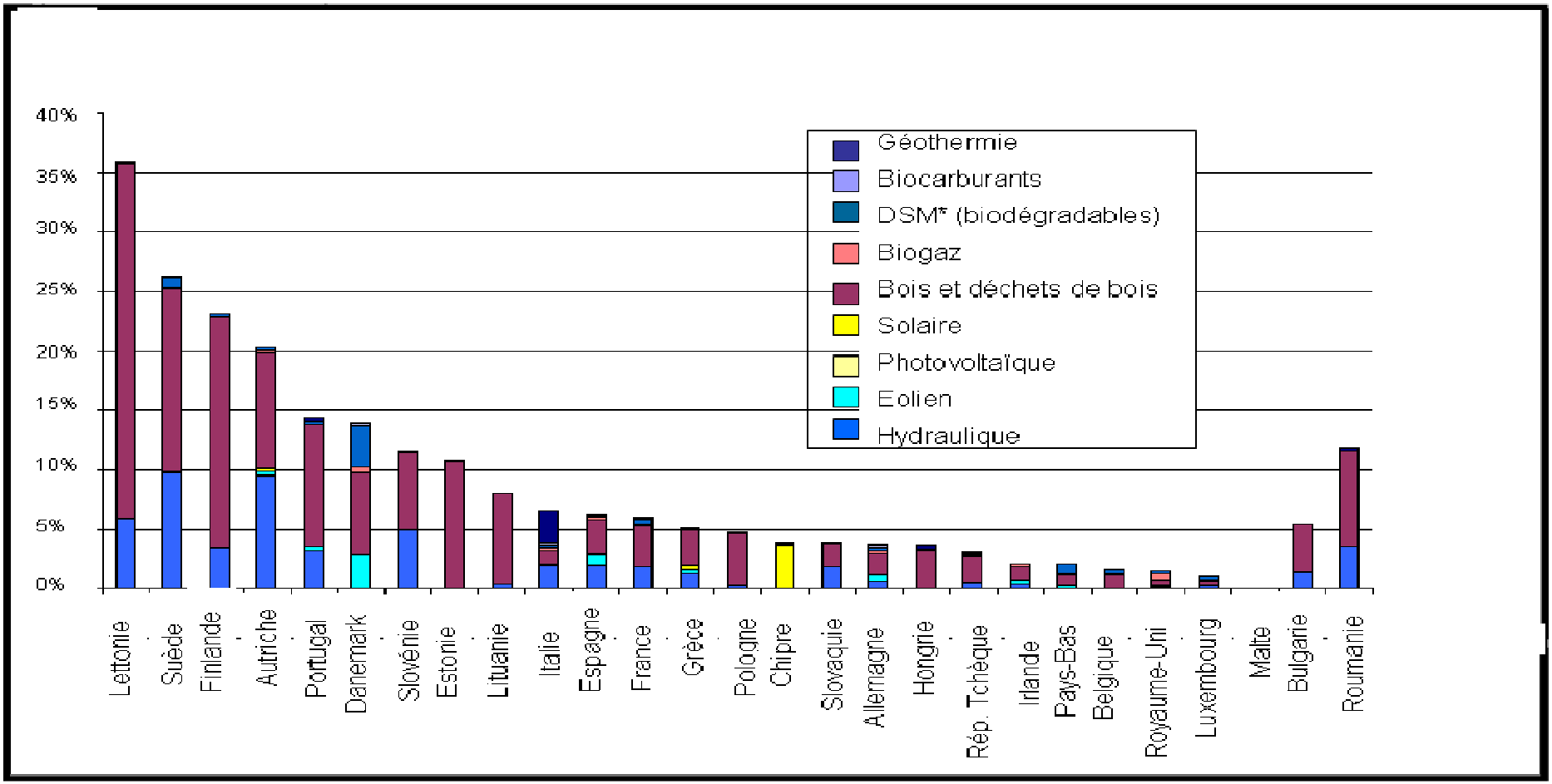
Tableau I.1 : Prévisions des évolutions de la consommation d'énergie, par source d'énergie en Gtep [3]

Certains observateurs considèrent qu'au-delà d'un certain niveau de richesse par habitant, la consommation d'énergie pourrait se stabiliser. L'augmentation modérée de la population va elle aussi dans le sens d'une moindre croissance des besoins en énergie. Dans les années 1990, on considérait que la population mondiale, de 6,5 milliards d'individus en 2005, atteindrait 12 à 15 milliards de personnes vers 2050. Actuellement, on table sur un chiffre de 8 à 10 milliards du fait de la très forte diminution des taux de natalité dans les pays émergents.

Part actuelle des énergies renouvelables dans l'Union européenne

Dès 1997, l'UE a commencé à orienter ses travaux vers un objectif d'une part de 12 % d'énergie renouvelable dans la consommation (globale) intérieure brute à l'horizon de 2010 [4], soit un doublement de la part des énergies renouvelables par rapport à 1997 (6% en 1997 à 12% en 2010). Depuis lors, la part des sources d'énergie renouvelables a augmenté de 55 % en valeur énergétique absolue [5].

Malgré cette progression, les projections actuelles indiquent que l'objectif de 12 % ne sera pas atteint. L'UE ne semble pas en mesure d'atteindre une part d'énergie renouvelable supérieure à 10 % d'ici 2010. La contribution actuelle des sources d'énergie renouvelables dans chaque État membre est indiquée dans la figure I.3.



**DSM : Déchets solides municipaux*

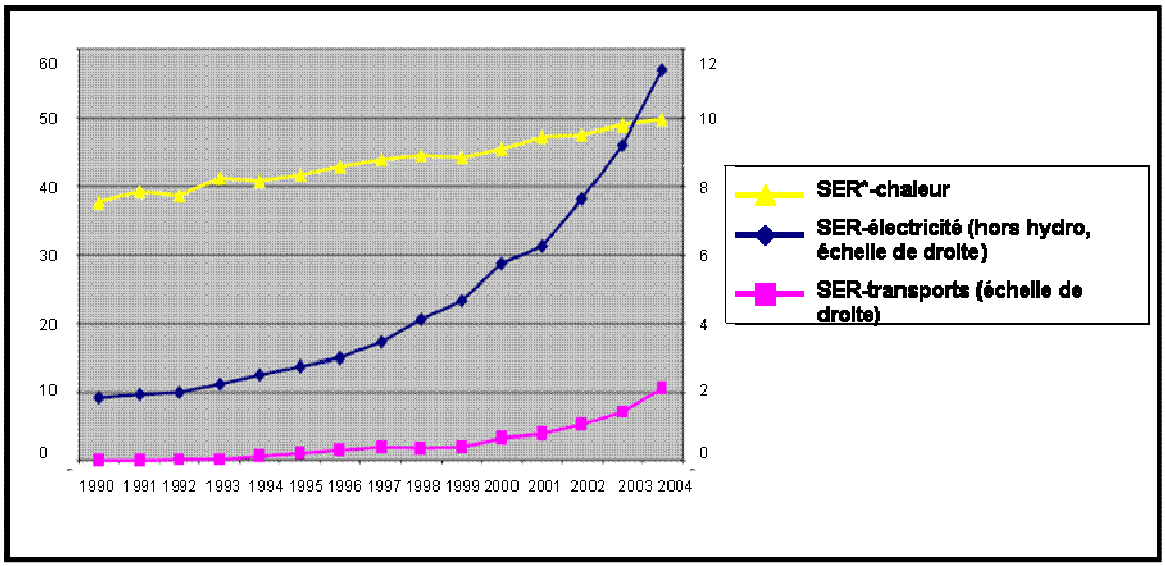
Figure I.3 : Part des sources d'énergies renouvelables dans la consommation intérieure brute en 2004 [6]

Il y a plusieurs raisons à cette situation. Bien que le coût de la plupart des sources d'énergie renouvelables soit en baisse, quelquefois même en chute, il est possible qu'elles ne soient pas, dans le futur, l'option à court terme la moins coûteuse en l'état actuel du développement du marché de l'énergie. En particulier, l'absence de prise en compte systématique des coûts externes dans les prix du marché procure un avantage économiquement injustifié aux combustibles fossiles par rapport aux énergies renouvelables.

Il existe d'autres raisons importantes pour lesquelles l'UE n'atteindra pas ses objectifs en matière d'énergies renouvelables. La complexité, la nouveauté et le caractère décentralisé de la plupart des applications des énergies renouvelables posent de nombreux problèmes administratifs. On peut citer, les procédures d'autorisation imprécises et décourageantes pour l'élaboration des plans, la construction et l'exploitation des systèmes, les différences de normes et de certification et l'incompatibilité des régimes d'essai pour les technologies faisant appel aux énergies renouvelables. Il existe également beaucoup de cas dans lesquels l'accès au réseau est régi par des règles opaques et discriminatoires, ainsi qu'une information généralement insuffisante à tous les niveaux, qu'elle soit destinée aux fournisseurs, aux clients ou aux installateurs. Tous ces facteurs jouent un rôle dans la croissance insuffisante du secteur des sources d'énergie renouvelables.

Le développement observé jusqu'à présent se compose de progrès généralement partiels et très inégaux dans l'ensemble de l'UE, dont il ressort que les politiques nationales n'ont pas été en mesure d'assurer la réalisation de l'objectif de l'UE. Bien que certains États membres aient adopté des politiques ambitieuses pour favoriser la confiance des investisseurs, les politiques nationales se sont révélées vulnérables aux variations des priorités politiques. En raison de l'absence d'objectifs juridiquement contraignants pour les énergies renouvelables au niveau de l'UE, de la faiblesse relative du cadre réglementaire de l'UE en matière d'utilisation des énergies renouvelables dans le secteur des transports et de l'absence totale de cadre juridique dans le secteur du chauffage et du refroidissement, les progrès sont dans une large mesure le résultat des efforts de quelques États membres ayant fait preuve de détermination. Seul le secteur de l'électricité a vu des progrès importants, à la suite de la directive sur l'électricité produite à partir de sources d'énergie renouvelables [7], adoptée en 2001, les objectifs fixés étant presque atteints. Les différences entre les régimes applicables à l'électricité, aux biocarburants et à l'énergie de chauffage et de refroidissement tels qu'ils ont été établis au niveau de l'UE expliquent l'évolution divergente de ces trois secteurs: une croissance vigoureuse pour l'électricité, un début de croissance soutenue pour les

biocarburants et une croissance au ralenti pour le chauffage et le refroidissement (voir figure.I.4).



**SER : Sources d'énergies renouvelables*

Figure I.4 : Part des sources d'énergie renouvelables (électricité, transports et chaleur) de 1990 à 2004 (en millions de tep) [6]

On peut ajouter à ces explications le fait que l'efficacité énergétique du système n'a pas atteint les objectifs et que la consommation globale d'énergie a donc été plus élevée que prévu. Une augmentation considérable de la part des sources d'énergie renouvelables s'impose, dès lors, pour atteindre l'objectif de 12 %, exprimé en pourcentage de la consommation globale d'énergie (par opposition à une part de la production globale d'énergie).

III- LES DIFFERENTES FORMES D'ENERGIES RENOUVELABLES

L'épuisement des ressources énergétiques et la pollution sont deux problèmes majeurs qui sont au cœur des préoccupations de nombreuses personnes. En effet, les réserves en énergie d'origine géologique comme le charbon, le pétrole, le gaz naturel ou l'uranium sont évaluées à quelques décennies. A l'heure actuelle 80 % de l'énergie mondiale provient de ces matières et leur utilisation n'a cessé de s'intensifier. En corollaire la pollution qui en résulte prend une ampleur inquiétante et l'effet de serre avec un réchauffement climatique redouté est devenu une préoccupation majeure. Pour résoudre ces deux problèmes une réforme radicale de nos attitudes

face à l'énergie est envisagée à travers des économies d'énergie et le développement des énergies renouvelables.

Les énergies renouvelables constituent historiquement les premières sources d'énergies utilisées par les hommes : jusqu'à la fin du XVII^{ème} siècle, le bois était l'énergie la plus utilisée.

Aujourd'hui, elles connaissent un renouveau grâce à des évolutions technologiques qui ont permis de diminuer les coûts de production et de réduire certains de leurs défauts : ces énergies sont souvent trop intermittentes et peu intenses. Elles servent surtout à la production d'électricité mais participent également à la production de chaleur et peuvent produire des carburants [3].

III.1 L'EAU- L'HYDROELECTRICITE

Le cycle de l'eau représente une énergie qui peut être transformée en électricité avec un excellent rendement de l'ordre de 95%. C'est donc une source appréciée d'électricité, souvent couplée à de l'irrigation. De nombreux barrages ont été construits dans les années 1950 et on considère aujourd'hui que la plupart des sites intéressants sont déjà exploités. La construction d'un barrage a des conséquences importantes et de moins en moins bien acceptées, telles que l'inondation de zones étendues et les déplacements de population. Le barrage des Trois Gorges en Chine, qui aura à terme une puissance de 20GW (Giga Watt) (environ 20 tranches nucléaires !), a nécessité le déplacement d'un million d'habitants.

L'énergie marémotrice produit de l'électricité sur le même principe que l'hydroélectricité mais avec une production discontinue. L'estuaire de la Rance en Bretagne est un exemple réussi d'une usine marémotrice. Sa capacité reste modérée (production de 500GWh/an (Giga Wattheure-GWh=3,6.10^6 mégajoules) pour une puissance installée de 240MW (Méga Watt)) et elle est à ce jour le seul exemple de ce type. De telles usines ne peuvent être construites que dans les régions du monde où l'amplitude des marées est considérable. Celles-ci sont très peu nombreuses.

L'énergie des vagues est un mélange d'énergie éolienne et hydraulique : le vent applique une force concentrée sur la surface de la mer. Cette énergie peut être récupérée grâce à des flotteurs équipés de pompes qui transforment l'énergie mécanique des vagues en électricité.

On peut enfin utiliser les différences de température de l'eau à des profondeurs variées pour produire de l'électricité. L'énergie des vagues et l'énergie due à la différence de température de l'eau ne sont pratiquement pas utilisées à l'heure actuelle.

III.2 L'ENERGIE EOLIENNE

Depuis quelques décennies, les « éoliennes », hélices entraînant un générateur, exploitent le mouvement de l'air pour produire de l'électricité. Certains leur reprochent leur nuisance sonore. Elles sont en tout état de cause soumises à l'inconstance du vent : les éoliennes ne sont en moyenne utilisable que 30% du temps.

Le potentiel mondial est de 12 TW (Téra Watt) électriques par an. Cette source d'énergie est de plus en plus utilisée (exemple de comparaison entre la capacité installée en 2004 et 2005-tableau I.2). La capacité mondiale installée en 2005 est de l'ordre de 60 GW: c'est à la fois beaucoup et peu (la moitié de la capacité totale de production d'électricité en France par exemple). Les trois quarts de cette capacité sont installés en Europe. Le Danemark produit plus de 10% de son électricité avec cette technique, alors que cette source ne produit que 0,4% de l'électricité dans le monde.

En ce début de XXI^{ème} siècle, les fermes d'éoliennes offshore enregistrent la plus forte progression des sources de génération d'électricité : elles offrent un meilleur taux de charge et ne se heurtent pas aux problèmes de voisinage auxquels sont confrontées les éoliennes terrestres.

	Capacité installée 2005 (MW)	***2005 en %***	***Capacité installée 2004 (MW)***	**2004 en %**
Europe	40932	69,4	34758	72,9
Afrique	252	0,4	240	0,5
Amérique	10036	17	7367	15,5
Asie	7022	11,9	4759	10
Australie- Pacifique	740	1,3	547	1,1
Monde	58982	100	47671	100

Tableau I.2 : Capacité de production d'électricité d'origine éolienne (2004 et 2005) [3]

III.3 L'ENERGIE SOLAIRE

La surface de la terre reçoit une quantité d'énergie solaire équivalente à 10 000 fois la demande énergétique mondiale ! On dispose ainsi d'un potentiel de 1 à 4 MWh/m^2/an.

L'énergie du soleil peut être utilisée de différentes façons. Le « solaire passif » implique par exemple la conception de bâtiments qui utilisent la lumière directe du soleil pour le chauffage et diminuent ainsi le besoin en électricité. Ces bâtiments doivent être parfaitement isolés, d'où l'importance des innovations techniques dans ce domaine de l'isolation thermique et dans celui des matériaux, des vitrages, etc.

Le solaire thermique consiste à utiliser soit des panneaux solaires ou bien des miroirs orientés qui vont concentrer la puissance calorifique contenue dans le rayonnement solaire sur un foyer. Elle sera ensuite transférée à un liquide caloporteur, en général de l'eau, qui sera porté à ébullition et actionnera une turbine à vapeur. Ces installations ne fonctionnent que le jour et sont soumises aux variations météorologiques.

Enfin les systèmes photovoltaïques permettent la conversion directe du rayonnement solaire en électricité par des cellules à base de silicium ou tout autre matériau ayant cette propriété de conversion lumière/électricité. Ce système, bien que de rendement moyen, est simple à mettre en œuvre et particulièrement léger. C'est quasiment la seule réelle innovation technologique des énergies renouvelables. La recherche y est très active : les prix diminuent constamment et les rendements des systèmes disponibles commercialement sont passés de 5% à plus de 20% en 20 ans. Le Japon, l'Allemagne et les Etats-Unis représentent à eux trois 75% du marché mondial.

III.4 LA GEOTHERMIE

La Terre est composée d'une croûte, posée sur un manteau de roche en fusion. Les quantités de chaleur contenues sous sa surface (et jusqu'à 10 000 mètres de profondeur) représentent 50 000 fois plus d'énergie que l'ensemble des réserves mondiales d'hydrocarbures ! Les sources d'eau chaude et les geysers sont des manifestations de cette intense activité souterraine. En Islande et aux Philippines, le recours à cette énergie facile à mettre en œuvre, est fréquent. On dénombre aujourd'hui un peu plus de 350 installations géothermiques haute et moyenne énergie dans le monde. La puissance mondiale de ces centrales électriques est d'environ 9,7 GW en 2007(contre 8 en 2000), ce qui ne représente que 0,3 % de la puissance mondiale électrique installée sur la planète. La puissance de fonctionnement en 2007 est estimée à un peu plus de 8 500 MWe (Méga Watt électrique). [8]

Des études sont donc réalisées pour creuser des trous très profonds, envoyer un fluide caloporteur au fond et récupérer ce fluide chauffé en le remontant par un autre tuyau. Cependant, les profondeurs de forage varient considérablement d'un endroit à l'autre et le risque de rencontrer autre chose que de la roche est grand. Il est donc important de délimiter des zones avec des caractéristiques bien précises avant de lancer ce type d'opération.

Reste enfin l'énergie d'origine végétale ou animale, celle de la biomasse…

IV- BIOMASSE, ENERGIE RENOUVELABLE

La biomasse est reconnue comme une source d'énergie propre et renouvelable possédant un potentiel important pour remplacer, sur le marché de l'énergie, les combustibles

fossiles conventionnels. A la différence des autres énergies renouvelables, la biomasse libère lors de son utilisation (par combustion) du dioxyde de carbone dans l'atmosphère. Cependant, cette combustion ne rejette dans l'atmosphère que ce que la plante y avait puisé lors de la croissance par photosynthèse. Un équilibre est obtenu et le bilan théorique sur le dioxyde de carbone produit est donc neutre : l'utilisation de la biomasse comme source d'énergie rentre dans le cycle naturel du carbone (figure.I.5), ce qui fait de la biomasse une source d'énergie renouvelable.

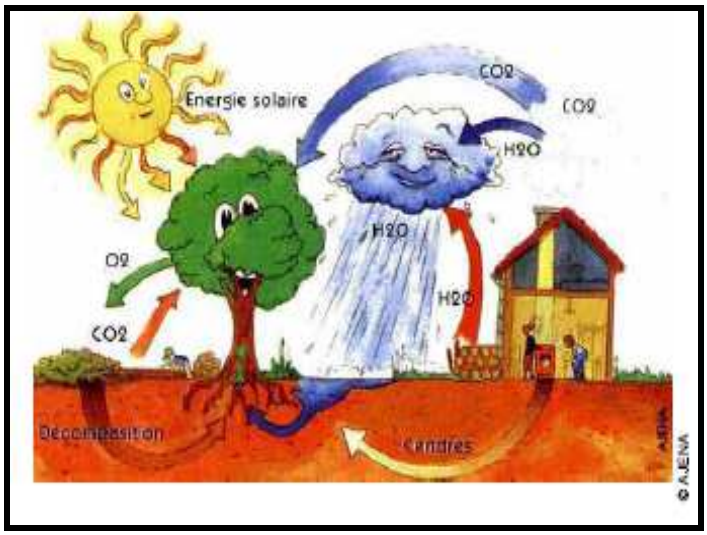


Figure I.5 : Cycle du carbone incluant une phase de combustion de biomasse [9]

La biomasse est en abondance et se place comme troisième source d'énergie après le pétrole et le charbon [10-12]. Le gisement mondial de biomasse est suffisamment important pour permettre sans problème une utilisation énergétique à grande échelle, en substitution de combustibles fossiles. En effet, les terres émergées (soit 148Mkm^2) produisent 140Gt de matière organique chaque année, soit un potentiel énergétique mondial de 61,3Gtep. Les océans (326Mkm^2) produisent de leur côté 32,6Gt de biomasse avec un potentiel énergétique mondial de 17,9 Gtep. Le total (79,2Gtep mondial/annuel) fait donc environ 8 fois la consommation mondiale annuelle d'énergie primaire. Sur ce total, on prélève chaque année 2,1Gtep pour l'alimentation (dont ¼ de céréales), 0,4Gtep pour bois et papier, 1,3Gtep pour l'énergie (à 80% pour le bois de feu), soit un total prélevé de 3,8Gtep (6% du total). Selon l'AIE (Agence Internationale de l'Energie), l'objectif à moyen terme serait de prélever 4,9Gtep ; prélever plus impliquerait une accélération de la déforestation et de l'érosion des sols.

IV.1 DEFINITION

Le terme biomasse signifie au sens large la masse totale des organismes vivants présents dans un milieu naturel donné. Depuis le premier choc pétrolier, en 1973, ce concept s'applique aux produits organiques végétaux et animaux utilisés à des fins énergétiques ou agronomiques. En somme, il s'agit de l'ensemble de la matière organique d'origine végétale, animale ainsi que ses produits issus de différentes transformations (les déchets organiques).

IV.2 COMPOSITION

La biomasse est constituée majoritairement de carbone, d'hydrogène et d'oxygène [13]. Raveendran et al. [14] ont reporté la composition de 13 biomasses végétales différentes (tableau I.3) ou la formule chimique générale de chacune est représentée comme suit : $C_xH_yO_z$ (les coefficients x, y et z sont calculés pour chaque biomasse). Les valeurs moyennes pour chaque grandeur ont été rajoutées dans la dernière ligne du tableau I.3. En comparant ces valeurs moyennes à celles des biomasses individuelles, il est évident que ces coefficients sont proches dans tous les cas.

Comparativement aux principaux combustibles d'origine fossile, les teneurs importantes en oxygène des biomasses ont la particularité de baisser le pouvoir calorifique. En outre, lors de la pyrolyse, l'oxygène de la biomasse se retrouve en grande partie dans les huiles, limitant de fait leur qualité pour une utilisation comme carburant moteur. L'azote quant à lui peut induire des niveaux de NO_x dans les fumées de combustion supérieurs aux normes tolérées, mais c'est surtout la composition des cendres de biomasse qui peut être à l'origine des plus fortes contraintes [15]. Le taux de cendres des déchets agricoles s'étale entre 10 et 15% [16]. Ainsi, particulièrement pour des produits ligneux autres que le bois, les cendres de la biomasse contiennent de nombreux minéraux, plus ou moins volatils selon les niveaux de températures des traitements, qui peuvent se retrouver dans les fumées. C'est le cas notamment des produits dérivés du chlore. Ces produits outre les problèmes d'émissions peuvent être à l'origine de corrosions importantes et d'attaques des parties métalliques et réfractaires. Enfin la présence en abondance des produits alcalins dans ces cendres abaisse considérablement le point de fusion de ses dernières et est à l'origine de dépôts dans les réacteurs ou sur les tubes de fumées des chaudières, par exemple, voire du blocage de grille dans les foyers par suite de formation de cendres agglomérées. La matière inorganique (cendres) fait donc aussi partie de la composition de la biomasse, avec un pourcentage variant de moins de 1% dans le bois à 15% dans la biomasse herbacée [17] et plus de 25% dans certains résidus agricoles [18]. Le potassium, calcium, sodium, silicium, phosphore et le

magnésium sont les principaux constituants des cendres. Le chlore est aussi trouvé dans des concentrations significatives dans la biomasse herbacée [19,20].

Nous ne considérons dans ce travail que la biomasse lignocellulosique, objet de nos recherches. En ce qui concerne les principaux constituants organiques de la biomasse : cellulose, lignine et hémicellulose, leurs proportions peuvent être extrêmement variables en fonction de l'espèce végétale, de l'âge et des conditions de croissance [21-26]. Dans la biomasse, la cellulose constitue la fraction la plus large, suivie de l'hémicellulose, la lignine, les cendres,… [27,28]. Seule la lignine pose quelques problèmes lors des réactions de conversion thermochimique. En effet, composé le plus stable thermo-chimiquement (même si sa décomposition thermique démarre plus tôt que la cellulose) la lignine est à l'origine des fractions les plus lourdes dans les huiles de pyrolyse, les goudrons et les aérosols.

Les usages de la biomasse reposent sur la connaissance précise de la composition chimique de la matière première : sucres, cellulose, hémicellulose, lignines, minéraux, …

N°	Biomasse	Analyse (%)				PCS [a] (MJ/kg)	Densité (kg/m^3)	x^b	y^b	z^b
		C	H	N	O					
1	Bagasse	43,8	5,8	0,4	47,1	16,29	111	3,65	5,8	2,94
2	Fibre de noix de coco	47,6	5,7	0,2	45,6	14,67	151	3,97	5,7	2,85
3	Coquille de noix de coco	50,2	5,7	0,0	43,4	20,50	661	4,18	5,7	2,71
4	Moelle de fibre	44,0	4,7	0,7	43,4	18,07	94	3,67	4,7	2,71
5	Épi de maïs	47,6	5,0	0,0	44,6	15,65	188	3,97	5,0	2,79
6	Maïs égrappe	41,9	5,3	0,0	46,0	16,54	129	3,49	5,3	2,88
7	Déchets de genièvre de coton	42,7	6,0	0,1	49,5	17,48	109	3,56	6,0	3,10
8	Coquille d'arachide	48,3	5,7	0,8	39,4	18,65	299	4,03	5,7	2,46
9	Cosse de millet	42,7	6,0	0,1	33,0	17,48	201	3,56	6,0	2,06
10	Cosse de riz	38,9	5,1	0,6	32,0	15,29	617	3,24	5,1	2,00
11	Paille de riz	36,9	5,0	0,4	37,9	16,78	259	3,08	5,0	2,37
12	Bois de Subabul	48,2	5,9	0,0	45,1	19,78	259	4,02	5,9	2,82
13	Paille de blé	47,5	5,4	0,1	35,8	17,99	222	3,96	5,4	2,24
	Moyenne	*44,6*	*5,5*	*0,3*	*41,8*	*17,32*	*253,84*	*3,72*	*5,49*	*2,61*

[a] *PCS : Pouvoir Calorifique Supérieur*
[b] *: Coefficients de la formule chimique de la biomasse ($C_xH_yO_z$)*

Tableau I.3 : Analyses élémentaires de différentes biomasses [14]

IV.2.1 La cellulose

Bien que la structure chimique de la cellulose soit bien connue, sa structure à l'échelle tertiaire, incluant sa structure cristalline et fibreuse, n'est pas complètement résolue. Dans son état naturel, la cellulose est fibrillaire et partiellement cristalline. Elle est constamment associée aux hémicelluloses ; le complexe cellulose-hémicellulose prend alors le nom d'holocellulose. Ce polyholoside à la formule brute $(C_6H_{10}O_5)_n$ est caractérisé par son degré de polymérisation moyen qui correspond au nombre de motifs glucopyranoses constituant une chaîne de cellulose (Figure I.6) [29,30]. Pour le coton, le nombre d'unités glucopyranoses est d'environ 1500, alors que pour la cellulose du bois, il peut atteindre 10000. Ce corps chimiquement bien défini est constitué à 98% d'unités -O-glucopyranose reliées par des liaisons β (1-4) glucosidiques. Chaque motif glucose est tourné de 180° par rapport au voisin et des liaisons hydrogènes intramoléculaires sont ainsi favorisées lui conférant une linéarité et une rigidité exceptionnelle. La structure cristalline de la cellulose a été déterminée par diffraction des rayons X et par des méthodes basées sur la polarisation du rayonnement infrarouge [31]. Elle se présente sous la forme de microfibrilles de 2 à 6 mm de diamètre, agglomérées en fibrilles de diamètre compris entre 60 et 360 mm et de longueur infinie.

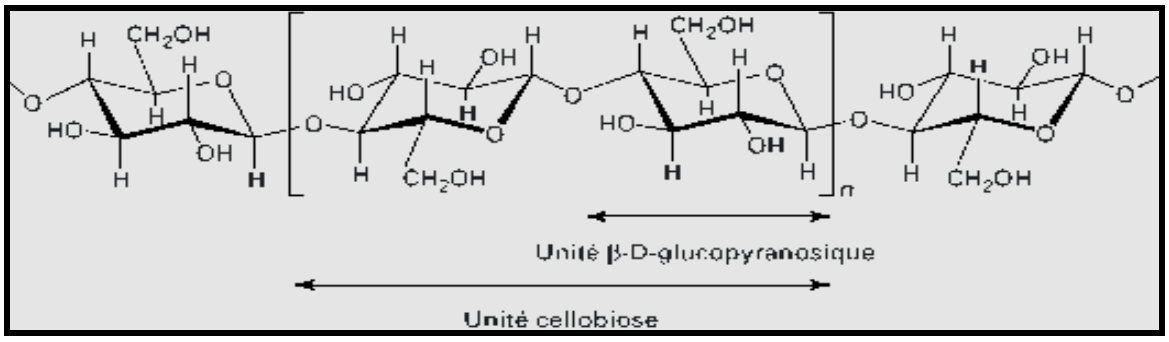


Figure I.6 : La cellulose [32]

Certains auteurs [33-35] expliquent la relative stabilité thermique de la cellulose par le caractère très structuré des fibrilles. La perte de certaines propriétés mécaniques du bois chauffé serait due simultanément aux cassures des liaisons glucosidiques entre les monomères de glucose et des liaisons hydrogènes inter et intramoléculaires [36]. Cette fragilité serait accentuée par la présence de sucres, tels que le galactose, le mannose et le xylose, au sein des fibres [37]. Concernant la cristallinité de la cellulose, les hypothèses sont multiples. De façon générale, le traitement thermique conduirait à une augmentation sensible du taux de cristallinité global. La raison la plus probable serait un changement de l'état cristallin avec

cristallisation des zones amorphes. Par rapport à la partie hautement microcrystalline, il semblerait que les régions amorphes soient plus réactives, les molécules moins ordonnées étant préférentiellement dégradées [38]. Des études ont montré qu'un traitement thermique continu ou intermittent aurait les mêmes effets sur le degré de cristallinité de la cellulose [39].

IV.2.2 Les hémicelluloses

Les hémicelluloses sont des polymères de polysaccharides ramifiés à basse masse molaire (masse moléculaire moyenne < 30 000) [26]. Elles sont constituées de sucres en C5 (pentoses) dont les principaux représentants sont les xylanes (figure I.7) ou C6 (hexoses) représentés par les glucomannanes [30].

La nature et la proportion des hémicelluloses varient sensiblement entre les espèces, paramètres qui auront un rôle déterminant dans le comportement du bois lors du traitement thermique. Les feuillus contiennent environ 25 % de xylanes et 5 % de glucomannanes. Les résineux contiennent environ 10 % de xylanes et 15 à 20 % de glucomannanes.

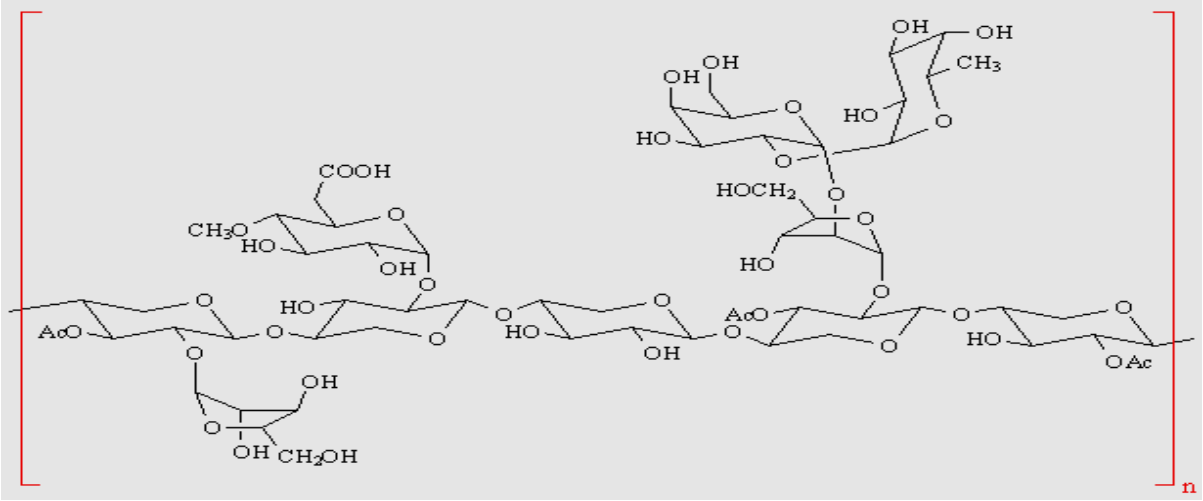


Figure I.7 : Structure simplifiée du xylane [15]

IV.2.3 La lignine

La lignine est la deuxième matière organique la plus abondante sur Terre après la cellulose [40,41]. Elle rigidifie la paroi cellulaire et c'est grâce à elle que les records de taille du monde vivant sont atteints par des végétaux terrestres. La lignine est un polymère tridimensionnel amorphe de nature phénolique [29,42-44]. Elle résulte d'une polymérisation oxydative des trois alcools phénoliques de la figure I.8 [45]. C'est une partie intégrale des matériaux lignocellulosiques avec une quantité relative variant approximativement de 10-

30%, bien que certains matériaux, comme la fibre de coco, contiennent des quantités beaucoup plus élevées en lignine (~ 45%) [46].

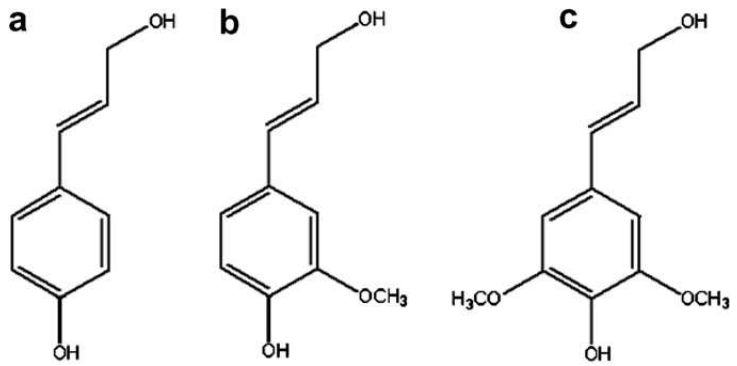


Figure I.8 : Précurseurs de la lignine : (a) alcool coumarylique, (b) alcool conifférylique et (c) alcool sinapylique

L'étude de la structure des lignines reste difficile car les relations entre ce polymère et les autres constituants de la paroi cellulaire sont mal connues. Elles ne peuvent être dissociées des autres constituants des parois végétales qu'après des traitements physiques ou chimiques énergiques qui altèrent en partie leur intégrité structurale.

Pour les applications énergétiques de la biomasse, plusieurs possibilités sont développées. Nous reviendrons sur ce point dans la suite de ce chapitre.

V- LES PRINCIPALES VOIES D'UTILISATIONS ENERGETIQUES DE LA BIOMASSE

La biomasse est un combustible difficilement exploitable dans son état brut. Sa transformation permet d'obtenir des combustibles plus intéressants sous forme :

- solide comme les pellets, les plaquettes, les semi-cokes, cokes, charbon de bois, etc. ;
- liquide comme l'éthanol, le biodiesel, les huiles pyrolytiques ;
- gazeuse comme les gaz de décharge, le biogaz, le gaz de bois ou d'autres résidus utilisables dans des moteurs, chaudières ou turbines.

Cette transformation peut se faire par voie thermochimique, biochimique ou mécanique. Le choix dépendra du type et de la quantité de biomasse disponible, du type d'énergie finale souhaitée, des conditions économiques, environnementales et d'autres facteurs.

La plupart des filières de conversion peuvent se classer en deux groupes (figure I.9) :

- filière de conversion thermochimique ou voie sèche (combustion, gazéification, pyrolyse) ;

- filière de conversion biochimique ou voie humide (digestion, fermentation).

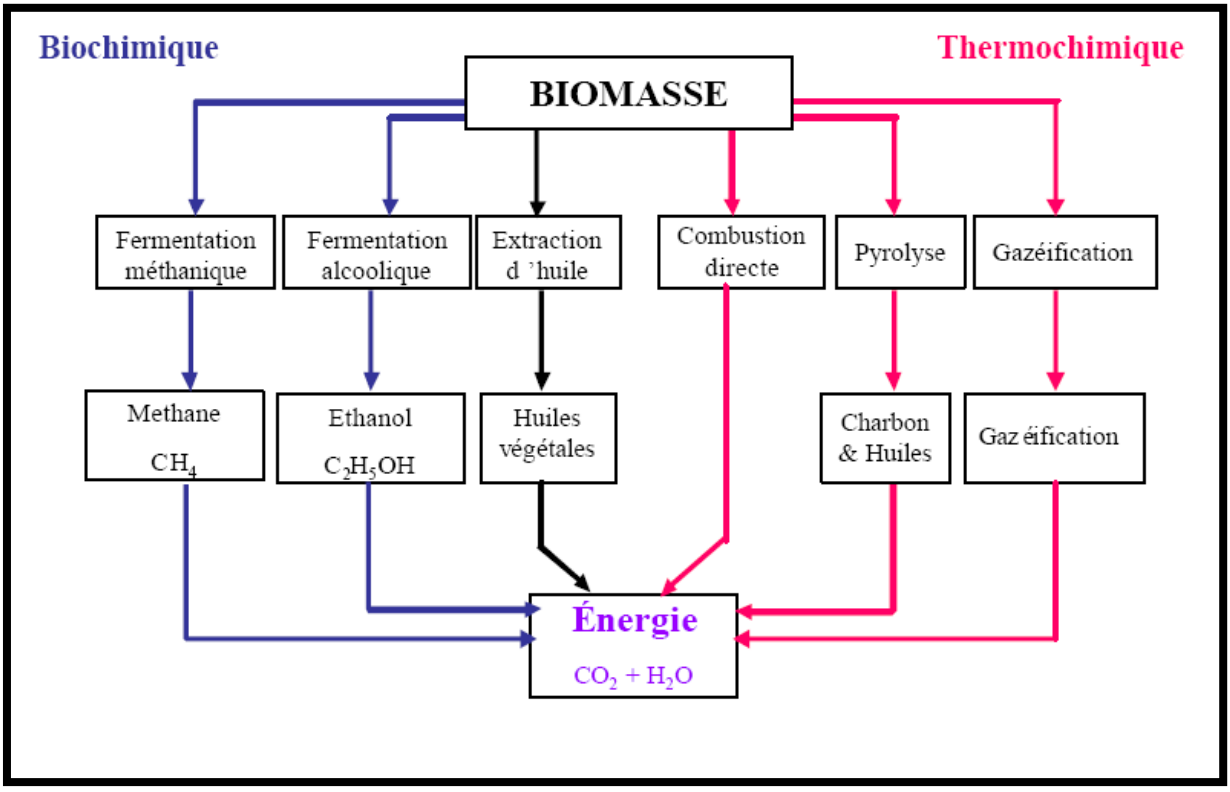


Figure I.9 : Utilisation énergétique de la biomasse [47]

V.1 LA VOIE BIOCHIMIQUE

La conversion biochimique de la biomasse est un processus de décomposition par action des bactéries. Elle peut être contrôlée de façon à obtenir un combustible facilement exploitable. Trois filières de conversion biochimique de la biomasse sont particulièrement intéressantes. Deux grandes filières sont destinées à la production de *biocarburants de première génération* (le bioéthanol pour les véhicules à essence et les huile végétales ou biodiesel pour les véhicules diesel), et une voie pour le biogaz.

V.1.1 La fermentation

L'éthanol produit par la biomasse est un carburant de grande qualité. Il peut également être transformé, par vapo-reformage, en hydrogène pour une utilisation en pile à combustible. Le procédé de production du *bioéthanol* dépend de la nature de la biomasse : les sucres (provenant de la canne à sucre ou des betteraves) sont fermentés. Pour l'amidon et la cellulose, il faut d'abord casser les longues chaînes des molécules de polysaccharides par une hydrolyse acide ou enzymatique avant que les sucres résiduels puissent fermenter et donner de l'éthanol. La fermentation alcoolique se définit, comme la transformation du glucose en

éthanol. Cette voie métabolique suit l'enchaînement des réactions de la glycolyse, le pyruvate étant ensuite transformé en éthanol via l'acétaldéhyde. Le bioéthanol peut être employé directement, pur ou en mélange dans les essences, ou après transformation en ETBE (éthyl tertio butyl éther).

V.1.2 La transestérification

Le *biodiesel* est obtenu par extraction des huiles de plantes oléagineuses riches en lipides comme le colza ou le tournesol. Des esters de glycérol et de méthyle sont obtenus à l'aide d'un procédé connu sous le nom de transestérification. En général, le procédé en question suppose l'incorporation d'hydroxyde de sodium et de méthanol à l'huile de source afin d'extraire l'ester méthylique d'huile végétale (EMHV). Le biodiesel est utilisé en mélange dans le gazole pour les moteurs diesel.

V.1.3 La digestion anaérobie (ou biométhanisation)

La digestion anaérobie est un procédé qui intervient naturellement et où le produit de la biomasse est décomposé, ou digéré, par les bactéries dans un milieu sans air. Les bactéries anaérobies entraînent la production de *biogaz* riche en méthane (et en gaz carbonique) contenant environ 20 à 40% de la valeur énergétique de la biomasse de départ. C'est une technologie éprouvée et largement utilisée pour le traitement des déchets organiques humides (80 à 90% d'humidité). Le biogaz est utilisé directement dans les moteurs ou les turbines à gaz. Sa qualité peut être améliorée en éliminant le CO_2. Si le gaz est utilisé dans un moteur pour produire uniquement de l'électricité, le rendement global de la transformation biomasse - électricité est compris entre 10 et 16%.

Les perspectives de développement à moyen terme des *biocarburants de première génération* sont réelles mais inégales selon le type de biocarburant. Elles vont rencontrer des limitations en termes d'approvisionnement en matières premières, notamment dans le cas des huiles végétales. En effet, la disponibilité en surfaces cultivées avec ce type de production agricoles va aller en s'amenuisant. Il est raisonnable de penser qu'avec l'accroissement prévisible de la population mondiale et malgré l'augmentation continue des rendements agricoles, la compétition entre les différents usages des ressources agricoles à des fins alimentaires, industrielles et énergétiques va aller en se durcissant. L'usage alimentaire demeurera toujours prioritaire. La grande majorité des analyses de cycles de vie montrent que

les biocarburants ont globalement un impact positif sur la réduction des émissions de GES et des bilans énergétiques. Toutefois, l'ampleur de cet impact varie selon les études. Il est donc nécessaire de clarifier ces divergences qui peuvent résulter, notamment, de différences de méthodes mais aussi de la diversité des lieux et des modes de production.

Par conséquent et en raison de la concurrence entre le développement des biocarburants et les agricultures vivrières, d'autres ressources existent, sous la forme de biomasse lignocellulosique (voir pyrolyse flash dans V.2.1) ; il s'agit essentiellement de résidus d'origine agricole (pailles, tiges de maïs), de résidus forestiers et de sous-produits de la transformation du bois. Les déchets organiques des industries papetières et agro-alimentaires représentent d'importants gisements et offrent aussi un fort potentiel d'élargissement de l'éventail des matières carbonées transformables en biocarburants (*biocarburants de seconde génération*).

V.2 LA VOIE THERMOCHIMIQUE

Les procédés, dits de « conversion thermochimique », sont encore en cours de développement. Ils combinent une conversion thermique (sous l'effet de la chaleur) et une conversion chimique (réaction entre deux corps ou plus mis en présence). La voie thermochimique (ou sèche) regroupe ainsi les technologies de la combustion, de la gazéification et de la pyrolyse (figure I.10) [13,26,48,49].

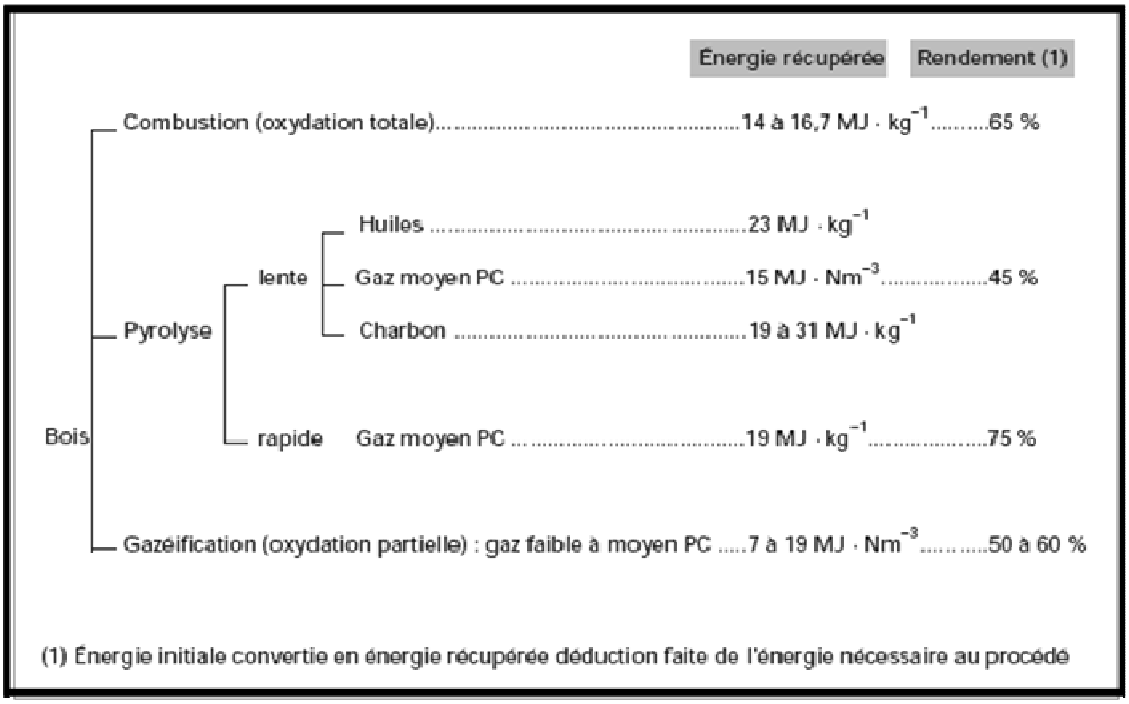


Figure I.10 : Les différentes voies de valorisation énergétique du bois [32]

Le tableau I.4 précise pour chaque transformation les conditions en température et atmosphère ainsi que les produits obtenus.

Transformations thermochimiques	***Températures***	***Atmosphère***	***Produits***
Pyrolyse	< 700°C	Inerte (absence d'O_2)	Solide carboné (charbon) + liquide (goudron) +gaz
Gazéification	> 800°C	Gaz réactif air, O_2, CO_2, H_2O, etc.	Essentiellement mélange gazeux H_2, CO, CO_2 et CH_4
Combustion	> 900°C	O_2 (air)	CO_2+H_2O

Tableau I. 4 : Tableau récapitulatif des conditions opératoires des différentes transformations thermochimiques [15]

V.2.1 La pyrolyse

La pyrolyse constitue la première étape de toute transformation thermochimique, elle comprend notamment le processus primaire de décomposition thermique de la biomasse. Cette réaction produit des gaz permanents (CO, CO_2, CH_4,…), des vapeurs condensables et un solide en proportions variables selon les conditions opératoires. Ces produits peuvent être valorisés à différents niveaux comme l'illustre la figure I.11. Par extension, elle recouvre les procédés de valorisation thermique de la biomasse en l'absence (ou en quantité limitée) d'oxygène [50,51].

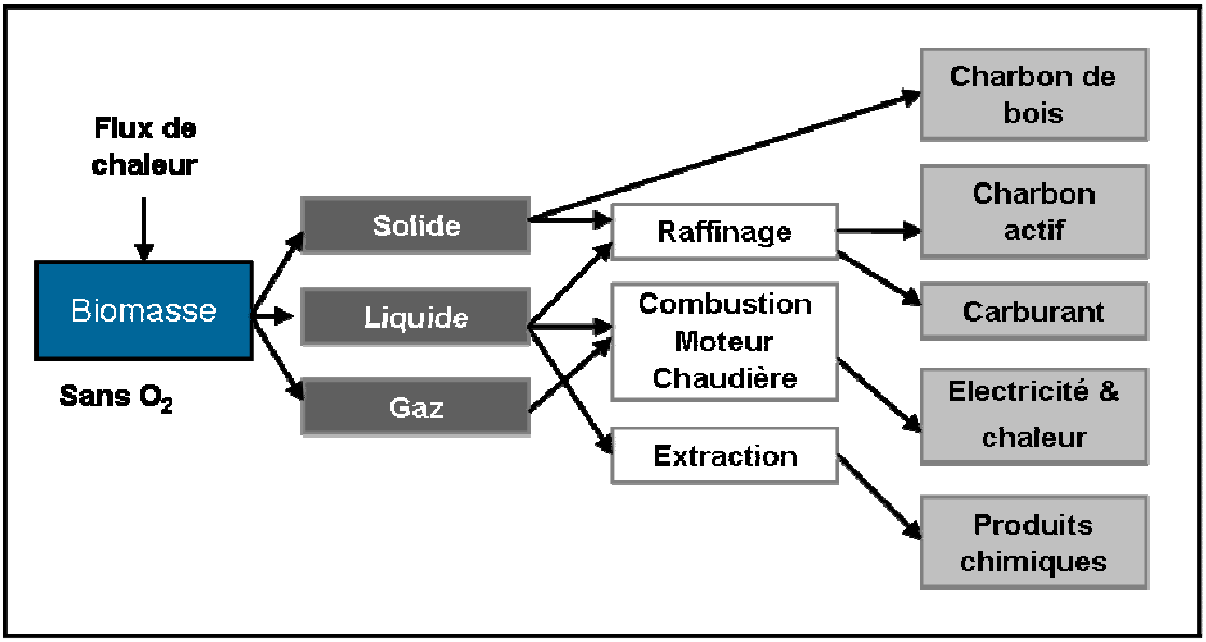


Figure I.11 : Produits issus de la pyrolyse de la biomasse et leurs utilisations [15]

Les principales étapes de la pyrolyse traditionnelle jusqu'à 400-500°C, appelée également carbonisation, sont schématisées sur la figure I.12. Jusqu'à 100°C environ, la réaction principale est le séchage du bois. De 100°C à 250°C, le bois commence à connaître une décomposition lente qui atteint environ 10 % de la masse anhydre à 250°C. La perte de masse est essentiellement due à la dégradation des hémicelluloses et ensuite de la cellulose produisant de l'acide acétique, le méthanol, l'acide formique... À partir de 250 °C, le dégagement de gaz devient important. Sa composition chimique change puisqu'on voit apparaître :

- les gaz combustibles H_2, CO et CH_4, caractéristiques de la décomposition des produits primaires obtenus jusqu'à environ 250°C ;
- les produits condensables aromatiques, comme phénols, crésols, vanilline, etc., attribués à la dégradation de la lignine. La quantité de gaz qui se dégage est très dépendante de la vitesse de chauffe et de la température.

Vers 320°C, la quantité de gaz produit a un débit suffisant pour atteindre la limite d'inflammabilité dans l'air. En parallèle se forme le charbon de bois dont l'origine est principalement la lignine.

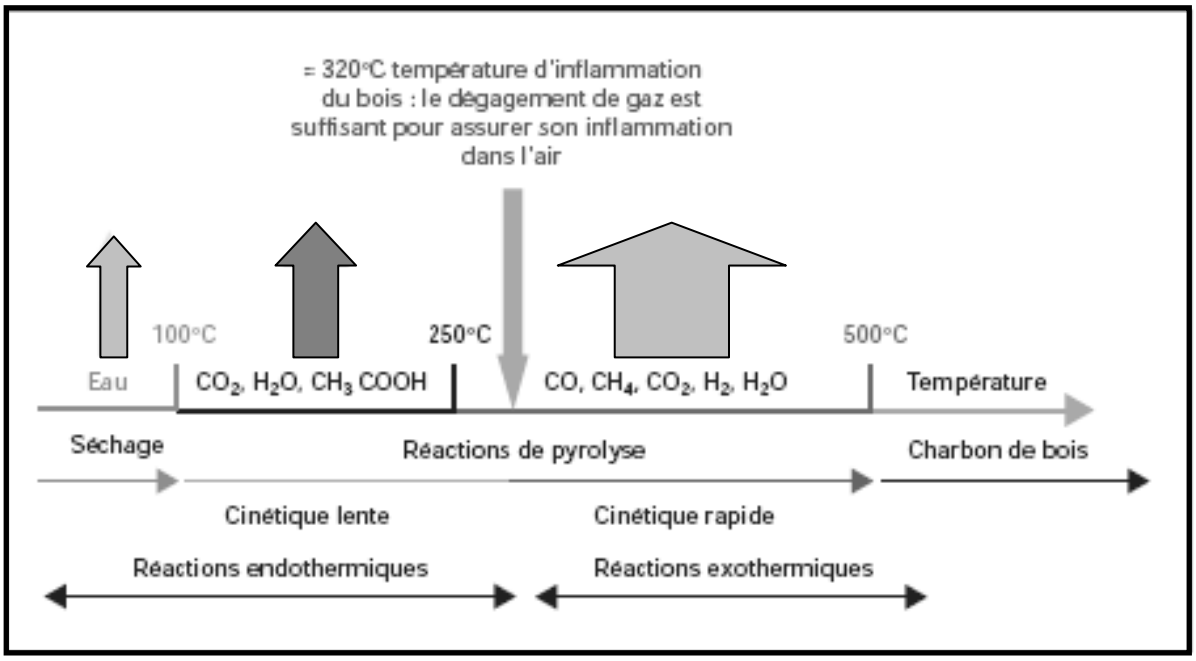


Figure I.12 : Schéma de la pyrolyse du bois [32]

La température, la vitesse de chauffe et le temps de séjour de la matière première dans le réacteur sont les principaux paramètres réactionnels influant de manière significative sur la composition et la qualité des produits de la réaction. Viennent ensuite la granulométrie et l'humidité de la matière première. Le contrôle de ces paramètres opératoires permet d'orienter les réactions vers la production préférentielle d'une des trois phases, solide, liquide ou gazeuse, et de maximiser les rendements de la transformation.

La pyrolyse est classée en trois types, à savoir la lente, la rapide et la pyrolyse flash, se distinguant selon la température, la vitesse de chauffe et le temps de résidence [10]:

Pyrolyse lente :

La pyrolyse conventionnelle, en d'autres termes pyrolyse lente, est appliquée depuis des milliers d'années pour les procédés où la production de charbon de bois est visée [52]. La biomasse est pyrolysée selon une faible vitesse de chauffe (~5-10°C/min). Ceci permet l'obtention de faibles proportions de liquide et de produits gazeux et plus de résidu carboné. De nombreuses études ont été effectuées selon ce processus :

Pütün et al. [53] ont fait l'étude d'une pyrolyse à lit fixe sur l'euphorbe (rigida), la plante de tournesol et sur la coquille de noisette, à différentes températures à 7°C/min. Lorsque la température augmente de 400 à 700°C, les rendements en bio-huiles obtenus augmentent dans les trois cas étudiés.

La pyrolyse lente à 7°C/min sur les graines de coton a été reportée par Özbay et al. [54]. Les expériences ont été effectuées dans deux réacteurs, le réacteur tubulaire à balayage

et le réacteur de Heinze. Il a été observé qu'avec l'augmentation de la température (à plus de 600°C), le rendement en huiles augmentait et qu'il diminuait aux environs de 750°C. Par ailleurs, le rendement en char a montré une diminution continue.

Onay et Koçkar [55] quant à eux, ont effectué des expérimentations en pyrolyse lente sur le colza dans le réacteur de Heinze et un réacteur tubulaire en faisant varier la température, la vitesse de chauffe et la taille des particules. Les résultats ont montré que l'augmentation de la température jusqu'à 550°C permettait l'augmentation du rendement en huiles qui diminuait par la suite au-delà de cette température (le rendement en char diminue et celui des liquides augmente avec l'augmentation de la température). Pour une taille de particules variant entre 0,6 et 1,8 mm et une vitesse de chauffe de 30°C/min, un rendement maximum en huiles (51,7%) est obtenu pour le réacteur de Heinze. Par ailleurs, dans le réacteur tubulaire, un rendement maximum en huiles de 68% est obtenu pour une vitesse de chauffe de 300°C/min. La quantité de solide résiduelle est moindre pour une taille des particules variant entre 0,85 et 1,25 mm.

Les déchets des industries alimentaires, les pulpes d'abricots, ont été pyrolysés dans un réacteur à lit fixe pour une vitesse de chauffe de 5°C/min par Özbay et al. [56]. Le rendement en bio-huiles a atteint une valeur maximale de 23,2% à la température de pyrolyse de 550°C.

Les investigations en pyrolyse lente à 5°C/min de la graine de carthame ont été effectuées par Beis et al. [57]. La température finale de pyrolyse, le débit de gaz ainsi que la taille des particules sont les paramètres variables pendant l'étude. Les résultats montrent que les valeurs des rendements en huiles et en gaz étaient maximums respectivement à 550°C et 700°C. Dans tous les cas, le rendement en char diminue avec l'augmentation de la température.

Pyrolyse rapide :

Dans ce cas, la vitesse de chauffe de la biomasse est de l'ordre de 300°C/min. D'une façon générale, la pyrolyse rapide est utilisée pour l'obtention de bio-huiles de haute qualité. Elle est établie avec succès dans la plupart des réacteurs à lit fluidisé car elle offre des vitesses de chauffe élevées, une dévolatilisation rapide, une facilité de contrôle de la collecte des produits de pyrolyse, etc. [58].

Divers réacteurs comme celui à écoulement entraîné, le réacteur à treillis métallique ou à lit fluidisé à balayage, sont utilisés pour la pyrolyse rapide. Plusieurs chercheurs ont travaillé dans le domaine de la pyrolyse rapide de la biomasse à l'aide de divers réacteurs.

Onay et al. [59] ont étudié la pyrolyse rapide de la graine de colza dans un réacteur à lit fixe. Un rendement de 68% en huiles a été obtenu pour une température de pyrolyse égale à 550°C, une vitesse de chauffe de 300°C/min, un débit d'N_2 de 100 cm^3/min et pour une taille des particules variant entre 0,6 et 0,85 mm.

Dans une autre expérience, Onay et Koçkar [60] ont entrepris des tests en pyrolyse rapide de la graine de colza pour étudier de la même manière l'effet de la température, de la vitesse de chauffe, de la taille des particules et du débit de gaz sur le rendement des produits de pyrolyse. Les résultats ont montré que le rendement en char diminue de 27% à 14,5% avec l'augmentation de la température. Un rendement maximum en huile de 73% a été obtenu pour un domaine de température allant de 550 à 600°C, un débit de gaz de 100 cm^3/min et la taille des particules : 0,6-1,25 mm.

Tsai et al. [61] ont étudié la pyrolyse rapide de trois types de déchets de biomasses différents, la paille de riz, la bagasse de canne à sucre et les noix de coco dans différentes conditions et ont constaté que pour des températures de pyrolyse d'environ 500°C, des vitesses de chauffe de 200°C/min et des temps de séjour d'environ 2 min, le rendement en goudrons est le plus élevé (50%) pour la bagasse de canne à sucre.

Pyrolyse flash :

L'une des voies prometteuses pour la production de sources d'énergie alternatives, sans concurrencer les approvisionnements alimentaires, est la pyrolyse flash de la biomasse [62]. Dans ce processus, le temps de réaction est seulement de quelques secondes. Les produits résultants de cette pyrolyse sont des matériaux énergiques obtenus sous différentes formes : le char pour la fraction solide, les produits gazeux et les bio-huiles (ou huiles de pyrolyse) pour la fraction liquide [60,63,64]. Pour aller vers la fabrication de biocarburants (*de deuxième génération*), c'est certainement cette dernière voie qu'il faudra optimiser, les coproduits formés (gaz et solide) étant alors utilisés pour fournir l'énergie nécessaire à la pyrolyse [65]. Les bio-huiles obtenues contiennent plusieurs centaines de composés chimiques, en général oxygénés, dans des proportions variables. Du fait de cette présence d'oxygène, de grandes différences de propriétés entre les huiles, notamment en termes de densité, de pouvoir calorifique, d'acidité et de viscosité, sont observées. Cette grande variabilité des caractéristiques des huiles et de leur composition en fonction des procédés et des matières premières pose encore de nombreux problèmes non résolus pour leur utilisation comme carburant en mélange avec du gazole [65].

Comme la vitesse de chauffe est très élevée dans le processus de pyrolyse flash, ceci exige des réacteurs à configuration spéciale dans lesquels le temps de résidence de la biomasse est seulement de quelques secondes. Deux des conceptions appropriées sont le réacteur à débit entraîné et le réacteur à lit fluidisé [26]. Comme la pyrolyse flash de la biomasse exige un chauffage rapide, la taille des particules doit être assez petite, c.-à-d., approximativement 105-250 μm [66].

V.2.2 La combustion

L'étape primaire de la combustion du bois est la pyrolyse [32,67] qui produit, à partir de 300°C, les gaz inflammables en parallèle avec le charbon de bois et les goudrons composés principalement de produits aromatiques plus ou moins condensés. Les réactions de combustion ont lieu soit en phase gazeuse, avec production d'une flamme, soit en surface du charbon de bois et sont responsables de l'incandescence.

Le bois chauffé commence à se pyrolyser à partir de sa surface en donnant des gaz combustibles et un résidu solide combustible. La zone de pyrolyse avance dans le bois. Les produits de la pyrolyse migrent alors vers la surface au travers du charbon de bois. C'est lorsque des oxydants ou des réducteurs sont mis en présence des produits de la pyrolyse que s'amorce la combustion ou la transformation chimique du gaz et du charbon.

La combustion se fait à des températures comprises entre 500 et 2000°C. Les principales réactions se faisant à haute température, le produit primaire est probablement du CO selon [32]:

$$C + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CO \quad (\Delta H^0 = -106\, kJ.mol^{-1})$$

qui s'oxyde ensuite au cours du refroidissement des gaz conformément à la réaction :

$$CO + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CO_2 \quad (\Delta H^0 = -285\, kJ.mol^{-1})$$

Il est ainsi important de laisser le temps aux réactions d'oxydation de CO d'agir, sinon il peut facilement être entraîné dans les fumées et devenir ainsi un polluant rejeté dans l'atmosphère. Dans les cas de mauvais réglage de la combustion soit par défaut d'air, soit à cause d'un temps de séjour des gaz dans le brûleur trop faible, une partie du carbone des gaz se retrouve dans les fumées. Ainsi une combustion mal réglée se traduit par la formation d'une quantité de suies importantes (*il est à noter que le CO_2 n'est pas un polluant qui joue sur la qualité de l'air. Par contre, il est responsable du réchauffement climatique*). Dans la flamme, la température élevée peut conduire à la formation de NO_x par oxydation de l'azote

atmosphérique. Le résidu de la combustion comporte des cendres, constituées majoritairement de SiO_2 et d'oxyde d'alcalins ou d'alcalino-terreux (K_2O, CaO, MgO) et des oxydes métalliques de fer, etc.

V.2.3 La gazéification

Le bois est depuis longtemps valorisé par combustion dans des chaudières. Les technologies sont éprouvées et offrent de bons rendements mais sont limitées à une simple production de chaleur.

La gazéification transforme le bois, par oxydation partielle à 800-900°C [48], en un gaz combustible, riche en hydrogène et en monoxyde de carbone (typiquement entre 15 et 30% de *CO* et H_2 pour la gazéification à l'air), avec un pouvoir calorifique inférieur de 4 à 6 MJ/Nm^3 (le gaz naturel a un PCI de $36MJ/Nm^3$).

Les principales étapes de réaction dans la gazéification de la biomasse sont [68]:

- pyrolyse de la biomasse, et conversion de celle-ci en gaz, résidu solide et goudron primaire ;
- craquage du goudron primaire vers des gaz et des goudrons secondaires + tertiaires ;
- craquage des goudrons secondaires et tertiaires ;
- réactions de gazéification hétérogène du résidu carboné, et réactions homogènes de la phase gazeuse ;
- combustion du résidu solide, formé pendant la pyrolyse, et oxydation des gaz combustibles.

Le gaz combustible formé lors de la gazéification peut être valorisé dans différents types d'applications. L'utilisation la plus courante est le couplage avec un moteur à gaz pour la cogénération d'électricité et de chaleur. D'autres technologies (moteurs ou turbines à vapeur) existent pour produire de l'électricité à partir du bois, mais pour des installations de puissance moyenne (<10 MWe) les rendements électriques sont bien inférieurs à ceux des moteurs à gaz (13% pour un moteur à vapeur, 20-25% pour un moteur à gaz couplé à une installation de gazéification).

En réalité, la gazéification présente des possibilités beaucoup plus larges que la combustion dans une chaudière, puisqu'elle permet la transformation du bois en un vecteur énergétique : le *gaz de synthèse*. Ce dernier présente de multiples possibilités de valorisation intéressantes comme le moteur ou la turbine à gaz, la pile à combustible ou encore la synthèse de carburant liquide par la réaction de Fischer-Tropsch. Le choix du type de procédé et la

conduite de la réaction de gazéification sont orientés différemment selon les exigences de l'installation de valorisation en aval (composition, traitement, température du gaz de synthèse,…).

Quels que soient les procédés de transformation de la biomasse lignocellulosique, il est facile de constater que l'étape de pyrolyse conduisant à la dégradation thermique des bio-polymères est commune à tous les procédés. Cette étape procède quelles que soient les vitesses de chauffe à des températures comprises entre 300 et 450°C.

Ceci montre l'importance de la compréhension des mécanismes chimiques gouvernant la dégradation des bio-polymères constituant la biomasse tant pour la conception des procédés que pour l'évaluation des potentiels énergétiques des matières premières. Ces mécanismes de dégradation sont les mécanismes primaires conduisant à l'ouverture des cycles, à la réticulation des chaînes ou à la transformation des monomères dans la chaîne. Ce problème est également crucial pour la transformation de la biomasse dans les filières « matériaux issus de la biomasse ». C'est le cas par exemple de la fabrication de fibres de carbone ou encore de membranes.

Enfin, nous terminerons ce chapitre de généralités en indiquant une piste de développement de la filière. Le concept de bioraffinerie, permettant à partir de la biomasse, la production d'hydrogène, d'hydrocarbures et de matières premières chimiques, nous semble le plus séduisant. La faisabilité théorique des différentes étapes est établie et la figure I.13 résume les produits obtenus [69].

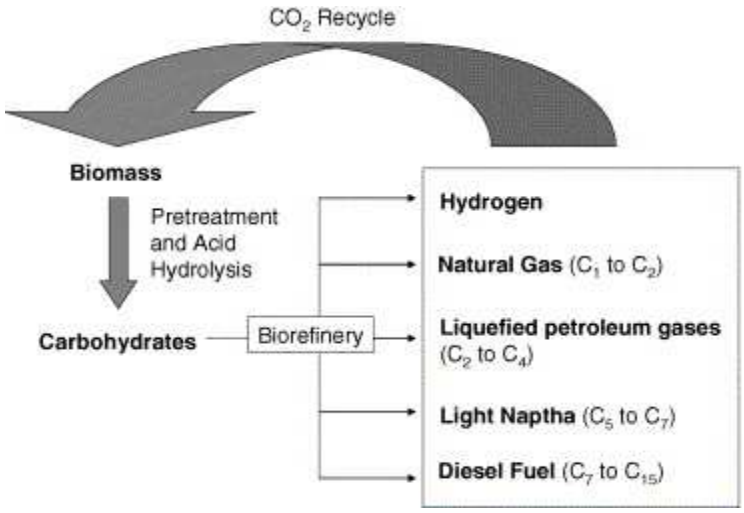


Figure I.13 : Produits issus de la bioraffinerie [69]

[1]: Document 7775/1/06 REV10 du Conseil, mars 2006

[2]: Résolution du Parlement européen du 14 décembre 2006

[3]: J-P Favennec, Géopolitique de l'énergie- Besoins, ressources, échanges mondiaux, IFP Publication, Janvier 2007

[4]: «Énergie pour l'avenir: les sources d'énergie renouvelables - Livre blanc établissant une stratégie et un plan d'action communautaires» - COM(97) 599

[5]: «Rapport sur les progrès vers la réalisation des objectifs en matière de production d'électricité à partir des énergies renouvelables» - COM(2006) 849 - et «Rapport sur la mise en œuvre de la directive "Biocarburants"» - COM(2006) 845

[6]: Commission des communautés européennes, Bruxelles, le 10/01/2007, COM (2006)848

[7]: Directive 2001/77/CE relative à la promotion de l'électricité produite à partir de sources d'énergie renouvelables sur le marché intérieur de l'électricité (JO L 283 du 27.10.2001, p. 33)

[8]: European Geothermal Congress 2007

[9]: F. Mermoud, Gazéification de charbon de bois à la vapeur d'eau : de la particule isolée au lit fixe continu, Thèse de doctorat à l'Institut National Polytechnique de Toulouse, juin 2006

[10]: O. Ioannidou, A. Zabaniotou, E.V. Antonakou, K.M. Papazisi, A.A. Lappas, C. Athanassiou, Investigating the potential for energy, fuel, materials and chemicals production from corn residues (cobs and stalks) by non-catalytic and catalytic pyrolysis in two reactor configuration, Renewable and Sustainable Energy Reviews (2008)-In press

[11]: S. Yaman, Pyrolysis of biomass to produce fuels and chemical feedstocks, Energy Conversion and Management 45 (2004) 651–671

[12]: R. Radmanesh, Y. Courbariaux, J. Chaouki, C. Guy, A unified lumped approach in kinetic modelling of biomass pyrolysis, Fuel 85 (2006) 1211-1220

[13]: V. Kirubakaran, V. Sivaramakrishnan, R. Nalini, T. Sekar, M. Premalatha, P. Subramanian, A review on gasification of biomass, Renewable and Sustainable Energy Reviews (2008)-In press

[14]: K. Raveendran, A. Ganesh, K.C. Khilar, Influence of mineral matter on biomass pyrolysis characteristics, Fuel 74 (1995) 1812-1822

[15]: Rapport ADEME, Pyrolyse et Gazéification de la biomasse pour la production d'électricité-Procédés et acteurs, Octobre 2001

[16]: Energy research Centre of the Netherlands, Phyllis, the composition of biomass and waste, http://www.ecn.nl/phyllis/, 2003

[17]: F.A. Agblevor, S. Besler, A.E. Wiselogel, Fast pyrolysis of stored biomass feedstocks, Energy Fuels 9 (1995) 635-640

[18]: C. Di Blasi, G. Signorelli, C. Di Russo, G. Rea, Product distribution from pyrolysis of wood and agricultural residues, Industrial and Engineering Chemical Research 38 (1999) 2216-2224

[19]: B.M. Jenkins, R.R. Bakker, J.B. Wei, On the properties of washed straw, Biomass and Bioenergy 10 (1996) 177-200

[20]: B.M. Jenkins, L.L. Baxter, T.R. Miles Jr., T.R. Miles, Combustion properties of biomass, Fuel Processing Technology 54 (1998)17-46

[21]: P. McKendry, Energy production from biomass (Part I): overview of biomass, Bioresource Technology 83 (2002) 37-46

[22]: O. Theander, Cellulose, hemicellulose and extractives. In: Overend RP, Milne TA, Mudge LK, editors, Fundamentals of biomass thermochemical conversion (1985) 35–60

[23]: W.E. Hillis, Wood and biomass ultrastructure, Fundamentals of biomass thermochemical conversion (1985)1-33

[24]: W.G. Glasser, Lignin, Fundamentals of biomass thermochemical conversion (1985) 61-76

[25]: G.M. Barton, Definition of biomass samples involving wood, bark and foliages, Fundamentals of biomass thermochemical conversion (1985)1137-1344

[26]: H.B. Goyal, D. Seal, R.C. Saxena, Bio-fuels from thermochemical conversion of renewable resources: A review, Renewable and Sustainable Energy Reviews 12 (2008) 504-517

[27]: A.V. Bridgewater, Principles and practice of biomass fast pyrolysis processes for liquids, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 51 (1999) 3-22

[28]: F.D. Ana Rita, W.D. Ian, Pyrolysis of sugarcane bagasse in a wire mesh reactor, Industrial and Engineering Chemical Research 35 (1996) 1263-1268

[29]: M. CY Chang, Harnessing from plant biomass, Current Opinion in Chemical Biology 11 (2007) 677-684

[30]: J.B. Wooten, J. I. Seeman, M. R. Hajaligol, Observation and characterization of cellulose pyrolysis intermediates by 13C CPMAS NMR. A new mechanistic model, Energy and Fuels 18 (2004) 1-15

[31]: E. Sjostrom, Wood Chemistry : Fundamentals and Applications, San Diego, Academic Press, Inc (1993)

[32]: X. Deglise A. Donnot, Bois Energie, Techniques de l'Ingénieur, Réf. BE8535, Juillet 2004

[33]: A.N. Shebani, A.J van Reenen, M. Meincken, the effect of wood extractives on the thermal stability of different wood species, Thermochimica Acta 471 (2008) 43-50

[34]: H.S. Barud, A.M. de Araújo Júnior, D.B. Santos, R.M.N. de Assunção, C.S. Meireles, D.A. Cerqueira, G.R. Filho, C.A. Ribeiro, Y. Messaddeq, S.J.L. Ribeiro, Thermal behavior of cellulose acetate produced from homogeneous acetylation of bacterial cellulose, Thermochimica Acta 471 (2008) 61-69

[35]: M.Ö Seydibeyoğlu, K. Oksman, Novel nanocomposites based on polyurethane and micro fibrillated cellulose, Composites Science and Technology 68 (2008) 908-914

[36]: A.M. Emsley, G.C. Stevens, Review: Kinetics and mechanisms of the low temperature degradation of cellulose, Cellulose 1 (1994) 26-56

[37]: T.P. Nevell, S. H. Zeronian, Cellulose Chemistry and its Applications, New York (1985)
[38]: H. Sivonen, S. Maunu et al., Magnetic resonance studies of thermally modified wood, Holzforschung 56 (2002) 648-654

[39]: M. Bhuiyan, N. Hirai, N. Sobue, Effect of intermittent heat treatment on crystallinity in wood cellulose, Journal of wood science 47 (2001) 336-341

[40]: L.B. Davin, N. G. Lewis, Lignin primary structures and dirigent sites, Current Opinion in Biotechnology 16 (2005) 407-415

[41]: R.J.A Gosselink, E. DeJong, B. Guran, A. Abächerli, Co-ordination network for lignin-strandardization, production and applications adapted to market requirements (EUROLIGNIN), Industrial Crops and Products 20 (2004) 121-129

[42]: E. Jakab, O. Faix, F. Till, Thermal decomposition of milled wood lignins studied by thermogravimetry/mass spectrometry, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 40-41 (1997) 171-186

[43]: J.H. Lora, W.G. Glasser, Recent industrial application of lignin: a sustainable to nonrenewable materials, Journal of Polymers and the Environment 10 (2002) 39-48

[44]: C.G. Boeriu, D. Bravo, R.J.A. Gosselink, J.E.G. van-Dam, Characterisation of structure-dependent functional properties of lignin with infrared spectroscopy, Industrial Crops and Products 20 (2004) 205–218

[45]: Suhas, P.J.M. Carrott, M.M.L Ribeiro Carrott, Lignin–from natural adsorbent to activated carbon: A review, Bioresource Technology 98 (2007) 2301–2312

[46]: D. N.S. Hon, Chemical modification of lignocellulosic materials, Marcel Dekker, Inc., New York, (1996)

[47]: http://www.uemoa.int/PRBE/Biomasse_process.htm

[48]: R.C. Saxena, D. Seal, S. Kumar, H.B. Goyal, Thermo-chemical routes for hydrogen rich gas from biomass: A review, Renewable and Sustainable Energy Reviews 12 (2008) 1909-1927

[49]: G. Grassi, G. Gosse, G. Dos-Santos, Biomass for energy and industry, London : Elsevier applied Science, 1990

[50]: E. Antonakou, A. Lappas, MH. Nilsen, A. Bouzga, M. Stöcker, Evaluation of various types of Al-MCM-41 materials as catalysts in biomass pyrolysis for the production of bio-fuels and chemicals, Fuel 85 (2006) 2206-2212

[51]: I.P. Boukis, P. Grammelis, S. Bezergianni, A.V. Bridgwater, CFB air-blown flash pyrolysis. Part I: Engineering design and cold model performance, Fuel 86 (2007) 1372–1386

[52]: E. Apaydin-Varol, E. Pütün , A.E. Pütün, Slow pyrolysis of pistachio shell, Fuel 86 (2007) 1892–1899

[53]: A.E. Pütün, A. Ozcan, H.F. Gercel, E. Pütün, Production of biocrudes from biomass in a fixed bed tubular reactor, Fuel 80 (2001)1371-1378

[54]: N. Özbay, A.E. Pütün, B.V. Uzun, E. Pütün, Biocrude from biomass: pyrolysis of cotton seed cake, Renewable Energy 24 (2001) 615-625

[55]: O. Onay, O. M. Koçkar, Fixed bed pyrolysis of rapeseed (Brassica napus L.), Biomass and Bioenergy 26 (2004) 289-299

[56]: N. Özbay, B. B. Uzun, E. Apaydın-Varol, A.E. Pütün, Comparative analysis of pyrolysis oils and its subfractions under different atmospheric conditions, Fuel Processing Technology 87 (2006) 1013-1019.

[57]: S.H. Beis, O. Onay, O.M. Koçkar, Fixed-bed pyrolysis of sufflower seed: influence of pyrolysis parameters on product yields and compositions, Renweable Energy 26 (2002) 21-32

[58]: Z. Luo, S. Wang, Y. Liao, J. Zhou, Y. Gu, K. Cen, Research on biomass fast pyrolysis for liquid fuel, Biomass and Bioenergy, 26 (2004) 455-462

[59]: O. Onay, S. H. Beis, O.M. Koçkar, Fast pyrolysis of rape seed in well-swept fixed bed reactor, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 58–59 (2001) 995–1007

[60]: O. Onay, O.M. Koçkar, Technical note: slow, fast and flash pyrolysis of rape seed, Renewable Energy 28 (2003) 2417–2433

[61]: W.T. Tsai, M.K. Lee, Y.M. Chang, Fast pyrolysis of rice straw, sugarcane bagasse and coconut shell in an induction-heating reactor, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 76 (2006) 230-237

[62]: T. Cornelissen, M. Jans, J. Yperman, G. Reggers, S. Schreurs, R. Carleer, Flash co-pyrolysis of biomass with polyhydroxybutyrate: Part 1. Influence on bio-oil yield, water content, heating value and the production of chemicals, Fuel 87 (2008) 2523-2532

[63]: A. Demirbas, G. Arin, An overview of biomass pyrolysis, Energy Sources 24 (2002) 471-482

[64]: B.V. Babu, A.S. Chaurasia, Modeling, simulation and estimation of optimum parameters in pyrolysis of biomass, Energy Conversion and Management 44 (2003) 2135-2158

[65]: D. Ballerini, Le plein de biocarburants? Enjeux et réalités, IFP Pubication, Edition Technip Paris 2007

[66]: H.F. Gercel, Production and characterization of pyrolysis liquids from sunflower pressed bagasse, Bioresource Technology 85 (2002)113-117

[67]: A. Demirbas, Combustion characteristics of different biomass fuels, Progress in Energy and Combustion Science 30 (2004) 219-230

[68]: S.R.A. Kersten, W. Prins, B.van der Drift, W.P.M. van Swaaij, Principles of a novel multistage circulating fluidized bed reactor for a biomass gasification, Chemical Engineering Science 58 (2003) 725-31

[69]: G. W. Huber, J. A. Dumesic, An overview of aqueous-phase catalytic processes for production of hydrogen and alkanes in a biorefinery, Catalysis Today 111 (2006) 119–132

CHAPITRE II

MECANISMES CHIMIQUES DE DEGRADATION THERMIQUE

CHAPITRE II : MECANISMES CHIMIQUES DE DEGRADATION THERMIQUE

I- INTRODUCTION

Ce chapitre est une synthèse bibliographique consacrée aux mécanismes de dégradation thermique par pyrolyse de la biomasse lignocellulosique. Il faut tout d'abord constater que la pyrolyse est l'étape commune de tous les procédés de conversion thermochimique de la biomasse qui a fait l'objet de nombreuses revues dans la littérature [1-11]. Celle-ci conduit à la production d'un grand nombre de composés chimiques dont la composition est variable selon l'origine de la biomasse et les conditions expérimentales. Cependant, ces composés peuvent être schématiquement classés en trois groupes ; les gaz permanents, la fraction liquide (huile/goudrons) et le résidu carboné [12]. Ces produits résultent donc de la décomposition primaire des polymères naturels et des autres produits présents dans la biomasse brute, mais aussi des réactions secondaires de craquage thermique des vapeurs et des réactions hétérogènes vapeurs-solide. Plusieurs facteurs influent sur la distribution, les rendements et la composition des trois groupes de composés définis précédemment pour une biomasse donnée. Schématiquement, ce sont : la température, la pression, la vitesse de chauffe, la teneur en cendres, la teneur en humidité, etc. De nombreuses revues sont disponibles sur les conditions de fonctionnement et les configurations des réacteurs de liquéfaction ou de gazéification de différentes biomasses [13-20]. Nous ne traiterons pas dans ce chapitre ce point car il sort du cadre de notre travail.

Les grandes tendances permettant de privilégier la production de gaz, de liquides ou de solides par pyrolyse sont connues. Schématiquement, une température finale modérée (<500°C) et une vitesse de montée en température lente (< quelques °C par minute) conduira à la formation de solide. Il est important de signaler que la vitesse de montée en température imposée dans un procédé ne signifie pas que les échantillons subissent la même loi de chauffe car les transferts thermiques et de masse jouent un rôle prépondérant. De plus, une vitesse de montée en température rapide (> quelques centaines de °C par minute) favorisera la production de liquides ou de gaz selon la température finale choisie [21]. Ainsi, pour l'obtention de liquides, les conditions suivantes doivent être réunies : (a) puissance de chauffe et vitesse de transfert de chaleur élevées ; (b) température de conversion primaire comprise entre 500 et 700°C avec refroidissement rapide de la phase vapeur minimisant les réactions

secondaires de craquage et (c) temps de séjour des produits de la phase vapeur petit (moins de 2s). Une production majoritaire des gaz se fera dans des conditions de montée en température rapide avec des températures finales supérieures à 700°C.

Il faut enfin signaler qu'il est maintenant établi que la majorité des réactions de thermolyse (ou pyrolyse) conduisant à la destruction des polymères naturels et des constituants de la biomasse surviennent entre 200 et 500°C. C'est ce que nous appellerons dans la suite les ***mécanismes primaires de dégradation thermique***. Ces mécanismes primaires influenceront sensiblement les distributions et les compositions des produits formés (gaz, liquides, solide).

II- MECANISMES DE DEGRADATION THERMIQUE

La dégradation thermique de la biomasse lignocellulosique est souvent décrite par la somme des comportements thermiques de ses constituants. Ceci a déjà fait et continue à faire l'objet de nombreuses discussions [1,22-27]. Dans certains cas des interactions entre les constituants sont considérées pour expliquer les écarts observés pour une additivité simple des comportements thermiques. La plupart des mécanismes primaires de dégradation sont déterminés pour la cellulose. Ceci se comprend facilement, puisque la cellulose, contrairement à l'hémicellulose et la lignine, peut être isolée de façon relativement simple, sans modification importante de sa structure et de sa composition chimique. Enfin il a aussi été démontré que les composés organiques non polymériques et extractibles aux solvants organiques (ou même à l'eau) peuvent jouer un rôle non négligeable dans la pyrolyse [28]. Dans la suite nous examinerons successivement les mécanismes de dégradation des constituants simples puis ceux des biomasses lignocellulosiques en essayant de faire une synthèse des très nombreux travaux de la littérature.

II.1 MECANISMES PRIMAIRES DE DEGRADATION THERMIQUE DE LA CELLULOSE

La cellulose étant le principal composé de la plupart des matériaux ligno-cellulosiques, il n'est pas surprenant que son étude revête un intérêt tout particulier attesté par le grand nombre d'articles et d'ouvrages qui lui sont consacrés [5,29-31]. Les mécanismes de dégradation de ce bio-polymère ont largement été décrits dans la littérature [32-34] et un nombre significatif de revues a également été proposé [3,4,35,36]. Rappelons aussi que le comportement thermique de la cellulose peut être influencé par ses propriétés physiques comme son degré de polymérisation ou son état cristallin, la présence de minéraux ou encore certaines molécules extractibles de la biomasse [28].

Il nous semble raisonnable pour décrire les mécanismes complexes de la dégradation de la cellulose de se baser sur le modèle généralisé de Broido-Shafizadeh [37] longtemps considéré comme la référence dans le domaine (voir figure II.1). Ce modèle a fait l'objet de nombreux travaux antérieurs [35,38,39]. Dans la suite nous traduirons « Active cellulose » par cellulose activée et «anhydrocellulose» par cellulose déshydratée.

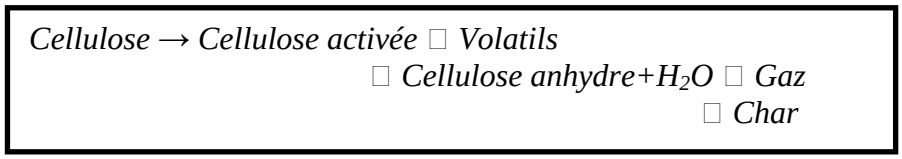


Figure II.1 : Mécanisme généralisé de Broido-Shafizadeh [30,37]

Un point important concerne les transformations cellulose ► cellulose activée et cellulose activée ► cellulose déshydratée. Il nous semble important de préciser que la cellulose activée est produite sans perte de masse dans les traitements thermiques et sa formation résulte sans doute de la scission de la liaison glycosidique par transglycosylation (voir figure II.2). Cette étape n'est donc pas observable par analyse thermogravimétrique. Cependant son existence a été démontrée par Lédé et al. [40]. Par contre la formation de la cellulose déshydratée s'accompagne d'une perte de masse liée au départ d'eau. La déshydratation peut être inter ou intra moléculaire ainsi qu'illustré dans les figure II.3 et figure II.4 [41]. La dépolymérisation par transglycosylation peut conduire à des rendements en lévoglucosane de l'ordre de 60% (en masse) [42,43] à côté de quantités non négligeables de cellobiosane [44] et cellotriosane [45] respectivement dimère et trimère du glucose (voir figure II.2). Notons aussi que ces mécanismes conduisent aux formations parallèles de CO_2 et de dérivés furaniques. Pour des températures supérieures à 500°C la stabilité thermique du lévoglucosane (à l'état vapeur) est limitée et sa dégradation conduit à de nombreux produits rassemblés dans la figure.II.5.

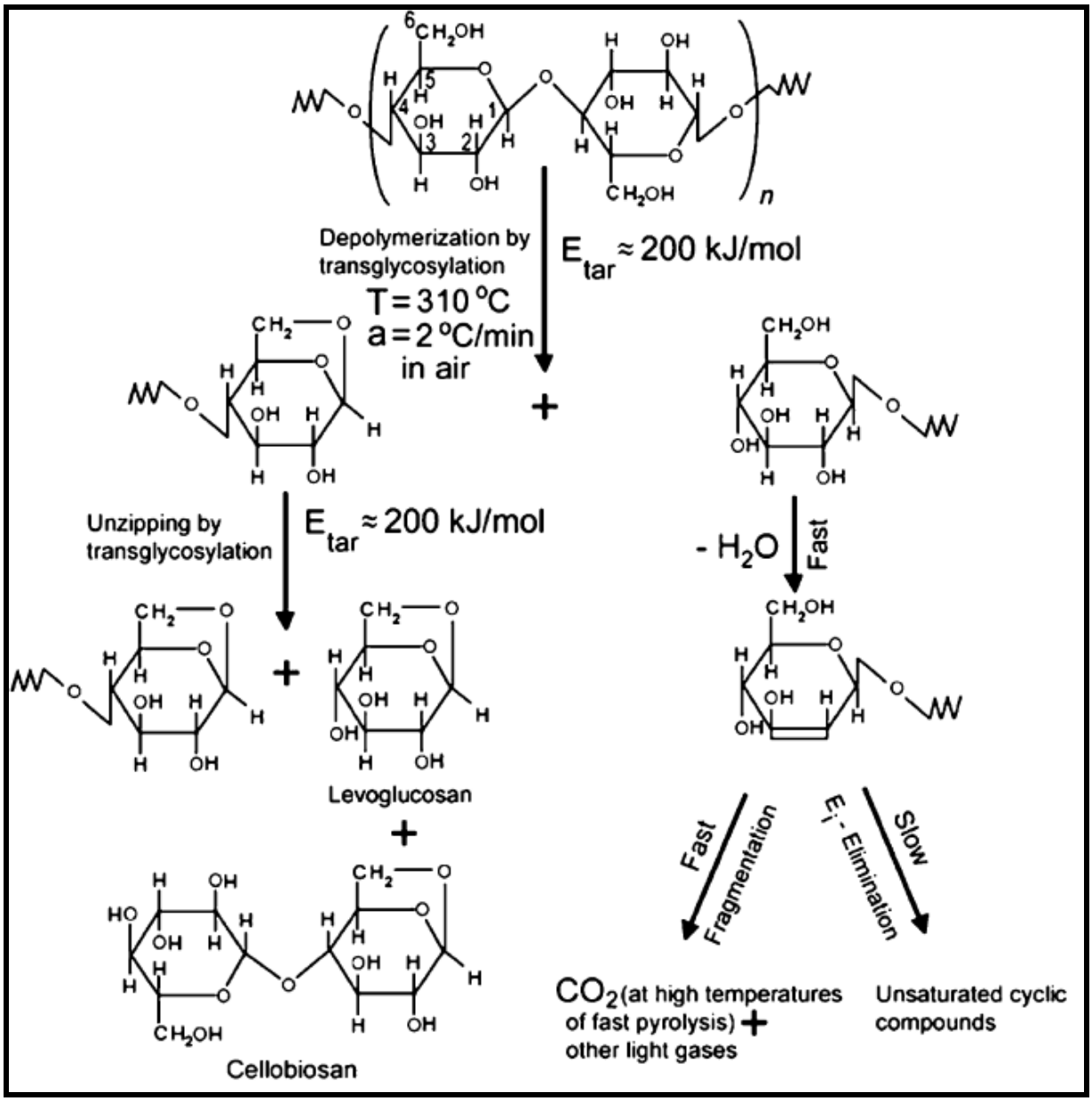


Figure II.2 : Mécanisme chimique précisant la domination de la transglycosylation sur l'étape principale de la pyrolyse de la cellulose [30]

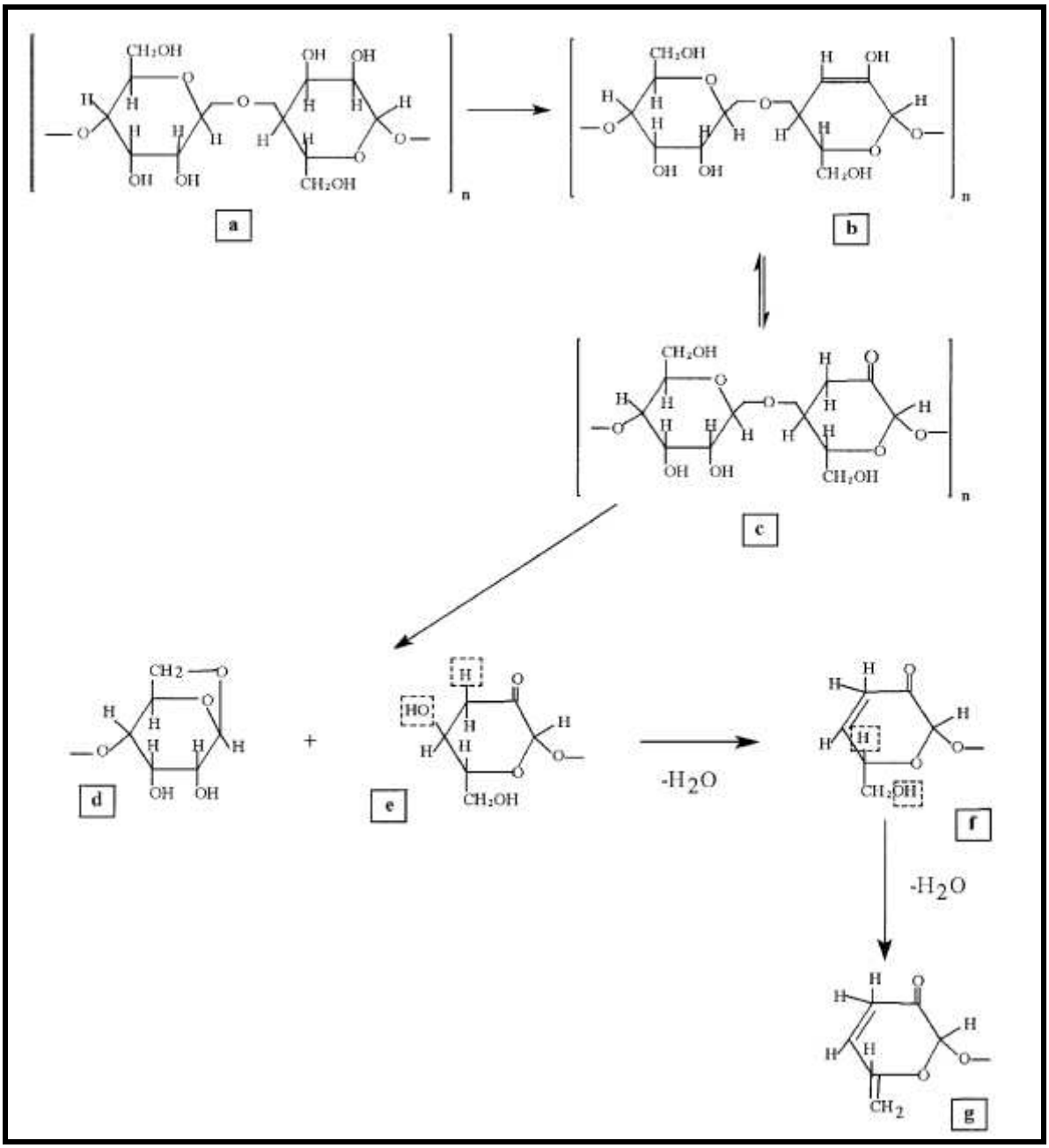


Figure II.3 : Déshydratation intramoléculaire de la cellulose [41]. L'unité structurale répétée de la cellulose (a) subit l'élimination intramoléculaire de l'eau à partir de C2 et C3 pour conduire à l'équilibre énolique (b) cétonique (c) de la cellulose déshydratée. Cette dernière peut alors subir une réaction de transglycosylation pour donner une fin de chaîne lévoglucosane (d) et une extrémité de chaîne glucosidique avec un groupe hydroxyle terminal (e). En chauffant plus, (e) subit une réaction d'élimination en C3-C4 produisant une insaturation dans l'extrémité de la chaîne glucosidique (f) plus de l'eau. Les plus hautes températures induisent davantage l'élimination de l'eau à partir des C6 pour donner à la fin un groupe vinylene (g)

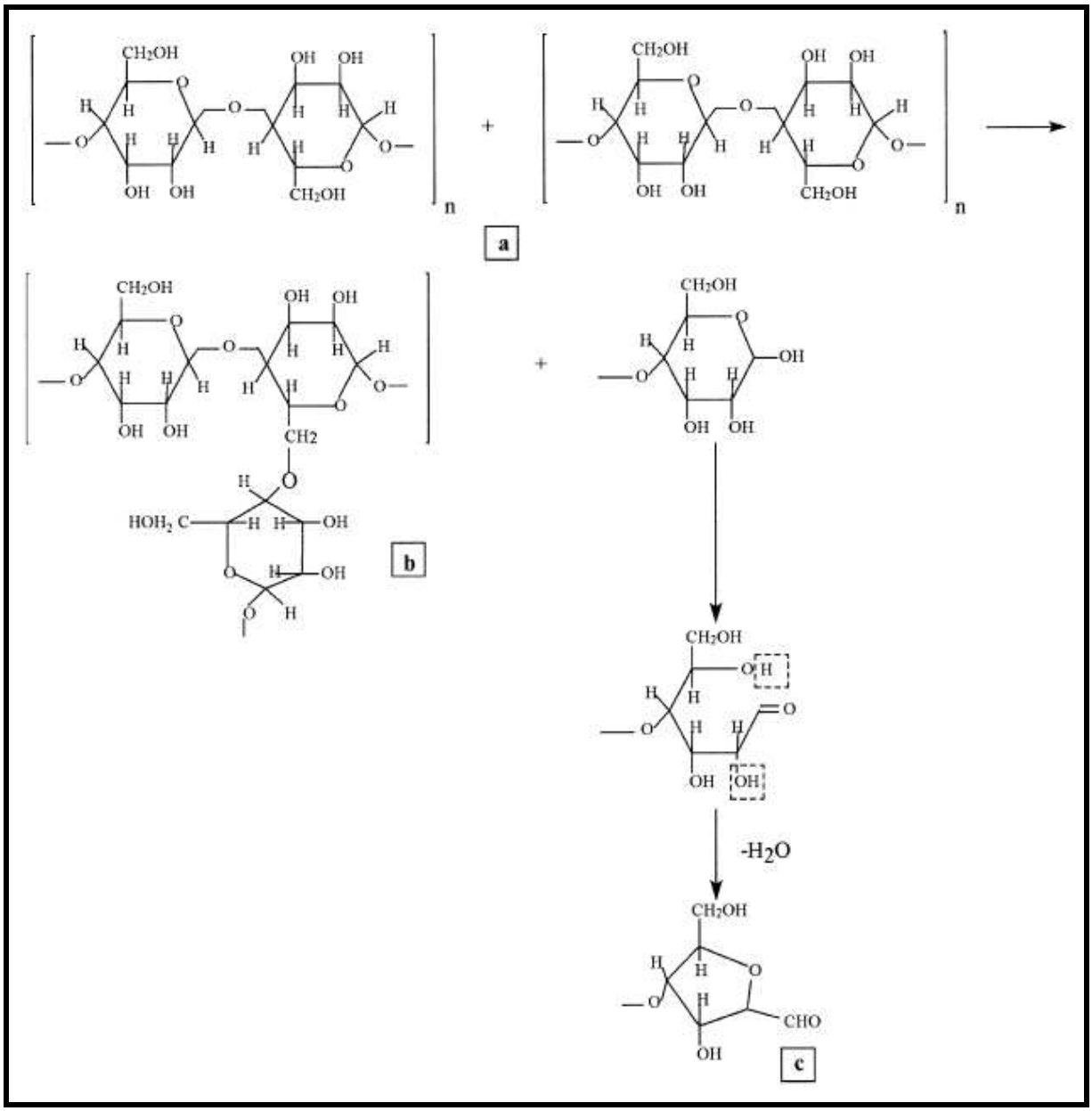


Figure II.4 : Déshydratation intermoléculaire de la cellulose [41] (adapté par Kilzer et Broido). Dans ce mécanisme, la réticulation se produit entre deux chaînes de cellulose (a) et une liaison éther est formée entre les chaînes de cellulose adjacentes (b) avec la production d'eau et la formation d'une partie furanique sur l'extrémité de la chaîne cellulosique (c)

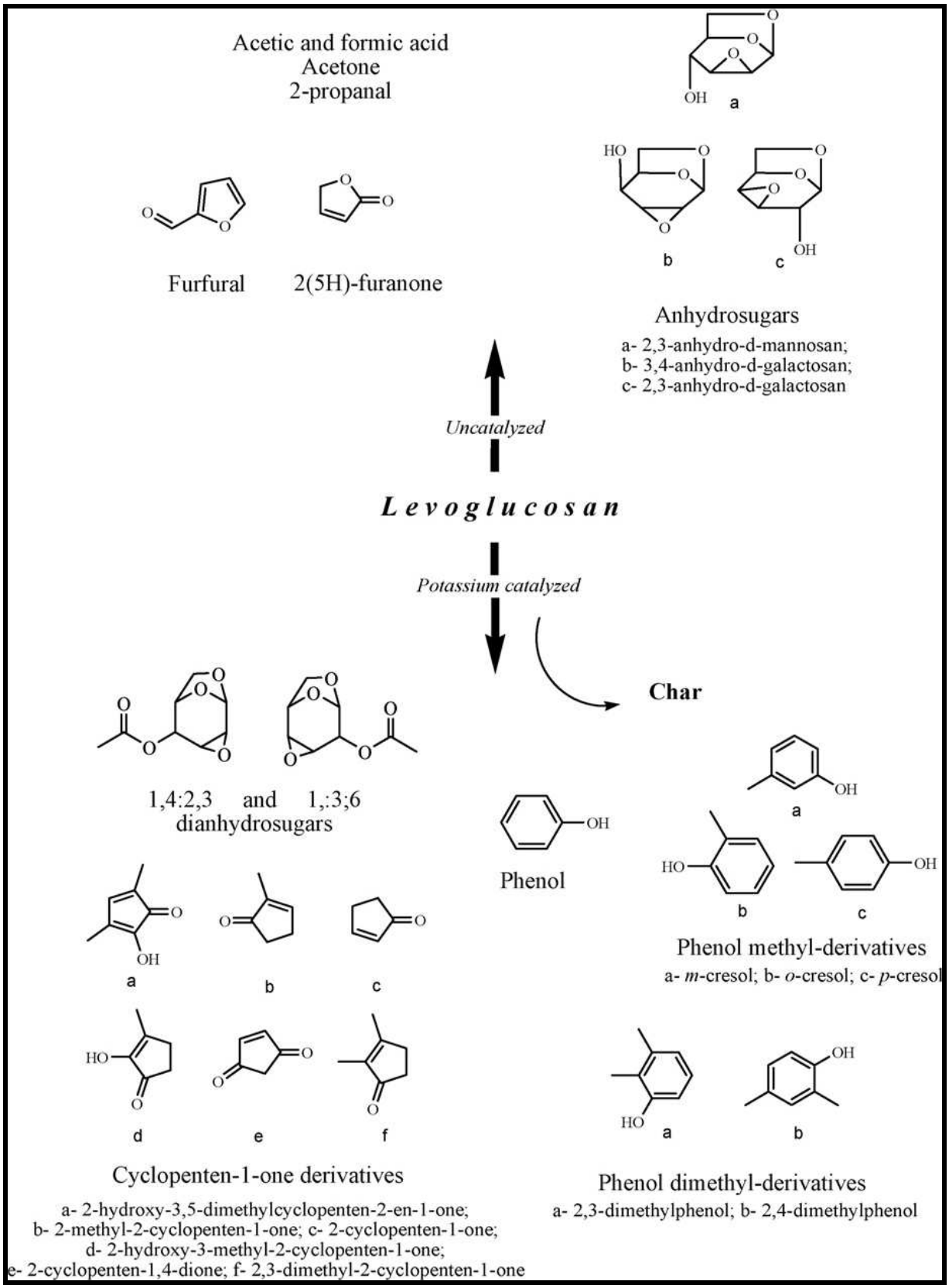


Figure II.5: Les principaux produits de la dégradation thermique du lévoglucosane (avec ou sans catalyseur) [47]

La formation de la cellulose déshydratée par élimination inter ou intra moléculaire de l'eau conduit à la formation d'un polymère réticulé (liaisons entre les chaînes) et favorise donc la formation de solides et de gaz [41].

D'autres mécanismes primaires ont été décrits par Banyasz et al. [33,48] sur la base des travaux de Piskorz et al. [49]. Il s'agit de l'ouverture des cycles durant la dépolymérisation de la cellulose en fragments à deux et quatre atomes de carbone conduisant à la formation de l'hydroxyacétaldéhyde et de manière générale d'aldols ou cétols (nom générique : β-hydroxyaldéhyde et β-hydroxycétone) puis de formaldéhyde et de CO (voir figure II.6). Ces mécanismes sont compétitifs avec celui de la dépolymérisation par transglycosylation.

Cellulose dépolymerisée → *Hydroxyacétaldehyde+Formaldéhyde+CO+…*
→ *Fraction liquide/Lévoglucosane+CO_2 +Char +…*

Figure II.6 : Mécanisme de dégradation de la cellulose selon Bradbury et al. [37] et Banyasz et al. [48]

En résumé, les mécanismes primaires de dégradation de la cellulose peuvent donc être représentés par :

- **des réactions de dépolymérisation via transglycosylation**

Ce mécanisme conduit notamment à la formation du lévoglucosane et du cellobiosane. La cellulose activée peut être considérée comme une phase liquide issue de la dépolymérisation de la cellulose par cette voie. Ce mécanisme conduit aussi à des gaz permanents et des dérivés furaniques (voir figure II.2)

- **des réactions de déshydratation inter et intra chaînes**

Ces réactions conduisent à la formation de la cellulose déshydratée par perte d'eau et produisent en partie des pontages entre chaînes. La réticulation permet la formation de solide (char), puis la production de gaz (voir figure II.3 et figure II.4).

- **des réactions d'ouverture de cycles**

Ces réactions concurrentes à la dépolymérisation par transglycosylation conduisent à la formation d'aldols et cétols comme l'hydroxyacétaldéhyde par fragmentation des cycles de la cellulose.

La question essentielle est de préciser les influences des conditions expérimentales sur ces mécanismes primaires !

Les réactions de déshydratation ont des énergies d'activation plus faibles que les réactions de rupture de liaisons C-C (comme les fragmentations de cycles) ; par conséquent la **déshydratation** sera favorisée pour des traitements thermiques à basses températures (< 500°C) et des vitesses de montée en température lentes (< 1 °C/min). Ceci a fait l'objet d'un consensus [30]. Il faut rappeler que la production traditionnelle de charbon de bois suit ces conditions et les données expérimentales sont anciennement connues. Néanmoins, retenons un point important : favoriser les réactions de déshydratation (par des conditions expérimentales adaptées ou par catalyse) conduit à des polymères réticulés et donc augmente la production du solide et de gaz permanents à travers les réactions secondaires de fragmentation, craquage et aromatisation du solide. Il a été démontré que des vitesses de montée en température rapide (> à quelques dizaines de °C/min) peuvent minimiser la déshydratation. Récemment Mamleev et al. [30] ont proposé une synthèse concernant la dégradation thermique de la cellulose utilisant les résultats de Bradbury et al [37], Banyasz et al. [33,48], Shafizadeh et al. [44,43], Antal et al. [29,50] et Broido et al. [51,52]. D'après Mamleev et al., il semblerait que dans des conditions de pyrolyse rapide (vitesse de chauffe rapide > à quelques dizaines de °C/min) la réaction de **dépolymérisation par transglycosylation** soit prédominante. Ceci explique la possibilité de produire environ 60% (en masse) de lévoglucosane à partir de la cellulose. Les auteurs ont calculé une température maximisant la production de lévoglucosane en conditions isothermes (60% entre 310°C et 340°C) et une vitesse de montée en température proche de 80°C/min conduisant dans des conditions dynamiques à un rendement de lévoglucosane proche de 60%. Cependant le mécanisme majoritaire par transglycosylation est en compétition, conformément aux modèles de Banyasz et al. [33,48] et Piskorz et al. [49], avec **la fragmentation des cycles** produisant des aldols ou cétols.

II.2 MECANISMES DE DEGRADATION THERMIQUE DES HEMICELLULOSES

Les transformations chimiques concernant les hémicelluloses durant la pyrolyse n'ont guère été abordées. De tous les polymères du bois, ces molécules sont les plus instables thermiquement [53]. Les xylanes semblent les plus réactifs et seraient très sensibles aux réactions de dégradation et de déshydratation entre 200 et 260°C [54]. Ils sont la principale source de produits volatils (essentiellement les furfurals et l'acétaldéhyde) et jouent un rôle important dans les réactions d'initiation et de propagation des réactions de pyrolyse. De faibles différences dans la composition chimique influenceraient de façon significative la décomposition thermique des saccharides. Ainsi le glucose et le mannose, molécules qui diffèrent seulement par la configuration stérique du groupe hydroxyle sur le deuxième

carbone, ont des voies de dégradation différentes [55]. Plus la structure moléculaire est complexe, plus la température de dégradation sera élevée [56]. La formation d'acide acétique à partir de la scission des groupements O-acétyle et la formation d'acide formique à partir de l'acide glucuronique en présence d'eau auraient un effet notable sur l'intensité de la dégradation du bois [57,58] et catalyserait la scission des carbohydrates et des lignines [59]. Les différents types d'hémicelluloses n'ayant pas le même comportement vis à vis de la température, le couplage de différentes techniques analytiques (thermogravimétrie couplée à la spectrométrie de masse, spectrométrie infrarouge, dosages chimiques et diffraction des rayons X) permet d'expliquer une partie des réactions observées [60]. Ces résultats semblent en accord avec la littérature pour un intervalle de températures 250-305°C [1]-(voir tableau II.1).

Hémicelluloses	Modifications observées
Riches :	
- en acide uronique	- Fort dégagement de CO_2
- en 4-O-Méthyle (peuplier)	- Fort dégagement de méthanol
- en groupements acétyles (peuplier)	- Fort dégagement d'acide acétique
- en groupement esters	- Fort dégagement d'acide acétique
- en arabinose (peuplier - résineux)	- Fort dégagement d'eau
- en galactane (résineux)	- Dégradation rapide en deux étapes
- en mannanes (résineux)	- Décomposition rapide dès les basses températures qui se prolonge lentement à haute température, leur participation au complexe ligno-carboydrate les rend plus résistants
- en xylane (feuillus)	- Vitesse de décomposition lente avec disparition totale avant les mannanes - Temps de séjour important

Tableau II.1: Origine des principales modifications chimiques des hémicelluloses au cours du traitement thermique [60]

Différents mécanismes de dégradation des hémicelluloses ont été avancés dont celui de Fengel et Grosser [61], présenté dans la figure II.7. Ces auteurs montrent qu'entre 230°C et 245°C, les réactions mises en jeu seraient à l'origine de la dégradation de l'acide 4-O-méthyle-glucuronique responsable de la formation de l'acide formique, suivie par la décomposition du

xylane et la production de furfural entre 245°C et 270°C. Au-delà de ces domaines de températures, il y a production de plus petites molécules (composés volatils).

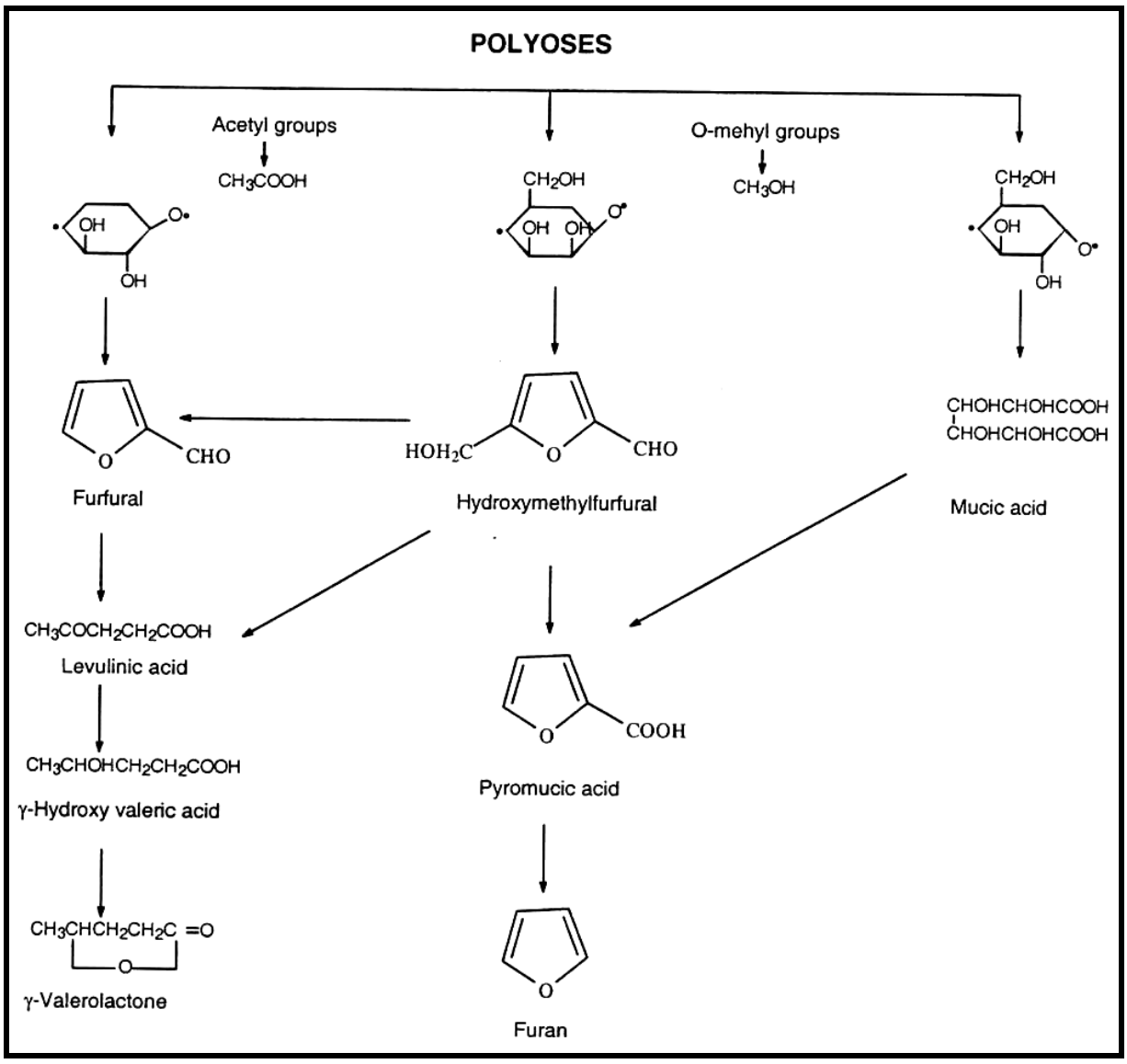


Figure II.7 : Mécanisme de dégradation des hémicelluloses proposé par Fengel et al. [61]

II.3 MECANISMES DE DEGRADATION THERMIQUE DE LA LIGNINE

L'étude de la structure des lignines reste difficile car les relations entre ce polymère et les autres constituants de la paroi cellulaire sont mal connues. Elles ne peuvent être dissociées des autres constituants des parois végétales qu'après des traitements physiques ou chimiques énergiques qui altèrent en partie leur intégrité structurale. Le type de liaison intermonomérique le plus fréquemment rencontré dans les lignines, est la liaison labile -O-4 alkyl aryl éther (figure II.8). D'autres types d'unions intermonomériques font intervenir des

liaisons carbone-carbone par exemple. La thioacidolyse coupe de façon spécifique les liaisons -O-4 et permet de caractériser la composition monomérique des lignines.

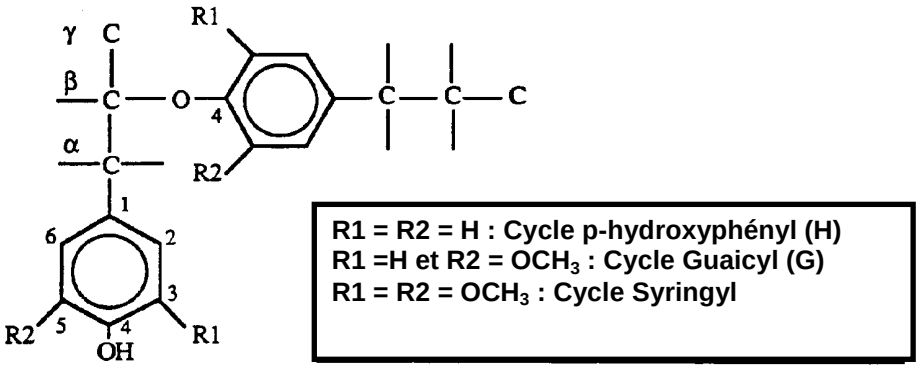


Figure II.8 : Structure et nomenclature (H,G et S) des unités phénylpropane des monomères constitutifs des lignines-Structure de la liaison -O-4 alkyl aryl éther la plus fréquente

Comparativement à la cellulose, la pyrolyse de la lignine est relativement peu explorée et peu comprise [22,62-67]. Des trois principaux constituants du bois, la lignine est celle qui commence à se décomposer en premier vers 110-200°C. Il semblerait qu'à ces températures, seules des réactions de condensation sont présentes et non pas une dégradation réelle qui n'interviendrait qu'au-delà de 400°C [60,62]. Des travaux ont montré une forte interaction entre les différents groupes fonctionnels et le comportement thermique des lignines [68]. Ainsi on pourra noter qu'à basse température (<250°C), les groupements -OH catalysent la rupture des fonctions acides entraînant la formation de l'eau et du CO_2. Plus récemment, des études ont montré que le traitement thermique favoriserait la formation des radicaux phénoxyles par arrachement d'hydrogène sur les fonctions phénoliques des constituants du bois. Ces résultats mettraient en évidence la participation des lignines et des substances extractibles dans le processus de dégradation thermique du bois. De par leur capacité antioxydante liée à leur caractère aromatique, les lignines peuvent désactiver, par des réactions de transfert radicalaire, les radicaux peu stables formés lors de la dégradation des hémicelluloses en formant des radicaux phénoxyles stables détectables par RPE (Résonance Paramagnétique Electronique). Des analyses en RMN (Résonance Magnétique Nucléaire) ont montré que la modification des lignines était liée à des réactions de thermoréticulation évoquées dans la littérature [69] (voir figure II.9).

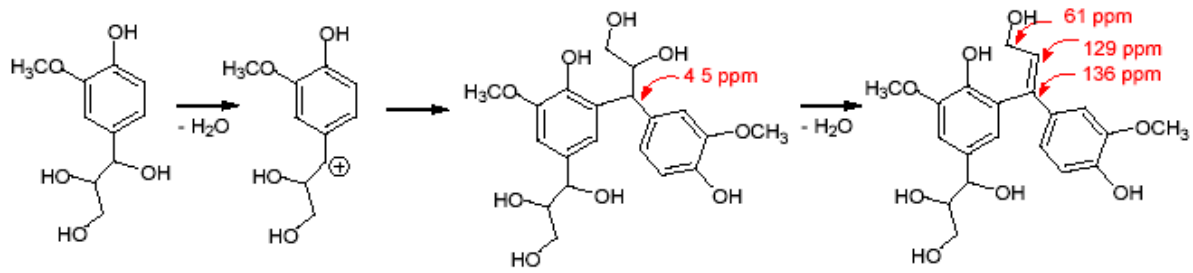


Figure II.9 : Exemple de réactions de réticulations possibles sur un modèle de lignine

Baumberger et *al.* [70] ont montré qu'une redistribution des liaisons intramoléculaires, essentiellement basée sur une augmentation de la fréquence des liaisons carbone-carbone résistantes et une diminution des liaisons éthers cibles des attaques physicochimiques ou biologiques, conduirait à un réseau de lignines plus résistantes, véritable barrière physique vis à vis de l'eau et des enzymes fongiques [59]. Les propriétés des lignines, et en particulier la température de transition vitreuse, seraient proportionnellement liées à leur degré de condensation, les phases de transition fluctuants entre 170 et 190°C. La figure II.10 représente les différentes voies impliquées dans la pyrolyse de la lignine [71]. Deux mécanismes, rupture homolytique radicalaire des liaisons α-et β-alkyl-aryl éther et recombinaison intramoléculaire auraient lieu simultanément.

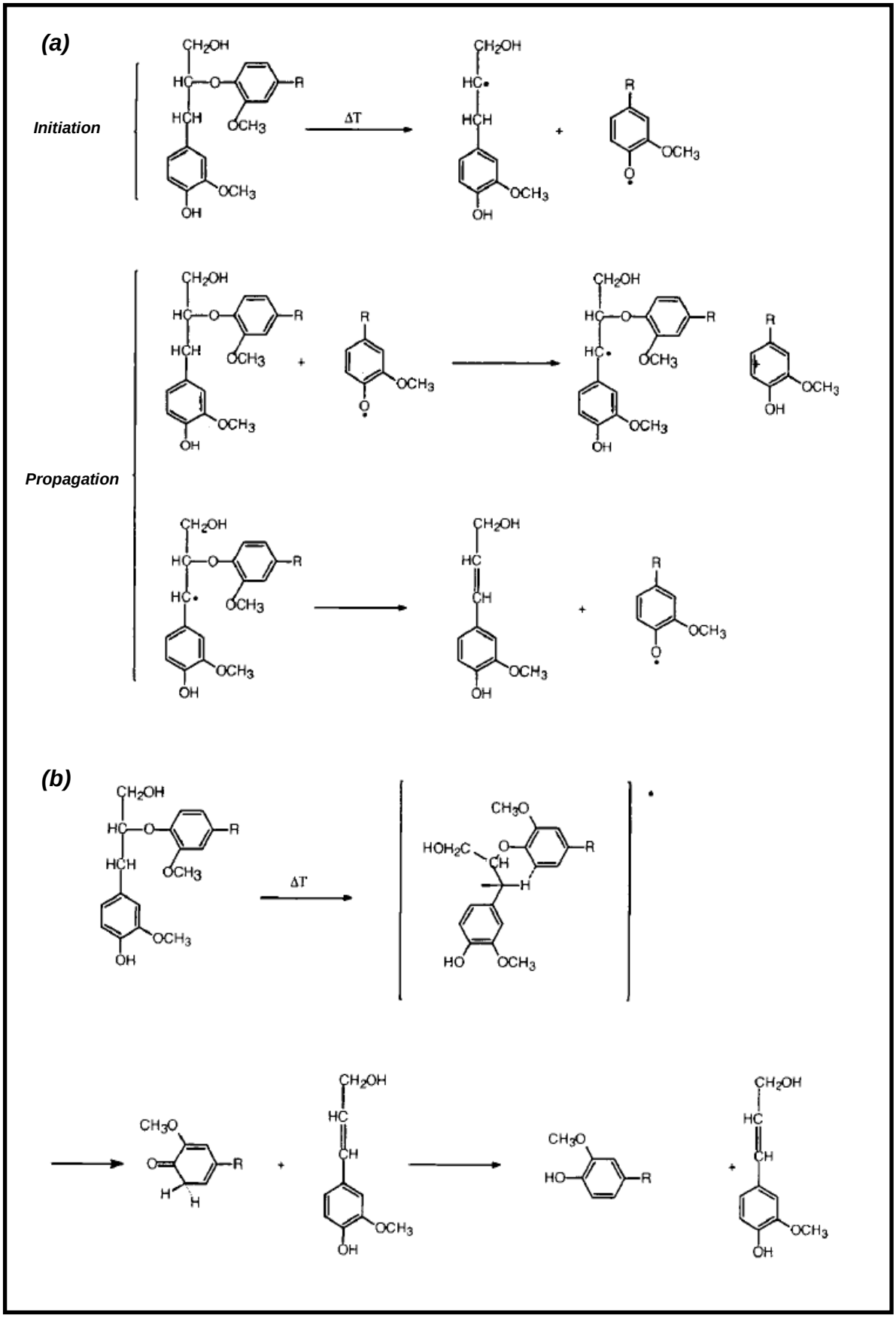


Figure II.10 : Mécanisme de décomposition de la lignine : (a) rupture radicalaire, (b) recombinaison intramoléculaire [71]

II.4 MECANISMES MIS EN JEUX LORS DE LA PYROLYSE DU BOIS

Plusieurs études [24-27] suggèrent que la décomposition primaire du bois peut simplement être modélisée comme étant la somme des décompositions de ses trois principaux constituants et considèrent ainsi la contribution relative de ces derniers dans la composition chimique. De ce fait, pour des vitesses de chauffe suffisamment lentes (inférieures à 10°C/min) et des températures plutôt modérées (>500°C), plusieurs zones pouvant être associées à la dégradation des principaux constituants (cellulose, lignine, hémicellulose), apparaissent dans les courbes de perte de masse. En effet, les hémicelluloses se dégradent entre 225-325°C, la cellulose entre 325-375°C, tandis que la lignine se décompose graduellement sur un domaine de température variant entre 250-500°C [72]. Etant donné que l'intervalle de température de dégradation des constituants est relativement étroit, l'augmentation de la vitesse de chauffe entraîne que les différents maximums dans la courbe dérivée tendent à fusionner et les températures des processus caractéristiques tendent à devenir progressivement plus élevées. De plus, si les températures sont suffisamment hautes, des vitesses de dégradation significatives sont alors simultanément atteintes par tous les constituants.

En raison de l'impossibilité d'éviter le chevauchement entre les différents constituants dans les courbes de perte de masses, le terme « pseudo-composant » devient plus approprié. En d'autres termes, bien qu'un constituant puisse être identifié respectivement en tant qu'hémicellulose, cellulose et lignine pour chaque zone, la participation simultanée des autres constituants ne peut pas être évitée. Ceci dépend des caractéristiques de la biomasse et des conditions de pyrolyse. D'autre part, les résultats obtenus à partir de l'analyse des constituants seuls ne peuvent pas être directement appliqués à la biomasse en raison : des altérations chimiques et physiques subies lors du procédé de séparation, de l'impossibilité de reproduire les interactions entre les constituants et de la présence des minéraux [27,36]. La teneur en cendres, particulièrement le potassium, le sodium et le calcium, joue un rôle de catalyseur dans le processus de décomposition et favorise la formation du résidu solide [73,74].Comme le chlore et le potassium présents dans la biomasse sont solubles dans l'eau, ces minéraux peuvent en grande partie être éliminés par lixiviation, diminuant de ce fait leur impact sur les dispositifs de conversion à hautes températures [75,76]. En réalité, le lavage à l'eau ou à l'acide présente également des modifications significatives dans les caractéristiques de décomposition de la biomasse [73,77-81]. Ce procédé est néanmoins particulièrement efficace pour séparer et affiner les pics des courbes dérivées.

Selon Kifani-Sahban et al. [82], l'évolution typique de la masse d'un échantillon de biomasse lors d'une pyrolyse lente (sous atmosphère inerte) réalisée en thermogravimétrie permet de visualiser et de découpler différents phénomènes (figure II.11). Plusieurs phases ont été distinguées en fonction du niveau de température dans le réacteur :

- T<200°C : phase de séchage, au cours de laquelle l'humidité résiduelle est évacuée;
- 350<T<400°C : dégradation des hémicelluloses (composés les plus instables thermiquement) ; le changement de pente de la courbe traduit un changement de cinétique chimique ;
- 400<T<450°C : dégradation des celluloses ;
- T>450°C : dégradation de la lignine ; sa cinétique de dégradation est plus lente que celle des autres composés mais s'effectue sur un large domaine de température qui n'est pas aisément détectable par ATG.
- T≈600°C : fin de la dégradation.

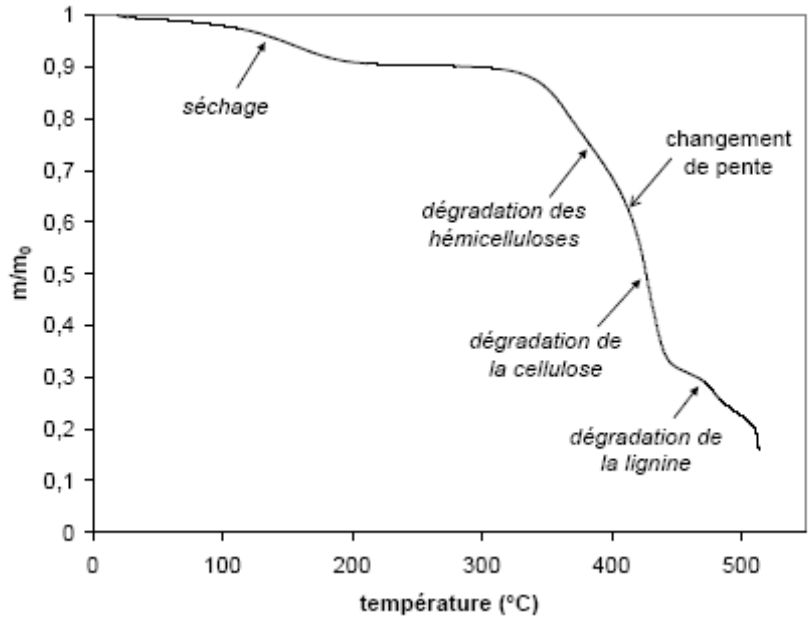


Figure II.11 : Evolution de la masse normalisée d'un échantillon d'Eucalyptus en fonction de la température pendant sa pyrolyse à pression atmosphérique avec une vitesse de chauffe de 5°C/min [83]

Dans certains cas l'additivité des comportements thermiques est observée, dans d'autres non et plusieurs modèles mathématiques sont alors proposés (voir la discussion très complète de C. Di Blasi [22]).

Dans notre travail, la question qui se pose est: *Existe-il des interactions chimiques et physiques durant les mécanismes primaires de dégradation des constituants de la biomasse ?*

Il semblerait d'après Hosoya et al. [84] que les interactions entre la cellulose et l'hémicellulose soient limitées durant la pyrolyse. Les auteurs expliquent cela assez simplement par le fait que l'hémicellulose se dégrade avant la cellulose. Les interactions lignine-cellulose sont beaucoup plus fortes. Il a été signalé que la lignine jouait un rôle de stabilisant. Deux mécanismes sont notamment présentés par les auteurs : le premier est l'inhibition par la lignine de la formation de solide à partir de la cellulose déshydratée. Le rôle de la lignine serait alors la solvatation des chaînes de cellulose et donc la limitation de la déshydratation inter chaînes au bénéfice de la déshydratation dans les chaînes. Et le second provoquerait une modification de la composition des volatils issus de la dégradation de la lignine par la cellulose.

En résumé, il semble établi que des interactions significatives se produisent dans la pyrolyse de la biomasse entre la cellulose et la lignine. Ces interactions peuvent modifier les mécanismes primaires de dégradation thermique comme la structure de l'«anhydrocellulose» ou encore la composition des volatils issus de la dégradation de la lignine.

III- INFLUENCE DES MINERAUX SUR LES MECANISMES PRIMAIRES DE DEGRADATION THERMIQUE

L'influence des catalyseurs sur le comportement thermique de la biomasse a été largement démontrée, et de nombreuses revues existent dans le domaine [47,71,85-89]. La détermination des effets catalytiques (ou non) des minéraux ajoutés dans la biomasse est expérimentalement complexe. La biomasse naturelle contient, selon son origine, des concentrations non négligeables de minéraux et l'élimination de ces composés par lavage conduit à une modification des propriétés chimiques et physiques du matériau de départ. La méthode d'addition des minéraux (mélange mécanique, imprégnation, greffage chimique …) peut aussi modifier sensiblement la biomasse et l'influence du minéral dépend du mode d'addition. Nous allons tout de même tenter de faire une synthèse des résultats obtenus sur des biomasses différentes pour des concentrations en minéraux variant de 0.1% à 10% (en masse) ajoutés par des méthodes différentes et pour des conditions expérimentales (températures, vitesses de montée en température, taille de l'échantillon, montage…) très variées.

III.1 ACTION DES SELS ALCALINS ET ALCALINO-TERREUX

Les métaux alcalins tels que le potassium et le sodium sont parmi les minéraux les plus abondants trouvés dans les biomasses et sont les plus souvent retrouvés dans la littérature

[73,86,90-96]. Les sels de calcium et de magnésium sont ceux qui représentent généralement les alcalino-terreux [7,97-100]. Selon Shimada et al. [101], l'influence de ces minéraux, sur les mécanismes de dégradation thermique de la cellulose, peut être résumée par :

Influence sur…	*Alcalin*	Alcalino-terreux
L'abaissement de la température de dégradation	faible	forte
La quantité de minéral	faible	forte
La composition des volatils	forte	forte

Tableau II.2 : Tableau récapitulatif de l'influence des sels alcalins et alcalino-terreux sur la dégradation de la cellulose [101]

Plusieurs remarques peuvent être formulées :

- le sujet fait encore l'objet d'intenses discussions, car les résultats présentés sont souvent contradictoires. Les observations faites au début de ce paragraphe sur la difficulté de démontrer clairement un effet catalytique peuvent sans doute expliquer ce point. De plus, ainsi que signalé dans le tableau II.2, la concentration en minéraux peut jouer un rôle crucial [101];
- l'anion joue un rôle non négligeable et en général les chlorures ont un effet plus important que les carbonates ou les sulfates [7]. Une explication possible est la réaction, dans le domaine de dégradation thermique de la cellulose, des chlorures d'alcalino-terreux (exemple de $MgCl_2$) avec la vapeur d'eau conduisant à la formation d'HCl :

  $MgCl_2 + 2H_2O \rightarrow Mg(OH)_2 + 2HCl$ (T≈250-300°C) [101]

  La production d'HCl favorise la dégradation par catalyse acide de la biomasse ;
- la migration des sels dans la cellulose cristalline (contrairement à l'hémicellulose et la lignine) est faible. Ce qui limite leur influence à des phénomènes de surface [30,101];
- en général l'addition d'alcalin ou d'alcalino-terreux provoque une augmentation de la quantité de solide. Ceci s'explique simplement par une catalyse de la voie déshydratation préalable à la dégradation thermique entraînant une réticulation des chaînes de la cellulose ;
- La pyrolyse catalytique permet aussi la modification de la composition des volatils issus de la dégradation thermique, ainsi qu'illustré dans la figure II.12 dans le cas de sel de potassium avec la cellulose [47]. Par ailleurs, il a été observé une sensible diminution de la quantité de lévoglucosane en présence de Na^+ et K^+. Il semble

difficile cependant d'attribuer cet effet catalytique à une modification du mécanisme primaire ou à un effet catalytique dans la dégradation du lévoglucosane.

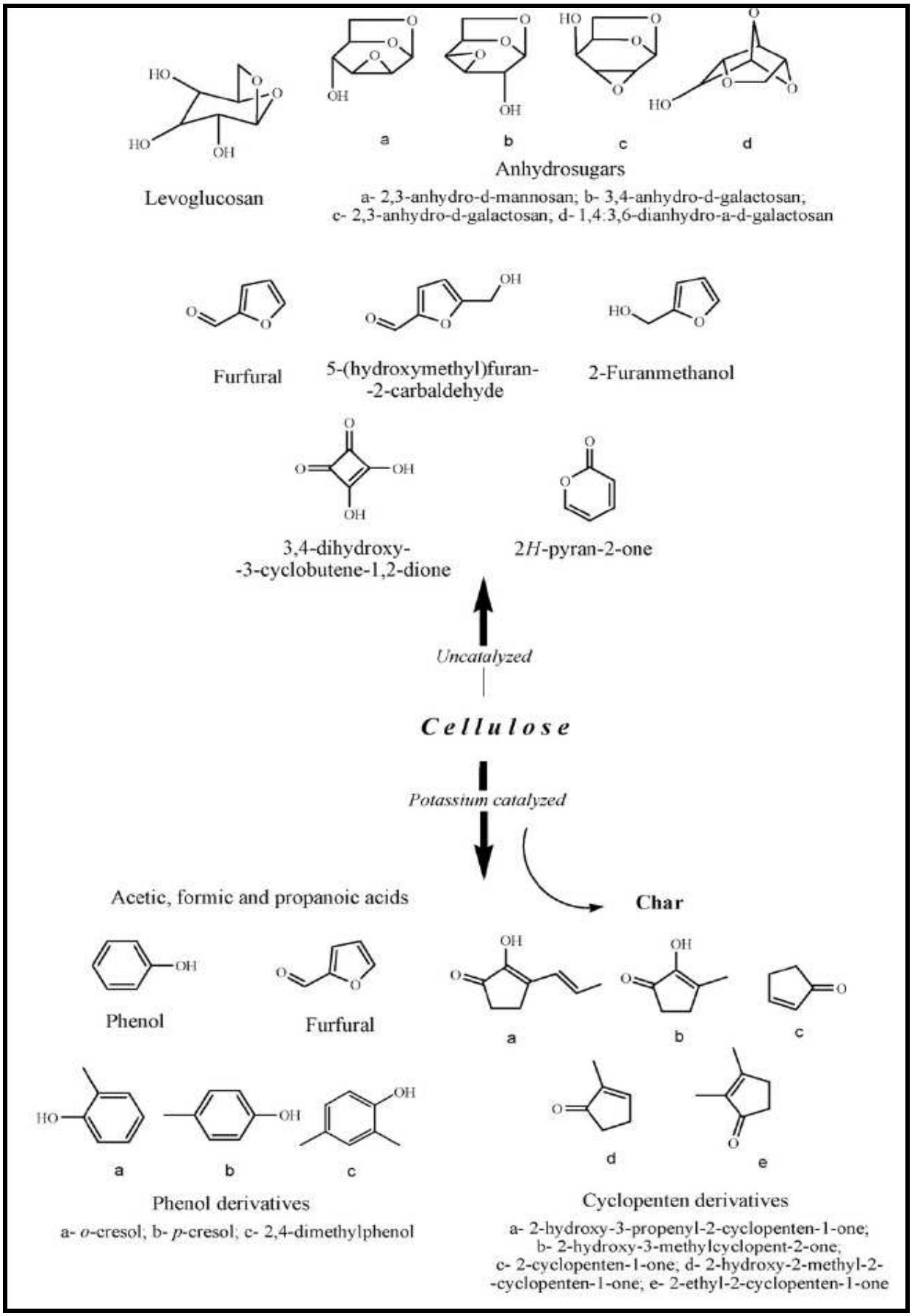


Figure II.12 : Les principaux produits issus de la dégradation thermique de la cellulose (avec ou sans catalyseur) [47]

D'autres auteurs [85] ont démontré que la présence d'une certaine concentration en K^+ ou Ca^{2+} supérieures à quelques pourcents (en masse) favoriserait les ouvertures de cycles et la formation de composés carbonyles légers. Ces auteurs attribuent la fragmentation du cycle à la complexation du cation entraînant un affaiblissement des liaisons C-O-C du cycle. Cet effet appelé « ion force » a déjà été décrit dans la pyrolyse des charbons [102].

- Récemment, les chlorures de magnésium et de calcium ont été particulièrement étudiés par Kawamoto et al. dans une série d'articles [84,101]. Les auteurs observent que ces deux sels d'alcalino-terreux ont une influence significative sur le comportement thermique de la cellulose. Il faut observer que les concentrations utilisées en minéraux ont été élevées dans ces études (de 0,1 à 0,5 mol/mol de cycle de glucose). Un exemple sur l'effet catalytique des cations alcalino-terreux sur la cellulose est illustré dans la figure II.13. Une réticulation plus importante des chaînes de la cellulose entraîne la formation de solide.

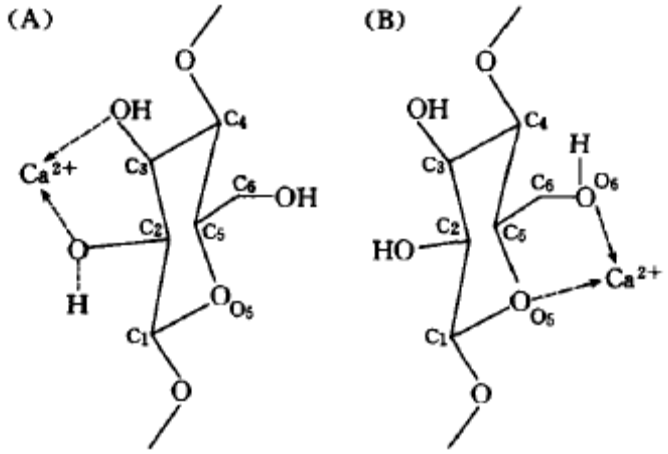


Figure II.13 : Adsorption du Ca^{2+} sur la cellulose [85]

En résumé, l'effet des sels de métaux alcalins sur la cellulose est limité. Il faut cependant noter que ces minéraux entraînent l'ouverture des cycles aux dépends de la transglycosylation. En revanche, les sels de métaux alcalino-terreux modifient sensiblement les mécanismes primaires de dégradation thermique de la cellulose. Ce sont des catalyseurs de la déshydratation de la cellulose avec augmentation de la production de solide, de l'ouverture des cycles et la formation de composés oxygénés légers.

La dégradation thermique catalytique des hémicelluloses a fait l'objet d'un nombre réduit d'études [47,103]. L'effet des sels de métaux alcalins (sodium et potassium) est l'ouverture des cycles et la formation de composes carbonylés légers (C_2 à C_4). L'effet des

sels d'alcalino-terreux est de favoriser la déshydratation et la formation de cycles furaniques. Il faut aussi noter que Nowakowski et al. [47] signalent que l'effet des sels d'alcalins est faible (observé par ATG) car l'hémicellulose contient une grande partie des minéraux naturels de la biomasse et l'ajout de quantités modérées de minéraux a finalement une influence limitée. Cette observation se rapproche aussi des résultats de Shimada et Kawamoto [101] qui indiquent que les sels de métaux alcalins ont des difficultés à pénétrer à l'intérieur de la cellulose cristallisée. Il semble donc logique de conclure que dans la biomasse naturelle l'hémicellulose concentre les minéraux et qu'un ajout supplémentaire n'aura qu'un effet limité.

L'effet des sels alcalins et alcalino-terreux sur la lignine peut être significatif [47]. En général, les sels étudiés catalysent les réactions de repolymérisation induisant ainsi une augmentation sensible du rendement en solide. Il est aussi constaté une baisse significative de la température de dégradation (de l'ordre de 70°C dans certains cas) ce qui est du à la catalyse des réactions liées à la dégradation thermique de la lignine [47]. Il est enfin noté un changement dans la distribution des volatils formés, sans qu'apparaissent des quantités significatives de nouveaux produits.

III.2 ACTION DES AUTRES SELS METALLIQUES ETUDIES

Il existe très peu d'articles consacrés aux influences des sels de nickel ou de platine sur les mécanismes primaires de dégradation de la biomasse (à notre connaissance). Seuls les travaux de Bru et al. [104] et Li et al. [105] ont été récemment consacrés à cette problématique.

Bru et al, utilisent du bois imprégné par du nitrate de nickel avec une concentration massique comprise entre 0 et 2%. En conditions isothermes (à 700°C) les auteurs observent une diminution sensible des liquides et une augmentation de la production de gaz. Les auteurs ne mettent pas en évidence d'éventuelles modifications des mécanismes primaires de dégradation, mais plutôt montrent les effets catalytiques sur les réactions secondaires d'évolution des volatils. Ceci était d'ailleurs l'un des objectifs du travail.

Li et al. ont étudié l'influence de nanoparticules de NiO dans la pyrolyse de la cellulose par thermogravimétrie. Ils montrent un abaissement modéré de la température de maximum de perte de masse (de l'ordre de la dizaine de °C) et une diminution des solides de 5 à 6% (3% en masse de NiO). Ils concluent sur la présence d'un effet catalytique des nanoparticules sans préciser les mécanismes invoqués.

L'effet des sels de platine sur les mécanismes primaires de dégradation n'est pas, à notre connaissance, décrit dans la littérature.

L'influence des sels de zinc est par contre bien connue dans la pyrolyse de la biomasse. $ZnCl_2$, un acide de Lewis, catalyse la déshydratation de la cellulose et favorise donc la formation de solide par réticulation des chaînes de cellulose. Ceci a déjà été décrit et discuté pour $MgCl_2$ [86].

$ZnCl_2$ catalyse aussi la dépolymérisation de la biomasse et favorise la formation de gaz aux dépends des volatils [106]. En résumé, $ZnCl_2$ a un effet catalytique fort sur les différents mécanismes primaires de dégradation de la biomasse : dépolymérisation ; ouverture des cycles et déshydratation.

[1]: F.C. Beall, H.W. Eickner, Thermal degradation of wood components: a review of the literature, FPL Research Paper N° 130, USDA Forest Products Laboratory, (1970)

[2]: A.F. Roberts, A review of kinetics data for the pyrolysis of wood and related substances, Combustion and Flame 14 (1970) 261-272

[3]: M.J. Antal, Biomass pyrolysis: a review of the literature, part 1: Carbohydrate pyrolysis, Advances in solar energy, K.W. Boer and J.A. Duffie, 11 (1983) 61-111

[4]: M. J. Antal, Biomass pyrolysis: a review of the literature, part 2: lignocellulose pyrolysis, Advances in solar energy, J.A. Duffie, K.W. Boer, New-York 2, Plenum, (1983) 175- 255

[5]: M. Gronli, M.J. Antal et al, Round-robin study of cellulose pyrolysis kinetics by thermogravimetry, Industrial and Engineering Chemistry Research 38(6) (1999) 2238-2244

[6]: A.A. Lappas, M.C. Samolada, D.K. Iatridis, S.S. Voutetakis, I.A. Vasalos, Biomass pyrolysis in a circulating fluid bed reactor for the production of fuels and chemicals, Fuel 81 (2002) 2087-2095

[7]: M. Müller-Hagedorn, H. Bockhorn, L. Krebs, U. Müller, A comparative kinetic study on the pyrolysis of three different wood species, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 68-69 (2003) 231-249

[8]: B.V. Babu, A.S. Chaurasia, Pyrolysis of biomass: improved models for simultaneous kinetics and transport of heat, mass and momentum, Energy Conversion and Management 45 (2004) 1297–1327

[9]: E. Cetin, B. Moghtaderi, R. Gupta, T.F. Wall, Influence of pyrolysis conditions on the structure and gasification reactivity of biomass chars, Fuel 83 (2004) 2139–2150

[10]: S. Seidelt, M. Müller-Hagedorn, H. Bockhorn, Description of tire pyrolysis by thermal degradation behaviour of main components, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 75 (2006) 11-18

[11]: A.K. Sadhukhan, P. Gupta, T. Goyal, R.K. Saha, Modelling of pyrolysis of coal-biomass blends using thermogravimetric analysis, Bioresource Technology 99 (2008) 8022-8026

[12]: C. Di Blasi, Modeling and simulation of combustion processes of charring and non-charring solid fuels, Progress in Energy and Combustion Science 19(1993)71–104

[13]: A.V. Bridgwater, Principles and practice of biomass fast pyrolysis processes for liquids, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 51 (1999) 3-22

[14]: D.S. Scott, P. Majerski, J. Piskorz, D. Radlein, A second look at fast pyrolysis of biomass-the RTI process, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 51 (1999) 23-37

[15]: A.V. Bridgwater, D. Meier, D. Radlein, An overview of fast pyrolysis of biomass, Org. Geochem. 30 (1999) 1479–1493

[16]: A.V. Bridgwater, G.V.C. Peacocke, Fast pyrolysis processes for biomass, Renew. Sustain. Energy Rev. 4 (2000) 1-73

[17]: A.V. Bridgwater, Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass, Chem. Eng. J. 91 (2003) 87-102

[18]: M.J. Antal, M.G. Gronli, The art, science and technology of charcoal production, Ind. Eng. Chem. Res. 42 (2003) 1619-1640

[19]: M.J. Antal, W.S.L. Mok, G; Varhegyi, T. Szekely, Review of methods for improving the yields of charcoal from biomass, Energy Fuels 4 (1990) 221-225

[20]: M.J. Antal, K. Mochidzuki, L.S. Paredes, Flash carbonization of biomass, Ind. Eng. Chem. Res. 42 (2003) 3690-3699

[21]: S. Czernik, A.V. Bridgwater, Overview of application of biomass fast pyrolysis oil, Energy Fuels 18 (2004) 590-598

[22]: M.V. Ramiah, Thermogravimetric and differential thermal analysis of cellulose, hemicellulose, and lignin, Journal of Applied Polymer Science 14(5) (1970) 1323-1337

[23]: C. Di Blasi, Modeling chemical and physical processes of wood and biomass pyrolysis, Progress in Energy and Combustion Science 34 (2008) 47-90

[24]: S.M Ward, J. Braslaw, Experimental weight loss kinetics of wood pyrolysis under vacuum, Combust Flame 61 (1985) 261-269

[25]: C.A. Koufopanos, G. Maschio, A. Lucchesi, Kinetic modeling of the pyrolysis of biomass and biomass components, Canadian Journal of Chemical Engineering 67 (1989) 75-84

[26]: P.T. Williams, S. Besler, The pyrolysis of rice husks in a thermogravimetric analyzer and static batch reactor, Fuel 72 (1993) 151-159

[27]: J.A. Caballero, R. Font, A. Marcilla, Comparative study of the pyrolysis of almond shells and their fractions, holocellulose and lignin. Product yields and kinetics, Thermochimica Acta 276 (1996) 57-77

[28]: A.N. Shebani, A.J. van Reenen, M. Meincken, The effect of wood extractives on the thermal stability of different wood species, Thermochimica Acta 471(2008) 43-50

[29]: M.J. Antal, G. Varhegyi et al., Cellulose pyrolysis kinetics: revisited, Industrial and Engineering Chemistry Research 37(2) (1998) 1267-1275

[30]: V. Mamleev, S. Bourbigot, J. Yvon, Kinetic analysis of the thermal decomposition of cellulose: The main step of mass loss, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 80 (2007) 151-165

[31] V. Mamleev, S. Bourbigot, J. Yvon, Kinetic analysis of the thermal decomposition of cellulose: The change of the rate limitation, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 80 (2007) 141-150

[32]: F. Shafizadeh, A.G.W. Bradbury, Thermal degradation of cellulose in Air and Nitrogen at low temperature, Journal of Applied Polymer Science 23 (1979) 1431-1441

[33]: J.L. Banyasz, S. Li, J.L. Lyons-Hart, K.H. Shafer, Gas evolution and the mechanism of cellulose pyrolysis, Fuel 80 (2001) 1757-1763

[34]: T.E. McGrath, W.G. Chan, M.R. Hajaligol, Low temperature mechanism for the formation of polycyclic aromatic hydrocarbons from the pyrolysis of cellulose, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 66 (2003) 51-70

[35]: I. Milosavljevic, E. Suuberg, Cellulose thermal decomposition kinetics: global mass loss kinetics, Industrial & Engineering Chemical Research 34 (1995)1081-1091

[36]: M.J. Antal, G. Varhegyi, Cellulose pyrolysis kinetics: the current state of knowledge, Industrial and Engineering Chemistry Research 34 (1995) 703-717

[37]: A. G. W. Bradbury, Y.Sakai, F. Shafizadeh, A kinetic model for pyrolysis of cellulose, Journal of Applied Polymer Science 23 (1979) 3271-3280

[38]: G.E. Jakab, M.J. Antal, Is the Broido-Shafizadeh model for cellulose pyrolysis true?, Energy & Fuels, 8 (1994) 1345-1352

[39]: C. Branca, A. Albano, C. Di Blasi, Critical evaluation of global mechanisms of wood devolatilization, Thermochimica Acta, 429 (2005) 133-141

[40]: O. Boutin, M. Ferrer, J. Lédé, Radiant flash pyrolysis of cellulose-Evidence for the formation of short life time intermediate liquid species, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 47 (1998) 13-31

[41]: J. Scheirs, G. Camino, W. Tumiatti, Overview of water evolution during the thermal degradation of cellulose, European Polymer Journal 37 (2001) 933-942

[42]: F. Shafizadeh, Introduction to pyrolysis of biomass, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 3 (1982) 283–305

[43]: F. Shafizadeh, R.H. Furneaux, T.G. Cochran, J.P. Scholl, Y. Sakai, Production of levoglucosan and glucose from pyrolysis of cellulose materials, Journal of Applied Polymer Science 23 (1979) 3525–3539

[44]: D. Radlein, A. Grinshpun, J. Piskorz, D.S. Scott, On the presence of anhydro-oligosaccharides in the syrups from the fast pyrolysis of cellulose, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 12 (1987) 39–49

[45]: P. Arisz, J.A. Lomax, J.J. Boon, High-performance liquid chromatography/chemical ionization mass spectrometric analysis of pyrolysates of amylase and cellulose, Analytical Chemistry 62 (1990) 1519–1522

[46]: F.J. Kilzer, A. Broido, The nature of cellulose pyrolysis, Pyrodynamics 2 (1965) 151-163

[47]: D.J. Nowakowski, J.M. Jones, Uncatalysed and potassium-catalysed pyrolysis of the cell-wall constituents of biomass and their model compounds, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, In Press (2008)

[48]: J.L. Banyasz, S. Li, J.L. Lyons-Hart, K.H. Shafer, Cellulose pyrolysis: the kinetics of hydroxyacetaldehyde evolution, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 57 (2001) 223-248

[49]: J. Piskorz, D. Radlein, D.S. Scott, S. Czernik, Liquid products from the fast pyrolysis of wood and cellulose. In: A.V. Bridgwater, J.L. Kuester, editors, Research in thermochemical biomass conversion, London, New York: Elsevier Applied Science (1988) 557-571

[50]: M.J. Antal Jr., G. Várhegyi, E. Jakab, Cellulose pyrolysis kinetics: Revisited, Industrial and Engineering Chemistry Research 37 (1998) 1267-1275

[51]: A. Broido, M.A. Nelson, Char yield on pyrolysis of cellulose, Combustion & Flame 24 (1975) 263–268

[52]: A. Broido, in: F. Shafizadeh, K.V. Sarkanen, D.A. Tillman (Eds.), Thermal Uses and Properties of Carbohydrates and Lignins, Academic Press, New York (1976) 19-35

[53]: R.D. Bleam, J.M. Harkin, Wood Science 8(2) (1975) 122

[54]: R. Kotilanen, Chemical changes in wood during heating at 150-260°C, Department of Chemistry, Finland, University of Jyväskylä, 51 (2000)

[55]: A.E. Pavlath, K.S. Gregorski, Thermoanalytical studies of carbohydrate pyrolysis-Fundementals of thermochemical Biomass Conversion, R.P. Overend, T.A. Milne and L.K. Mudge. London, Elsevier Applied Science (1985)

[56]: P.T. Williams, S. Besler, Thermogravimetric analysis of the component of Biomass-Advances in thermochimical biomass conversion, A.V. Bridgewater. London, Blackie Academic & Professional (1994)

[57]: J. Bourgois, R. Guyonnet, Characterization and Analysis of Torrefied Wood, Wood Science & Technology 22 (1988) 143-155

[58]: J. Bourgois, M.C. Bartholin, et al., Thermal treatment of wood: analysis of the obtained product, Wood Science and Technology 23(4) (1989) 303-310

[59]: B. Tjeerdsma, M. Boonstra et al., Characterisation of thermally modified wood: molecular reasons for wood performence improvement, Holz als Roh-und Werkstoff 56 (1998) 149-153

[60]: F. Avat, Contribution à l'étude des traitements thermiques du bois (20-300°C): transformations chimiques et caractérisations physico-chimiques, Saint-Etienne, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne (1993) 237

[61]: D. Fengel, G. Wegner, Wood - Chemistry, Ultrastructure, Reactions, Berlin, Germany, Walter de Gruyter (1989)

[62]: D.J. Gardner, T.P. Schulz et al., The pyrolytic behavior of selected lignin preparations, Journal of wood Chemistry and Technology 5(1) (1985) 85-110

[63]: E. Jakab, O. Faix, et al., Thermogravimetry/mass spectrometry study of 6 lignins within the scope of an international round robin test, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 35 (1995) 167-179

[64]: F. Kacik, D. Kacikova et al., Changes of maple wood lignin (Acer pseudoplatanus L.) due to hydrothermal treatment." Drevarsky Vyskum/Wood Research 44(1) (1999) 31-40

[65]: B. Pollet, I. Mila et al., Pine wood retification: Relationships between lignin structural alterations and wood performances, Sixth European workshop on lignocellulosics and pulp: advances in lignocellulosics chemistry towards high quality processes and products : Bordeaux, European workshop on lignocellulosis and pulp, 6, Bordeaux France (2000)

[66]: J. Blazek, P. Buryan et al., Study of the thermal degradation of lignin in the inert atmosphere, Entropie 235/236 (2001) 6-11

[67]: S. Baumberger, P. Dole et al., Using transgenic poplars to elucidate the relationship between the structure and the thermal properties of lignins, Journal of Agricultural and Food Chemistry 50(8) (2002) 2450-2453

[68]: E. Jakab, O. Faix et al., Thermal decomposition of milled wood lignins studied by thermogravimetry/mass spectrometry, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 40-41 (1997) 171-186

[69]: P. Chanrion, J. Schreiber, Bois traité par haute température, Paris (2002)

[70]: S. Baumberger, I. Mila et al., Lignines et environnement : de la préservation du bois à l'élaboration des plastiques biodégradables, Grignon, Les rencontres de l'INA, 9-10/04/2002

[71]: E.R.E. Van der Hage, M. M. Mulder et al., Structural characterization of lignin polymers by temperature resolved in source pyrolysis mass spectrometry and curie point pyrolysis gas chromatography/mass spectrometry, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 25 (1993) 149-183

[72]: F. Shafizadeh, Pyrolytic reactions and products of biomass. In: Overend RP, Milne TA, Mudge LK, editors. Fundamentals of biomass thermochemical conversion, London: Elsevier; (1985) 183–217

[73]: A. Jensen, K. Dam-Johansen, M.A. Wojtowicz, M.A. Serio, TG-FTIR study on the influence of potassium chloride on wheat straw pyrolysis, Energy Fuels 12 (1998) 929-938

[74]: M. Nik-Azar, M.R. Hajaligol, M. Sohrabi, B. Dabir, Mineral matter effects in rapid pyrolysis of beech wood, Fuel Processing Technology 51 (1997) 17-77

[75]: B.M. Jenkins, R.R. Bakker, J.B. Wei, On the properties of washed straw, Biomass Bioenergy 10 (1996)177–200

[76]: B.M. Jenkins, L.L. Baxter, T.R. Miles Jr., T.R. Miles, Combustion properties of biomass, Fuel Processing Technology 54 (1998)17-46

[77]: G. Varhegyi, P. Szabo, M.J. Antal, Reaction kinetics of the thermal decomposition of cellulose and hemicellulose in biomass materials, In: Bridgwater AV, editor, Advances in thermochemical biomass conversion. London: Blackie Academic & Professional (1994) 760-771

[78]: H. Teng, Y.C. Wei, Thermogravimetric studies on the kinetics of rice hull pyrolysis and the influence of water treatment, Industrial and Engineering Chemistry Research 37 (1998) 3806-3811

[79]: C. Di Blasi, C. Branca, G. D'Errico, Degradation characteristics of straw and washed straw, Thermochemica Acta 364 (2000) 133-142

[80]: M. Stenseng, A. Jensen, K. Dam-Johansen, Investigation of biomass pyrolysis by thermogravimetric analysis and differential scanning calorimetry, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 58–59 (2001) 765–780

[81]: G. Varhegyi, M.G. Gronli, C. Di Blasi, Effects of sample origin, extraction and hot water washing on the devolatilization kinetics of chestnut wood, Industrial and Engineering Chemistry Research 43 (2004) 2356–2367

[82]: F. Kifani-Sahban, L. Belkbir, A. Zoulalian, Etude de la pyrolyse lente de l'Eucalyptus marocain par analyse thermique: Study of the slow pyrolysis of Moroccan eucalyptus by thermal analysis, Thermochimica Acta 284 (2) (1996) 341-349

[83]: F. Mermoud, Gazéification de charbon de bois à la vapeur d'eau : de la particule isolée au lit fixe continu, Thèse de doctorat à l'Institut National Polytechnique de Toulouse, juin 2006

[84]: T. Hosoya, H. Kawamoto, S. Saka, Cellulose-hemicellulose and cellulose-lignin interactions in wood pyrolysis at gasification temperature, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 80 (2007) 118-125

[85]: C.Y. Yang, X.S Lu, W.G. Lin, X.M. Yang, J.H. Yao, TG-FTIR Study on Corn Straw Pyrolysis-influence of Minerals, Chemical Research in Chinese Universities 22 (2006) 524-532

[86]: G. Varhegyi, M.J. Antal, T. Szekely, F. Till and E. Jakab, Simultaneous Thermogravimetric-Mass Spectrometric Studies of the Thermal Decomposition of Biopolymers. 1-Avicel Cellulose in the Presence and Absence of Catalysts, Energy & Fuels 2 (1988) 267-272

[87]: P.T. Williams, P.A. Horne, The role of metal salts in the pyrolysis of biomass, Renewable Energy 4 (1994) 1-13

[88]: G. Dobele, G. Rossinskaja, T. Dizhbite, G. Telysheva, D. Meier, O. Faix, Application of catalysts for obtaining 1,6-anhydrosaccharides from cellulose and wood by fast pyrolysis, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 74 (2005) 401-405

[89]: K. Raveendran, A.K. Ganesh, C. Khilar, Influence of mineral matter on biomass pyrolysis characteristics, Fuel 74 (1995)1812-1822

[90]: P. Szabo, G. Varhegyi, F. Till, O. Faix, Thermogravimetric/mass spectrometric characterisation of two energy crops, Arundo donax and Miscanthus Sinensis, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 36 (1996) 179-190

[91]: D.J. Nowakowski, J.M. Jones, R.M.D. Brydson, A.B. Ross, Potassium catalysis in the pyrolysis behaviour of short rotation willow coppice, Fuel 86 (2007) 2389-2402

[92]: Y. Tsuchiya, K. Sumi, Thermal decomposition products of cellulose, Journal of Applied Polymer Science 14 (1970) 2003-2013

[93]: D.P.C. Fung, Y. Tsuchiya, K. Sumi, Wood Science 5 (1972) 38

[94]: F. Shafizadeh, Y. Sekiguchi, Development of aromaticity in cellulosic chars, Carbon 21 (1983) 511-516

[95]: Y. Halpern, S. Patai, Israel Journal of Chemistry 7 (1969) 685

[96]: S.L. Madorsky, V.E. Hart, S. Straus, J. Res. Natn. Bur. Stand. 56 (6) (1956) 343

[97]: H. Wu, D.M. Quyn, C.Z. Li, Volatilisation and catalytic effects of alkali and alkaline earth metallic species during the pyrolysis and gasification of Victorian brown coal, Part III : The importance of the interactions between volatiles and char at high temperature, Fuel 81 (2001) 1033-1039

[98]: W. Pan, G.N. Richards, Influence of metal ions on volatile products of pyrolysis of wood, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 16 (1989) 117-126

[99]: H. Kawamoto, D. Yamamoto, S. Saka, Influence of neutral inorganic chlorides on primary and secondary char formation from cellulose, Journal of Wood Science 54 (2008) 242-246

[100]: T.E. McGrath, J.A. Hoffman, J.B. Wooten, M.R. Hajaligol, Prep. Symposium American Chemical Society Division of Fuel Chemistry 47 (1) (2002) 418-419

[101]: N. Shimada, H. Kawamoto, S. Saka, Different action of alkali/alkaline earth metal chlorides on cellulose pyrolysis, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 81 (2008) 80-87

[102]: C. Sathe, Y. Pang, C.Z. Li, Effects of heating rate and ion-exchangeable cations on the pyrolysis yields from a Victorian brown coal, Energy & Fuels, 1999,13, 748

[103]: S. Gaur, T.B. Reed, Thermal Data for Natural and Synthetic Fuels, Marcel Dekker, New York (1998) 56, F. Shafizadeh, G.D. McGinnis and C.W. Philpot, Carbohydrate Research 25 (1972) 23-33

[104]: K. Bru, J. Blin, A. Julbe, G. Volle, Pyrolysis of metal impregnated biomass: An innovative catalytic way to produce gas fuel, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 78 (2007) 291-300

[105]: J. Li, B. Xiao, L. Du, R. Yan, T.D. Liang, Preparation of nano-NiO particles and evaluation of their catalytic activity in pyrolyzing cellulose, Journal of Fuel Chemistry and Technology 36 (2008) 42-47

[106]: J.M. Encinar, F.J. Beltrán, A. Ramiro, J.F. González, Pyrolysis/gasification of agricultural residues by carbon dioxide in the presence of different additives: influence of variables, Fuel Processing Technology 55 (1998) 219-233

CHAPITRE III

MATERIAUX ET METHODE EXPERIMENTALE

Chapitre III : Matériaux et méthode expérimentale

I- INTRODUCTION

L'objectif du projet ACI-Biomasters est la détermination des lois prédictives du comportement thermique de la biomasse à partir de ceux de ses principaux composants : cellulose, lignine, hémicellulose. Nos travaux ont porté essentiellement sur la pyrolyse primaire, qui constitue l'étape initiale de tous les procédés thermiques (combustion, pyrolyse, gazéification, ou liquéfaction).

Le travail a été effectué dans des conditions de vitesse de chauffe couvrant l'ensemble des situations rencontrées dans la plupart des réacteurs réels : de la pyrolyse lente à la pyrolyse rapide. Les expériences de pyrolyse ont tout d'abord été effectuées selon un régime de pyrolyse lente. Une large variété de techniques expérimentales est disponible pour étudier la pyrolyse de la biomasse. Les plus fréquemment employées sont l'analyse thermogravimétrique (ATG) [1-12], l'analyse thermique différentielle (ATD) [13-18] ou encore la calorimétrie à balayage (DSC) [19-25]. Une caractérisation qualitative (et semi-quantitative) des gaz produits lors de la dégradation est possible par un couplage avec d'autres appareils d'analyse (chromatographie en phase gazeuse [26], spectrométrie de masse [27], etc.). Dans notre cas, l'ATG a été utilisée pour étudier le comportement thermique et la Py-SM (pyrolyse couplée à la spectrométrie de masse) pour l'analyse des vapeurs et gaz émis.

D'autres expériences ont été effectuées avec des vitesses de chauffe correspondantes à une pyrolyse rapide. Les analyses Py-SM et Py-CG/SM (Pyrolyse-Chromatographie Gazeuse/Spectrométrie de Masse) ont été réalisées à 400°C selon une vitesse de chauffe de 10°C/ms.

Une attention particulière a été portée sur l'influence d'un certain nombre de minéraux (K^+, Mg^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}, Pt^{4+}), ajoutés par imprégnation sous forme de solutions de sel métallique (sels de chlorures), sur les comportements thermiques de ses mêmes échantillons et la composition des vapeurs émises lors de la pyrolyse.

II- PRODUITS UTILISES

Les échantillons analysés dans notre travail sont le bois de bouleau, les principaux bio-polymères qui composent la biomasse (la cellulose, l'hémicellulose et la lignine), leurs

mélanges deux à deux ainsi que leur mélange ternaire. Une partie de ses échantillons a été fournie par le laboratoire partenaire «Surfaces cellulaires et signalisation chez les végétaux» de l'université Paul Sabatier de Toulouse. Les échantillons imprégnés ont été préparés par Maud Auber au laboratoire LMSPC- Strasbourg et LSGC- Nancy.

II.1 CONSTITUANTS SEULS

Les échantillons sélectionnés dans le cadre du programme ACI-Biomasters sont regroupés dans le tableau III.1. Deux types de xylane (commercial) ont été retenus pour représenter les hémicelluloses. Plusieurs types de celluloses et lignines ont été utilisées (commerciales et extraites par le procédé AVIDEL-CIMV [28,29]).

Echantillons/ Provenance	***(1)***	***(2)***	***(3)***
Xylane	Xylane bouleau commercial-Fluka ***(X.Flk)***	Xylane bouleau commercial-Sigma ***(X.Sig)***	-
Cellulose	Cellulose commerciale-Sigma Aldrich ***(C.Ald)***	Cellulose bouleau CIMV ***(C.CIMV)*** [a]	-
Lignine	Lignine commerciale Organosolv ***(L.Org)*** [b]	Lignine bouleau CIMV ***(L.CIMV)***	Lignine Kraft AT***(L.KAT)***

[a],[b] *: voir détails ci-dessous*

Tableau III.1 : Liste des mono-constituants étudiés

Procédé AVIDEL-CIMV : Le laboratoire « LSCSV » de Toulouse a proposé l'extraction de la lignine par le procédé AVIDEL [73] puisqu'il permet de libérer les lignines sans provoquer de modifications profondes de leurs structures. CIMV est le nom de la société qui exploite ce procédé. La structure de ces lignines a été étudiée [74].

Le procédé Organosolv est le nom générique pour le processus employé pour extraire (en utilisant une solution aqueuse d'éthanol ou d'acétone) la lignine du bois sans exposition à l'alcali ou à l'acide [75]. A 150-200°C et en conditions acides, la cellulose et l'hémicellulose sont également hydrolysées (procédé ACOS (Acid Catalyzed Organosolv Saccharification) développé par Dr Paszner). Ce procédé est prometteur mais son développement est freiné par le coût et les difficultés liés au solvant.

Les analyses élémentaires des échantillons de départ sont données dans le tableau III.2.

Fraction massique (%)	***C***	***H***	***O***	***N***	***cendres***
Cellulose (Aldrich)	43,1	6,1	50,5	0	0,3
Xylane (Fluka)	35,4	5,7	52,0	< 0,3	4,0
Lignine (CIMV)	60,9	6,1	31,7	< 0,3	0,9
Bouleau «reconstitué» (*B.reconstit*)*	43,8	5,9	47,1	< 0,3	2,9
Bouleau	45,9	6,1	45,8	< 0,3	1,9

** : voir chapitre IV*

Tableau III.2 : Analyse élémentaire des échantillons de départ

II.2 MELANGES BINAIRES

Pour mieux comprendre les phénomènes pyrolytiques lors de la dégradation thermique de la biomasse, nous avons tout d'abord cherché à mettre en évidence d'éventuelles interactions liées aux conditions de mélangeage des échantillons. Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés aux mélanges binaires, dont le mélange *C.Ald + X.Sig*, *C. Ald + L.CIMV* et *X.Sig+L.Org*.

Nous avons ainsi testé en premier lieu divers procédés de mélangeage pour l'échantillon binaire *C.Ald + X.Sig* dans les proportions 50/50 en masse (voir figure III.1) :

- dépôt des 2 composés dans le creuset sans mélange (cellulose puis xylane)-*(a)*
- dépôt des 2 composés dans le creuset sans mélange (xylane puis cellulose)-*(b)*
- pastille du mélange mécanique (pression de 10 tonnes pendant 2 min)-*(c)*
- pastille du mélange mécanique puis broyage-*(d)*

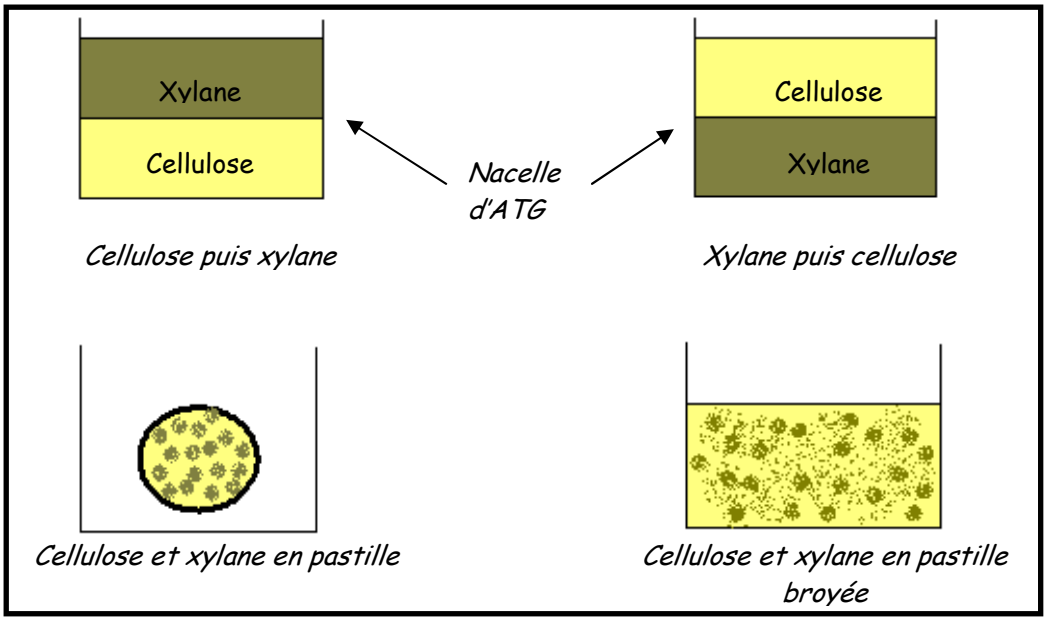


Figure III.1: Préparation des mélanges binaires (exp. mélange C.Ald+X.Sig)

Par la suite, pour l'étude expérimentale, tous les échantillons seront mélangés, pastillés puis broyés pour faciliter les expériences d'analyse thermique couplée à la spectrométrie de masse.

II.3 MELANGES TERNAIRES

Nous avons analysé, pour cette partie, le mélange réel qui est dans notre cas le bois de bouleau. Des analyses thermiques ont également été effectuées sur le Miscanthus x Giganteus (voir le chapitre VI). Les mélanges reconstitués (ou synthétiques) ont été réalisés par simple mélange mécanique des trois constituants de la biomasse dans les mêmes proportions que celles du bouleau, c'est-à-dire un pourcentage massique de 40, 39 et 21% pour la cellulose, le xylane et la lignine, respectivement.

Deux mélanges différents ont été préparés puis testés, ils se différencient selon le type ou la provenance des mono-constituants qui les constituent :

- Mélange 1 : *C.Ald+ X.Sig+L.Org*
- Mélange 2 : *C.Ald + X.Flk+L.CIMV*

Les résultats expérimentaux seront discutés dans le Chapitre IV.

II.4 ADDITION DES MINERAUX

L'objectif global du projet ACI-BIOMASTERS est de prévoir, par une démarche systématique, le comportement pyrolytique de biomasses réelles à partir de ceux de ses principaux éléments constitutifs. Afin d'atteindre cet objectif nous avons ainsi tenté de se rapprocher du mélange réel grâce à l'ajout de minéraux par imprégnation et ainsi voir leur influence sur le comportement thermique des échantillons imprégnés.

Il a été démontré par plusieurs auteurs [30-38], que la présence d'une petite quantité de minéraux dans la biomasse pouvait modifier considérablement le comportement thermique de celle-ci. Deux types de prétraitements sont envisageables pour étudier l'influence de ses minéraux : la déminéralisation ou au contraire l'enrichissement en minéraux. Pour déminéraliser un bois ou un char, différents auteurs [39-41] ont eu recours à un lavage à l'acide. Celui-ci est très efficace mais a l'inconvénient d'endommager la structure du bois en attaquant en particulier les celluloses et hémicelluloses. D'autres auteurs [33,42-47] ont enrichi le bois ou le char en minéraux par imprégnation avec des solutions de sels minéraux. Ils ont ainsi quantifié l'effet catalytique de certains minéraux (*Na, K, Ca, Mg, Zn, Pb, Cu, Li*) grâce à des imprégnations avec des solutions de différentes concentrations. Les auteurs ont mis en évidence l'effet positif de l'augmentation de la teneur en cendres sur la vitesse de

gazéification, jusqu'à un certain seuil de saturation après lequel la réactivité du char reste constante. Les minéraux occuperaient les pores du char, et bloqueraient donc l'accès de la vapeur d'eau aux sites actifs.

II.4.1 Choix des minéraux ajoutés

Les éléments associés à la biomasse ont été choisis de manière à pouvoir comparer nos résultats avec ceux de la littérature et à représenter les familles d'éléments chimiques susceptibles d'avoir une influence. Il sera intéressant de faire une distinction entre les minéraux présents naturellement dans la biomasse et les minéraux ajoutés non présents naturellement. Nous avons opté pour le potassium et le magnésium pour représenter les familles des alcalins et alcalino-terreux [48] (ces minéraux sont présents dans la biomasse naturelle), le nickel et le platine [49] pour les métaux de transition et nobles et enfin le zinc [50] car il a aussi été largement étudié (ces 3 derniers ne sont pas présents à l'état naturel ou très peu). Nous avons ensuite choisi d'associer ces éléments à la biomasse sous la forme d'un sel commun: des chlorures. Les chlorures offrent beaucoup de possibilités, facilement solubilisables (ce n'est pas le cas de tous les sels métalliques), ils ne dégagent pas, lors de leur décomposition, de gaz qui pourraient fausser nos résultats (exemple : les carbonates donnent du CO_2 en se décomposant) et enfin ils permettent de s'affranchir du problème de comparaison associé à l'utilisation de différents contre-ions.

II.4.2 Méthode d'imprégnation des minéraux

Rappelons que les échantillons analysés ont été préparés et nous ont été fournis par Maud Auber dans le cadre de l'ACI-BIOMASTERS. Les conditions expérimentales de l'imprégnation ne sont fournies ici que pour la compréhension de notre travail par le lecteur.

Les sels choisis sont donc:

- Chlorure de Ni(II) hexa hydraté 99% (Aldrich)
- Chlorure de Mg(II) hexa hydraté 99% (Merck)
- Chlorure de Zn(II) hexa hydraté 99% (Prolabo)
- Chlorure de Pt(IV) hexa hydraté 40%(Merck)
- Chlorure de K(I) (Prolabo)

La méthode d'ajout des minéraux consiste en une imprégnation aqueuse. L'association de ces sels métalliques est réalisée en ajoutant 1% en masse de cation pour la masse totale. Les imprégnations sont réalisées de la manière suivante : Le sel (~0,1mg) est dissout dans 30mL d'eau distillée. Puis, l'échantillon (sec) pesé (~10mg) est placé dans un bécher de

100mL et la solution de sel est versée dessus. Un barreau aimanté est placé dans le bécher qui est recouvert à l'aide d'un verre de montre (la partie arrondie vers le haut). Ce bécher est alors placé à 5mm d'une plaque chauffante sous agitation. Le chauffage est arrêté lorsqu'une sorte de boue est obtenue. Cette boue est enfin placée dans une étuve à 100°C pendant au moins une nuit pour éliminer le reste d'eau.

Ces imprégnations ont été optimisées pour chaque type de biomasse. En effet, plusieurs essais ont été nécessaires pour trouver les températures idéales d'évaporation qui ne dégradaient pas la biomasse. Si le chauffage appliqué est trop fort pour la cellulose, nous obtenons une pâte qui a l'aspect et l'odeur du caramel, il en est de même pour l'hémicellulose. De plus, lorsqu'une forte température (80°C) est appliquée lors de l'évaporation de la lignine, celle-ci ne se disperse plus correctement et s'agglomère pour former un morceau compact et visqueux malgré l'agitation magnétique. Pour résoudre ce problème, il faut alors appliquer une température moins élevée, allant même jusqu'à la température ambiante pour réussir à imprégner le KCl.

Ainsi les températures optimales avoisinent :

- 75°C pour la *C.Ald* et le *X.Flk* avec tous les sels (durée de l'opération : environ 7h)
- 50°C pour la *L.CIMV* imprégnée par des sels de Ni, Mg, Zn (durée de l'opération : plusieurs jours).
- la température ambiante (25°C) pour KCl, (l'agitation permanente assure un léger chauffage, durée de l'opération : plusieurs jours).

III- DISPOSITIF EXPERIMENTAL

III.1 ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE

III.1.1 Description

L'analyseur de type SETARAM TGA 92 (figure III.2) d'une précision de 0,25µg a été utilisé pour réaliser l'analyse thermique de nos échantillons de biomasse. Il se compose d'une enceinte étanche permettant de contrôler l'atmosphère, d'un four assurant le chauffage de l'échantillon, d'un module de pesée ou microbalance basée sur un mécanisme à fléau et d'un thermocouple pour mesurer la température ($T°_{max}$=1100°C). La microbalance est balayée en continu par un flux de gaz inerte (argon dans notre cas). L'appareil dispose d'un système de refroidissement à circulation d'eau. L'échantillon est placé dans une nacelle (en platine ou alumine) qui est accrochée à la suspente puis chauffé selon la programmation de température choisie.

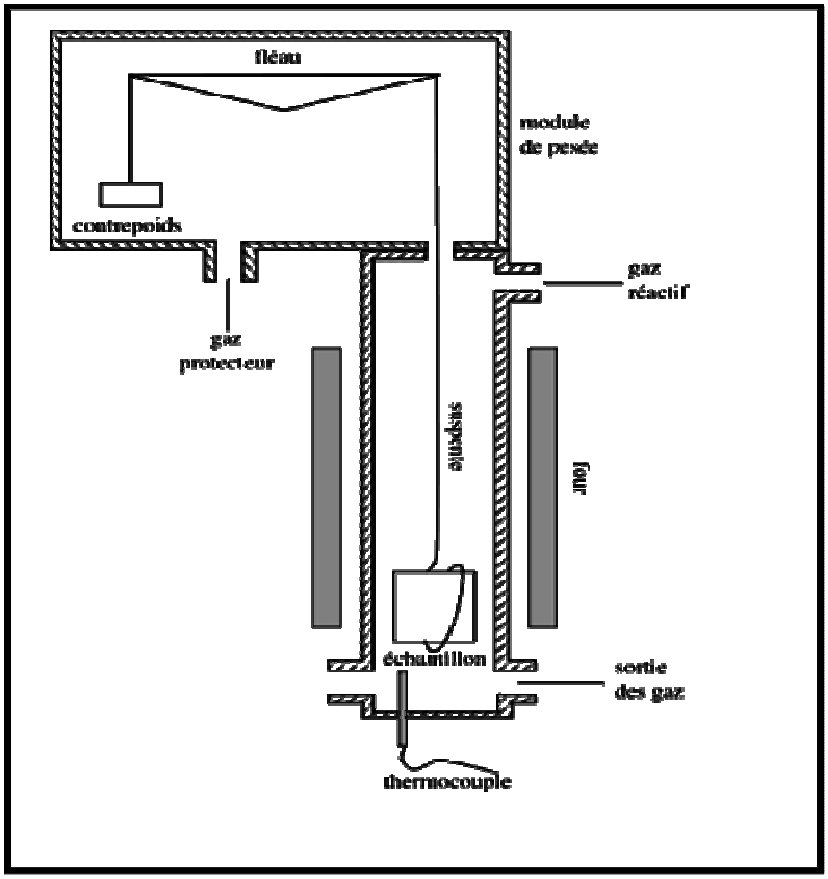


Figure III.2 : Représentation schématique d'une ATG (type Setaram TG-DTA92B)

III.1.2 Mode opératoire

L'analyse thermogravimétrique (ATG) suit l'évolution de la masse d'un échantillon soumis à des variations de température sous atmosphère contrôlée. La perte de masse due à la formation de produits volatils après la dégradation de la biomasse à une température donnée est mesurée en fonction de la température ou du temps, afin de calculer la vitesse de perte de masse (DTG).

Le traitement thermique peut être isotherme ou dynamique avec une vitesse de montée en température programmée. Généralement, la méthode utilisée est la montée continue en température avec une vitesse de chauffage constante dans le domaine de température étudié.

L'échantillon ayant une masse d'environ 30mg est placé dans une nacelle en alumine (170µl). La loi de chauffe choisie s'étend de la température ambiante à 500°C pour une vitesse de montée en température de 10°C/min sous atmosphère d'argon (60 ml/min). Un plateau initial en mode isotherme à 95°C durant 15 minutes est inclus dans la procédure pour déshydrater les échantillons.

III.2 PYROLYSE- CHROMATOGRAPHIE PHASE GAZEUSE/SPECTROMETRIE DE MASSE

III.2.1 Description

La Pyrolyse-CG/SM est une technique analytique utilisée pour l'obtention d'informations interessantes concernant la structure de la biomasse, en supposant que les produits de pyrolyse représentent les unités structurales formant la macromolécule [51]. La Py-CG/SM est basée sur la dépolymérisation des macromolécules par la chaleur suivie de l'identification des fragments par spectrométrie de masse [51]. Néanmoins, l'information obtenue par cette technique dépend de la température de pyrolyse utilisée. Une température faible va causer l'évaporation de quelques composés adsorbés qui ne font pas partie des constituants primaires de la macromolécule [52,53]. D'autre part, une température de pyrolyse élevée va induire une fragmentation étendue de l'échantillon et produire ainsi une quantité importante de fragments à faible masse moléculaire et l'apparition de réactions secondaires [53-55].

Le couplage pyrolyse, chromatographie gazeuse et spectrométrie de masse (Py-CG/SM) a été effectué à l'aide du pyrolyseur Pyroprobe 2000 CDS (Chemical Data Systems, Oxford PA) couplé à un chromatographe en phase gazeuse (Hewlett-Packard HP 6890 modèle Agilent) et un spectromètre de masse (HP 5973-modèle Agilent -Mass Selective Detector) (figure III.3). L'appareillage possède une interface et une canne d'introduction programmables en température. La canne d'introduction ou pyrolyseur est chauffé par induction, il permet d'effectuer une pyrolyse flash (20000°C/s) ou une pyrolyse programmée de l'échantillon à une vitesse allant de 0,01°C/min à 1000°C/min pour une température maximale de 1400 °C. Les produits séparés par chromatographie gazeuse sont analysés dans le spectromètre de masse par bombardement par un faisceau d'électrons à 70 électrons volts (impact électronique-IE =70 eV). Celui-ci ionise et fragmente les molécules. Le tri des ions se fait par un quadripôle en fonction de leur rapport m/z. La colonne utilisée en chromatographie gazeuse est une Optima 1 (50m x 0,2mm ; 0,5µm polydiméthyl-siloxane). Les masses de tous les fragments et leurs intensités relatives obtenues sont comparées à celles de la bibliothèque intégrée NIST98 contenant plus de 75 000 spectres de composés ou à celles de la bibliothèque AIST.

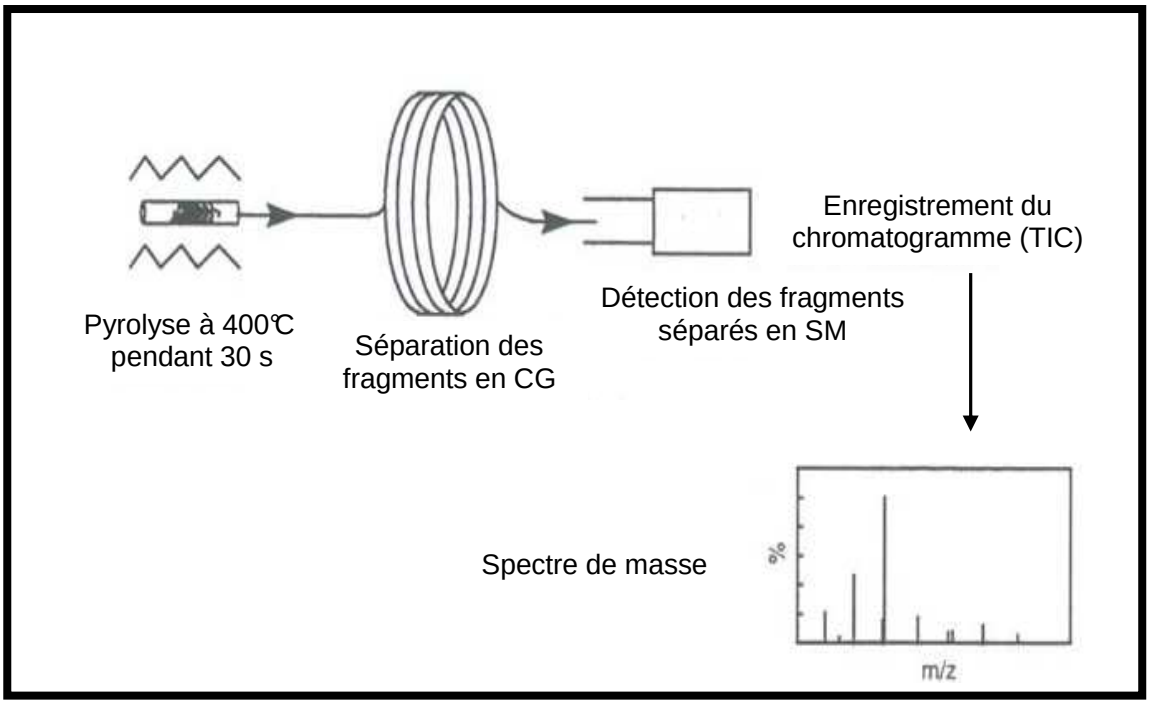


Figure III.3 : Principe de la pyrolyse couplée à la chromatographie phase gazeuse et la spectrométrie de masse

III.2.2 Mode opératoire

L'analyse par Pyrolyse-CG/SM est une dégradation thermique des molécules organiques à haute température en absence d'oxygène. Une masse d'échantillon de l'ordre de 5-8mg contenue dans un tube en quartz est placée dans le pyrolyseur, introduite au niveau de l'interface et immédiatement flashée à 400°C pendant 30s sous atmosphère d'hélium (20ml/min). Les produits de pyrolyse sont directement injectés vers le système CG/SM et séparés au niveau de la colonne, couramment utilisée pour la séparation des hydrocarbures contenus dans le pétrole. En raison de son caractère apolaire, la séparation des composés se fait principalement selon leur point d'ébullition. La température du four de la CG varie de 80 à 280°C selon une montée en température de 5°C/min. Le mode d'injection utilisé est de type « Split » (Split =1/20) afin d'éviter la saturation du détecteur. La température de l'interface est de 200°C.

III.3 PYROLYSE- SPECTROMETRIE DE MASSE

III.3.1 Description

L'analyse thermique couplée à la spectrométrie de masse (Py-SM) consiste en une analyse de la composition des pyrolysats du système par échantillonnage direct avec la spectrométrie de masse. L'intérêt de cette méthode se retrouve dans la sensibilité et à la

rapidité de celle-ci, comparée à la Py-CG/SM [56-72]. En effet, dans un système analytique de pyrolyse avec un chromatographe en phase gazeuse, nous avons souvent noté que les produits à hauts poids moléculaires ainsi que les produits polaires disparaissent des spectres de Py-CG (/SM). Ces résultats défavorables sont principalement dus à la colonne chromatographique empêchant les produits à hauts poids moléculaires et polaires d'être facilement élués. En outre, par le contact avec la longue et chaude colonne, les produits peu stables thermiquement subissent souvent des réactions de condensation et de réarrangement pour former des produits de pyrolyse ne permettant plus de relier leur structure à celle des polymères originaux. Par conséquent, contrairement à la chromatographie, l'absence de la colonne en Py-SM permet la transmission d'une plus grande proportion de produits de pyrolyse vers le détecteur. Des descriptions détaillées de cette analyse sont données par Boon et al. [66,67,69].

L'analyse, en continu, de la composition des vapeurs émises nous permet donc de comparer les thermogrammes obtenus en fonction de la température aux résultats de l'ATG effectués selon le même régime de pyrolyse lente (10°C/min). Cette étude peut, comme la Py-CG/SM, répondre aux interrogations soulevées pour l'interprétation des mécanismes qui régissent la pyrolyse.

Les expérimentations ont été réalisées avec le même appareil de Py-CG/SM décrit précédemment. La différence se situe au niveau de la colonne utilisée, une colonne vide de type Fused Silica Kapillars (10m×0.25mm) remplace la colonne apolaire.

III.3.2 Mode opératoire

Une masse d'échantillon d'environ 5-8 mg est placée dans le tube de pyrolyse et chauffée selon deux types de programmation. Un programme de température correspondant à une pyrolyse lente (quasi identique à celui de l'ATG : 25 à 500°C, 10°C/min) et un autre jusqu'à 500°C (temps de séjour : 30 s) pour une vitesse de chauffe atteignant 10°C/ms (pyrolyse rapide ou flash). La température de l'interface est maintenue à 200°C et une température constante de 100°C a été appliquée au four de la colonne. Pour toutes les expériences, le mode d'injection est du type « minimum de séparation » (splitless) afin de diluer le moins possible les gaz à analyser.

IV- REPETABILITE DES RESULTATS

La répétabilité à un niveau donné correspond à l'étroitesse de l'accord entre les résultats individuels obtenus sur le même échantillon soumis à l'essai dans le même

laboratoire et dont au moins l'un des éléments suivants est différent : l'analyste, l'appareil, le jour.

IV.1 ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE

Afin d'évaluer la répétabilité des résultats de l'ATG, les mêmes conditions expérimentales ont été appliquées à quatre échantillons identiques de *C.Ald* (voir Figure III.4). A partir de ces courbes expérimentales, les caractéristiques thermiques ont été extraites puis reportées dans le tableau III.3.

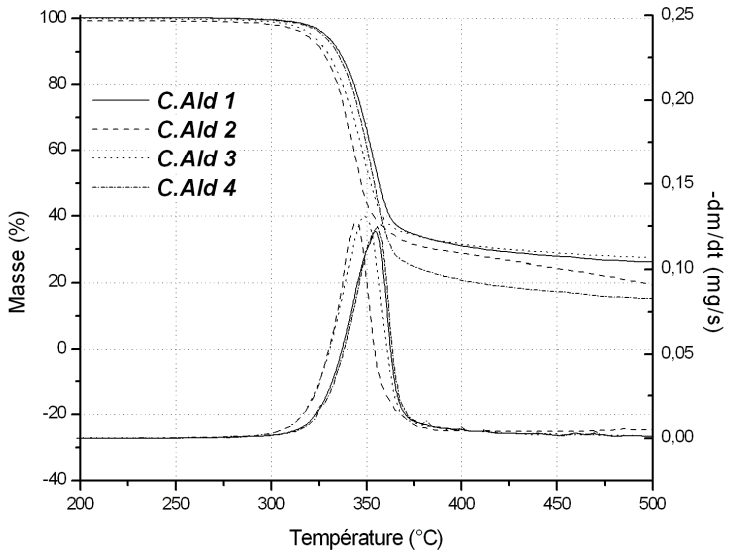


Figure III.4 : Répétabilité des résultats de l'ATG

Echantillons	***T_0 [a] (°C)***	***T_{max} [b] (°C)***	***% R.C [c] ($à T_{max}$)***	***% R.C [d] (à 400°C)***
C.Ald 1	311	355	55	31
C.Ald 2	276	343	59	29
C.Ald 3	300	349	57	31
C.Ald 4	309	356	45	21

[a] *T_0 : température de début de dégradation à 1% massique de perte de masse*
[b] *T_{max} : température de maximum de perte de masse*
[c] *% R.C : pourcentage de résidu carboné à T_{max}*
[d] *% R.C : pourcentage de résidu carboné à 400°C*

Tableau III.3 : Caractéristiques thermiques des échantillons de cellulose

On note une légère déviation pour les 4 tests de répétabilité dans ces conditions. Cette déviation peut être évaluée par le calcul de la répétabilité :

$$\bar{x} \pm \frac{t_{(0.975;n-1)} \times s_n}{\sqrt{n}}$$

avec : $\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^{n} x_i}{n}$ et $s_n = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n} (\bar{x} - x_i)^2}{n-1}}$

où $\bar{x}$: moyenne arithmétique d'une série de mesures ;

x_i : mesures individuelles ;

n : nombre de mesures ;

s_n : écart type d'une série de mesures ;

Lorsque $n \geq 30$, $t(0{,}975; n\text{-}1) = 2$. Pour $n < 30$, il faut se référer à une table statistique de la distribution de Student pour connaître la valeur de $t(0{,}975; n\text{-}1)$ correspondant à la probabilité au dépassement bilatéral. Les résultats sont regroupés dans le tableau III.4.

Pour $n = 4$, $t(0{,}975; n\text{-}1) = 3{,}182$

Echantillons	***T_0 [a] (°C)***	***T_{max} [b] (°C)***	***% R.C [c] ($à T_{max}$)***	***% R.C [c] (à 400°C)***
x	299	350,75	54	28
s_n	16,06	6,02	6,22	4,76
Répétabilité	**25°C**	**10°C**	**10%**	**8%**

Tableau III.4 : Répétabilité des caractéristiques thermiques issues des résultats de l'ATG

Etant donné cette dispersion, toutes les expériences réalisées dans la suite de ce travail ont été au minimum doublées.

IV.2 Analyses de Py-SM

Le %RSD (Relative Standard Deviation en anglais) est défini comme étant la valeur absolue du coefficient de variation (C_v) exprimé en pourcentage. Ce coefficient mesure la dispersion relative, il est déterminé à partir du rapport de l'écart-type sur la moyenne :

$$c_v = \frac{s}{\bar{x}}$$

Les %RSD des rapports des aires des m/z sélectionnées et calculées à partir de six expérimentations effectuées pendant 3 mois sont regroupées dans le tableau III.5.

m/z	***%RSD***
18	18
28	8
30	6
43	3
44	10
45	6
60	5
96	10
97	10
114	15
154	11

Tableau III.5 : %RSD sur les aires des masses m/z sélectionnées

Les résultats du tableau III.5 montrent que l'erreur peut être importante et atteindre 18%, comme elle peut être faible pour le fragment représentant les ions acétyles (m/z 43) où sa valeur est de 3%. Afin de remerdier à ce problème de répétabilité que connaît l'analyse de pyrolyse couplée à la spectrométrie de masse, nous avons utilisé pour les résultats du chapitre V, l'Analyse en Composantes Principales (ACP), qui elle, prend en considération les erreurs expérimentales.

[1]: W.K. Tang, W.K. Neill, Effect of flame retardants on pyrolysis and combustion of alpha cellulose, Journal of Polymer Science 6 (1964) 65-81

[2]: A. Broido, M. Weinstein, Thermogravimetric analysis of ammonia-swelled cellulose, Combustion Science and Technology 1 (1970) 243-251

[3]: Shafizadeh, F. and McGinnis, chemical composition and thermal analysis of cottonwood, Carbohydrate Research 16(1971) 273-277

[4]: G. Varhegyi, M.J. Antal, et al., Kinetics of the thermal decomposition of cellulose, hemicellulose, and sugar cane bagasse, Energy & Fuel 3 (1989) 329-335

[5]: M. Gronli, G. Varhegyi et al., Thermogravimetric analysis and devolatilization kinetics of wood, Industrial and Engineering Chemistry Research 41 (2002) 4201-4208

[6]: J. Reina, E. Velo et al., Thermogravimetric study of the pyrolysis of waste wood, Thermochimica Acta 320 (1998) 161-167

[7]: L. Helsen, E. Van den Bulck, S. Mullens, J. Mullens, Low-temperature pyrolysis of CCA-treated wood: thermogravimetric analysis, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 52 (1999) 65–86

[8]: L. Helsen, E. Van den Bulck, Kinetics of the low-temperature pyrolysis of chromated copper arsenate-treated wood, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 53 (2000) 51–79

[9]: C. Hindsgaul, J. Schramm, L. Gratz, U. Henriksen, J.D. Bentzen, Physical and chemical characterization of particles in producer gas from wood chips, Bioresource Technology 73 (2000) 147-155

[10]: A. Zabaniotou, O. Ioannidou, E. Antonakou, A. Lappas, Experimental study of pyrolysis for potential energy, hydrogen and carbon material production from lignocellulosic biomass, International Journal of Hydrogen Energy 33 (2008) 2433-2444

[11]: P. Luangkiattikhun, C. Tangsathitkulchai, M. Tangsathitkulchai, Non-isothermal thermogravimetric analysis of oil-palm solid wastes, Bioresource Technology 99 (2008) 986-997

[12]: O. Ioannidou, A. Zabaniotou, E.V. Antonakou, K.M. Papazisi, A.A. Lappas, C. Athanassiou, Investigating the potential for energy, fuel, materials and chemicals production from corn residues (cobs and stalks) by non-catalytic and catalytic pyrolysis in two reactor configurations, Renewable and Sustainable Energy Reviews (2008)-In press

[13]: D. F. Arseneau, The differentiel thermal analysis of wood, The Canadian Journal of Chemical Engineering 39 (1961) 1915-1919

[14]: M. Z. Sefain, S. F. El-Kalyoubi et al., Thermal behavior of holo and hemicellulose obtained from rice straw and bagasse, Journal of Polymer Science 23(1985) 1569-1577

[15]: E. Jakab, O. Faix et al., Thermogravimetry/mass spectrometry study of 6 lignins within the scope of an international round robin test, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 35 (1995) 167-179

[16]: P. Ghetti, L. Ricca, L. Angelini, Thermal analysis of biomass and corresponding pyrolysis products, Fuel 75 (1996) 565-573

[17]: V. Cozzani, A. Lucchesi et al., A new method to determine the composition of biomass by thermogravimetric analysis, The Canadian Journal of Chemical Engineering 75 (1997) 127-133

[18]: M.J. Safi, I.M. Mishra, B. Prasad, Global degradation kinetics of pine needles in air, Thermochimica Acta 412 (2004) 155-162

[19]: F. C. Beall, Differentiel calometric analysis of wood and wood components, Wood Science & Technology 5 (1971) 159-175

[20]: I. Simkovic, K. Balog et al., Thermal degradation and thermooxidation of O-acetyl- (4-O-methyl-D-glucurono)-D-xylan and related derivatives, Holzforschung 49 (1995) 512-516

[21]: M. Statheropoulosa, S. Liodakisa et al., Thermal degradation of Pinus halepensis pine-needles using various analytical methods, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 43 (1997) 115-123

[22]: M. J. Antal, G. Varhegyi et al., Cellulose pyrolysis kinetics: revisited, Industrialia and Engineering Chemistry Research 37 (1998) 1267-1275

[23]: J. J. Weiland, R. Guyonnet et al., Analyse de la pyrolyse ménagée du bois par un couplage TG-DSC-IRTF." Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 51 (1998) 265-274

[24]: S. I. Tsujiyama, A. Miyamori, Assignment of DSC thermograms of wood and its components, Thermochimica Acta 351 (2000) 177-181

[25]: F. He, W. Yi, X. Bai, Investigation on caloric requirement of biomass pyrolysis using TG-DSC analyzer, Energy Conversion and Management 47 (2006) 2461-2469

[26]: A.B. Ross, J.M. Jones, M.L. Kubacki, T. Bridgeman, Classification of macroalgae as fuel and its thermochemical behaviour, Bioresource Technology 99 (2008) 6494-6504

[27]: T. Fisher, M. Hajaligol, B.Waymack, D.Kellogg, Pyrolysis behavior and kinetics of biomass derived materials, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 62 (2002) 331-349

[28]: H.Q. Lam, Y .Le Bigot, M. Delmas, G. Avignon, A new procedure for the destructuring of vegetable matter at atmospheric pressure by a catalyst/solvent system of formic acid/acetic acid. Applied to the pulping of triticale straw, Industrial Crops and Products 14 (2001) 139-144

[29]: J.H. Banoub, M. Delmas, Structural elucidation of the wheat straw lignin polymer by atmospheric pressure chemical ionization tandem mass spectrometry and matrix-assisted laser

desorption/ionization time-of-flight mass spectrometry, Journal of Mass Spectrometry 38 (2003) 900-903

[30]: M.J.D. Low, C. Morterra, IR studies of carbons-V Effects of NaCl on cellulose pyrolysis and char oxidation, Carbon 23 (1985) 311-316

[31]: C.A. Zaror, I.S. Hutchings, D.L. Pyle, H.N. Stiles, R. Kandiyoti, Secondary char formation in the catalytic pyrolysis of biomass, Fuel 64 (1985) 990-994

[32]: G. N. Richards, Glycolaldehyde from pyrolysis of cellulose, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 10 (1987) 251-255

[33] P.T. Williams, P.A. Horne, The role of metal salts in the pyrolysis of biomass, Renewable Energy 4 (1994) 1-13

[34]: G. Dobele, G. Rossinskaja, G. Telysheva, D. Meier, O. Faix, Cellulose dehydration and depolymerization reactions during pyrolysis in the presence of phosphoric acid, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 49 (1999) 307-317

[35]: G. Dobele, D. Meier, O. Faix, S. Radtke, G. Rossinskaja, G. Telysheva, Volatile products of catalytic flash pyrolysis of celluloses, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 58-59 (2001) 453-463

[36]: I. Tanczos, G. Pokol, J. Borsa, T. Toth, H. Schmidt, The effect of tetramethylammonium hydroxide in comparison with the effect of sodium hydroxide on the slow pyrolysis of cellulose, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 68-69 (2003) 173-185

[37]: G. Dobele, T. Dizhbite, G. Rossinskaja, G. Telysheva, D. Meier, S. Radtke, O. Faix, Pre-treatment of biomass with phosphoric acid prior to fast pyrolysis: A promising method for obtaining 1,6-anhydrosaccharides in high yields, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 68-69 (2003) 197-211

[38]: G. Dobele, G. Rossinskaja, T. Dizhbite, G. Telysheva, D. Meier, O. Faix, Application of catalysts for obtaining 1,6-anhydrosaccharides from cellulose and wood by fast pyrolysis, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 74 (2005) 401-405

[39]: E. Iniesta, F. Sanchez, A.N. Garcia, A. Marcilla, Yields and CO_2 reactivity of chars from almond shells obtained by a two heating step carbonisation process- Effect of different chemical pre-treatments and ash content, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 58-59 (2001) 983-994

[40]: F. Marquez-Montesinos, T. Cordero, J. Rodriguez-Mirasol, , J.J. Rodriguez, , CO_2 and steam gasification of a grapefruit skin char, Fuel 81 (2002) 423-429

[41]: D.P. Ye, J.B. Agnew, D.K. Zhang, Gasification of a South Australian low-rank coal with carbon dioxide and steam: kinetics and reactivity studies, Fuel 77 (1998) 1209-1219

[42]: J.M. Encinar, J.F. Gonzalez, J.J. Rodriguez, M.J. Ramiro, Catalysed and uncatalysed steam gasification of eucalyptus char: influence of variables and kinetic study, Fuel 80 (2001) 2025-2036

[43]: R.P.W.J. Struis, C. von Scala, S. Stucki, R. Prins, Gasification reactivity of charcoal with CO_2. Part II: Metal catalysis as a function of conversion, Chemical Engineering Science, 57 (2002) 3593-3602

[44]: G. Loffler, V.J. Wargadalam, F. Winter, Catalytic effect of biomass ash on CO, CH_4 and HCN oxidation under fluidised bed combustor conditions, Fuel 81 (2002) 711-717

[45]: C. Di Blasi, C. Branca, G.D. Errico, Degradation characteristics of straw and washed straw, Thermochimica Acta 364 (2000) 133-142

[46]: K. Raveendran, A.K. Ganesh, C. Khilar, Influence of mineral matter on biomass pyrolysis characteristics, Fuel 74 (1995)1812-1822

[47]: P. Szabo, G. Varhegyi, F. Till, O. Faix, Thermogravimetric/mass spectrometric characterization of two energy crops, *Arundo donax* and *Miscanthus sinensis*, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 36 (1996) 179-190

[48]: R. Fahmi, A.V. Bridgwater, I. Donnison, N. Yates, J. M. Jones, The effect of lignin and inorganic species in biomass on pyrolysis oil yields, quality and stability, Fuel 87 (2008) 1230-1240

[49]: J. Han, H. Kim, The reduction and control technology of tar during biomass gasification/pyrolysis: An overview, Renewable and Sustainable Energy Reviews 12 (2008) 397-416

[50]: V. Kirubakaran, V. Sivaramakrishnan, R. Nalini, T. Sekar, M, Premalatha, P. Subramanian, A review on gasification of biomass, Renewable and Sustainable Energy Reviews (2007)-In press

[51] : M.F. Nonier, N. Vivasa, N. Vivas de Gaulejac, C. Absalon, Ph. Soulié, E. Fouquet, Pyrolysis–gas chromatography/mass spectrometry of Quercus sp. Wood Application to structural elucidation of macromolecules and aromatic profiles of different species, Journal of Analytical Applied Pyrolysis 75 (2006) 181-193

[52]: C. Saiz-Jimenez, J.W. De Leeuw, Chemical structure of a soil humic acid as revealed by analytical pyrolysis, Journal of Analytical Applied Pyrolysis 11 (1987) 367-376

[53]: C. Saiz-Jimenez, Analytical pyrlysis of humic substances: pitfalls, limitations, and possible solutions, Environmental Science & Technologie 28 (1994) 1773-1780

[54]: C. Saiz-Jimenez, Production of alkylbenzenes and alkylnaphtalenes upon pyrolysis of unsaturated fatty acids A model reaction to understand the origin of some pyrolysis products from humic substances?, Naturwissenschaften 81 (1994) 451-453

[55]: C. Saiz-Jimenez, The origin of alkylbenzenes and thiophenes in pyrolysates of geochemical samples, Organic Geochemistry 23 (1995) 81-85

[56]: E. Hoffland, G.J. Niemann, J.A. Pelt, J.B.M. Pureveen, G.B. Eijkel, J.J. Boon, H. Lambers, Relative growth rate correlates negatively with pathogen resistance in radish: the role of plant chemistry Plant, Cell and Environment 19 (1996) 1281-1290

[57]: I.M. Morrison, M.M. Mulder, Pyrolysis mass spectrometry for the characterisation of straw and chemically treated straw, Phytochemical Analysis 6 (1995) 74-84

[58]: M.A. Serio, S. Charpenay, R. Bassilakis, P.R. Solomon, Measurement and Modelling of lignin pyrolysis, Biomass and Bioenergy 7(1994)107-124

[59]: E. van der Heijden, J.J. Boon, A combined pyrolysis mass spectrometric and light microscopic study of peatified Calluna wood isolated from raised bog peat deposits, Organic Geochemistry 22 (1994) 903

[60]: W.H. Morrison III, M.M. Mulder, Pyrolysis mass spectrometry and pyrolysis gas chromatography-mass spectrometry of ester- and ether-linked phenolic acids in coastal bermudagrass cell walls, Phytochemistry 35 (1994)1143-1151

[61]: W.M.G.M. van Loon, J.J. Boon, Quantitative pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry and pyrolysis-mass spectrometry of chlorolignosulphonic acids, Trends in Analytical Chemistry 13 (1994)169-176

[62]: F.A. Agblevor, R.J. Evans, K. D. Johnson, Molecular-beam mass-spectrometric analysis of lignocellulosic materials: I. Herbaceous biomass, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 30 (1994) 125-144

[63]: E.R.E. van der Hage, J.J. Boon, R.J.J.M. Steenvoorden, T.L. Weeding, Resonance-Enhanced Multiphoton Ionization Mass Spectrometric Analysis of Lignin Using Laser Pyrolysis with Entrainment into a Supersonic Jet, Analytical Chemistry 66 (1994)543-550

[64]: W.M.G.M. van Loon, J.J. Boon, B. de Groot, Quantitative analysis of sulfonic acid groups in macromolecular lignosulfonic acids and aquatic humic substances by temperature-resolved pyrolysis-mass spectrometry, Environmental Science and Technology 27 (1993) 2387-2396

[65]: E.R.E. van der Hage, M.M. Mulder, J.J. Boon, Structural characterization of lignin polymers by temperature-resolved in-source pyrolysis-mass spectrometry and Curie-point pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 25 (1993) 149-183

[66]: J.J. Boon, Analytical pyrolysis mass spectrometry: new vistas opened by temperature-resolved in-source PYMS, International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes 118 119 (1992) 755-787

[67]: M.M. Mulder, O. Dolstra, J.J. Boon, In: Production and Utilization of Lignocellulosics, Pyrolysis mass spectrometry as a scanning tool for plant breeders: a study of two public inbred lines of Zea mays, G.C. Galletti. (Ed.) Elsevier (1991) 291-307

[68]: M.A. Scheijen, J.J. Boon, Micro-analytical investigations on lignin in enzyme-digested tobacco lamina and midrib using pyrolysis-mass spectrometry and Curie-point pyrolysis-gas

chromatography / mass spectrometry, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 19 (1991)153-173

[69]: J.J. Boon, In: Physico-Chemical Characterisation of Plant Residues for Industrial and Feed Use, An introduction to pyrolysis mass spectrometry of lignocellulosic material: Case studies on barley straw, corn stem and agropyron, A. Chesson and E.R. Ørskov (Eds) Elsevier (1989) 25-49

[70]: M.M. Mulder, J.B.M. Pureveen, J.J. Boon, A.T. Martínez, An analytical pyrolysis mass spectrometric study of Eucryphia cordifolia wood decayed by white-rot and brown-rot fungi, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 19 (1991)175-191

[71]: R.J. Evans, T.A. Milne, M.N. Soltys, Direct mass-spectrometric studies of the pyrolysis of carbonaceous fuels: III. Primary pyrolysis of lignin, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 9 (1986)207-236

[72]: K. Haider, H.R. Schulten, Pyrolysis field ionization mass spectrometry of lignins, soil humic compounds and whole soil, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 8 (1985)317-331

[73]: H.Q. Lam, Y .Le Bigot, M. Delmas, G. Avignon, A new procedure for the destructuring of vegetable matter at atmospheric pressure by a catalyst/solvent system of formic acid/acetic acid. Applied to the pulping of triticale straw, Industrial Crops and Products 14 (2001) 139-144

[74]: J.H. Banoub, M. Delmas, Structural elucidation of the wheat straw lignin polymer by atmospheric pressure chemical ionization tandem mass spectrometry and matrix-assisted laser desorption/ionization time-of-flight mass spectrometry, Journal of Mass Spectrometry 38 (2003) 900-903

[75]: O. Dóka, D. Bicanic, M. Bunzel, Quantification of lignin in synthetic mixtures of xylan and cellulose powders by photoacoustic spectroscopy, Analytica Chimica Acta 514 (2004) 235–239

CHAPITRE IV

CARACTERISATION DU COMPORTEMENT THERMIQUE PAR THERMOGRAVIMETRIE

Chapitre IV : Caractérisation du comportement thermique par thermogravimétrie

I. INTRODUCTION

L'objectif de ce chapitre est de caractériser les comportements thermiques par pyrolyse des échantillons choisis dans le cadre de l'ACI. L'analyse thermogravimétrique (ATG) est une technique qui a été longuement utilisée pour étudier la pyrolyse de la biomasse [1-8]. Les pyrolyses sont menées selon un régime de pyrolyse lente (vitesse de chauffe à 10°C/min).

Les expérimentations de pyrolyse sont menées dans l'ordre suivant : mono-constituants, mélanges binaires et mélange ternaires. Concernant ces deux derniers, l'analyse thermogravimétrique a permis de plus d'étudier l'additivité du comportement thermique en comparant les résultats expérimentaux à ceux calculés théoriquement. L'influence de la préparation des mélanges (binaires) sur les résultats des analyses expérimentales a été aussi étudiée, avec par ailleurs une attention particulière portée à l'étude de l'influence des minéraux choisis sur le comportement thermique des échantillons imprégnés.

II. ETUDE DU COMPORTEMENT THERMIQUE DES MONO CONSTITUANTS

La courbe dérivée DTG du bois présente théoriquement trois pics correspondants aux trois constituants de base, ce qui a orienté les premières études vers un mécanisme de la pyrolyse du bois basé sur la superposition des mécanismes réactionnels de chacun de ses composés [9-12]. Dans un premier temps et avant d'étudier l'additivité (ou non) des comportements thermiques des constituants du bois, nous avons analysé les constituants seuls. Cette étude préalable est nécessaire dans notre cas pour plusieurs raisons :

a. définir leurs domaines et caractéristiques thermiques pour préciser dans les mélanges, les interactions éventuelles ;
b. tenter de déterminer les mécanismes primaires spécifiques, dans nos conditions, de chaque constituant.

Pour faciliter la comparaison, les courbes ont été normalisées par rapport à la masse d'échantillon restante à 100°C.

II.1 INFLUENCE DE L'ORIGINE DE L'ECHANTILLON

Nous avons donc étudié en premier lieu les comportements thermiques par ATG des trois principaux bio-polymères de la biomasse, issus de différentes origines. Le traitement thermique suit une programmation de température allant de 25 à 500°C selon une vitesse de chauffe de 10°C/min avec un pallier de 15min à 95°C pour éliminer l'eau adsorbée. Les résultats de l'analyse sont regroupés dans la figure IV.1. Les principales caractéristiques thermiques issues des courbes TG-DTG, tels que la température de début de dégradation T_0 correspondant à 1% de perte de masse, la température de maximum de perte de masse T_{max} et le pourcentage de résidu carboné à 400°C *% R.C*, sont données dans le tableau IV.1.

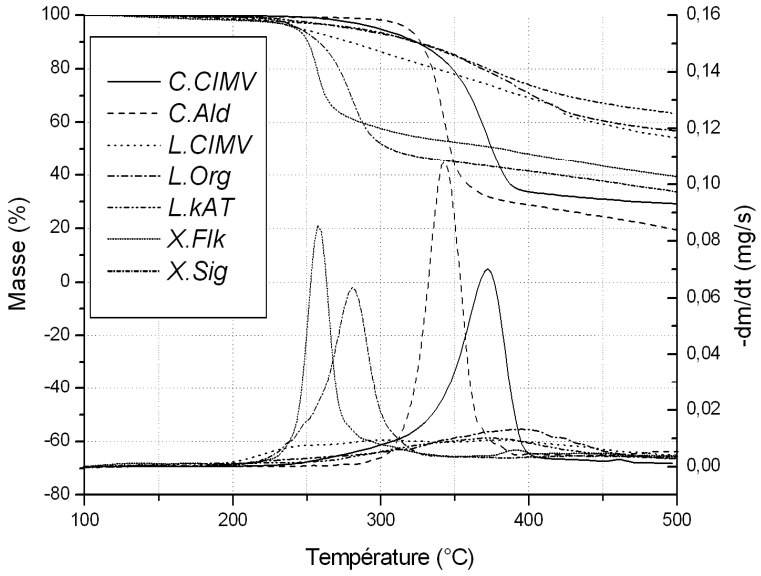


Figure IV.1: Courbes TG-DTG des mono constituants

Echantillons	***T_0 [a] (°C)***	***T_{max} [b](°C)***	***% R.C [c] (à 400°C)***
C.CIMV	255	374	34
C.Ald	276	343	29
L.CIMV	206	~379	69
L.Org	225	~395	70
L.KAT	185	~373	74
X.Flk	156	257	48
X.Sig	215	281	41

[a] *T_0 : température de début de dégradation à 1% massique de perte de masse*
[b] *T_{max} : température de maximum de perte de masse*
[c] *% R.C : pourcentage de résidu carboné à 400°C*

Tableau IV.1 : Caractéristiques thermiques des mono-constituants étudiés par ATG

II.1.1 Cellulose Aldrich/cellulose CIMV

Pour les échantillons de celluloses : *C.Ald* et *C.CIMV*, les températures de début de dégradation sont respectivement 276°C pour la *C.Ald* et 255°C pour la *C.CIMV*. Concernant les températures de maximum de perte de masse, un décalage de 30°C est observé entre les deux échantillons (voir tableau IV.1). De plus, une différence non négligeable est observée entre les domaines (ou intervalles) de température de ces deux constituants. En effet la dégradation de la *C.Ald* s'étend sur un domaine de température plus étroit (105°C) que celui de la *C.CIMV* (178°C) dont la quantité de résidu solide à la fin de la dégradation est supérieure à la première. Ces différences sont probablement dues à la présence de la lignine résiduelle dans la *C.CIMV* après extraction et qui retarde ainsi la dégradation de cette dernière.

II.1.2 Xylane bouleau sigma / Xylane bouleau Fluka

La courbe DTG du *X.Flk* présente un début de dégradation vers 156°C. La vitesse de perte de masse maximum se situe vers 257°C et la quantité de résidu carboné à 400°C est de 48%. En ce qui concerne le *X.Sig*, il apparaît que la température de début de perte de masse et celle correspondant à la vitesse maximale de perte de masse sont plus élevée (respectivement 215°C et 281°C). En effet, un décalage de 24 °C est observé entre les deux échantillons de xylanes, ce qui est certainement dû à un procédé d'extraction différent vu que ces deux échantillons sont de même origine qui est le bois de bouleau.

II.1.3 Lignine Organosolv/Lignine CIMV/Lignine Kraft AT

La lignine se dégrade dans un domaine de températures plus large que les autres bio-polymères du bois, sa décomposition commence à plus basse température que celle des autres constituants, mais à plus faible vitesse de perte de masse. La plus grande partie de la décomposition des trois lignines étudiées s'étend de 180°C à environ 500°C. Sans apparition d'un maximum bien distinct, l'intensité de la courbe de DTG devient plus importante vers 395°C pour la *L.Org*, 379°C pour la *L.CIMV* et 373°C pour la *L.KAT*. Ces différences de comportements thermiques s'expliquent par les modes d'extraction différents des lignines et leurs origines.

Pour récapituler, deux échantillons de même nature permettent d'enregistrer des comportements thermiques par ATG différents. Cela est dû dans la plupart des cas à l'origine/provenance de l'échantillon mais aussi au mode d'extraction et aux différents traitements chimiques et mécaniques qu'il peut subir lors de cette extraction.

Dans la suite de ce chapitre les échantillons imprégnés vont être notés comme suit : Cell-Metal pour les échantillons de cellulose, Xyl-Metal pour les échantillons de xylane, etc. Par exemple : Cell-Ni et Cell-Pt pour la cellulose imprégnée avec $NiCl_2$ et H_2PtCl_6, respectivement, ou Xyl-Mg pour le xylane imprégné de $MgCl_2$.

II.2 INFLUENCE DE L'ADDITION DES MINERAUX

II.2.1 Cellulose

La décomposition thermique de la cellulose a été étudiée intensivement durant plusieurs années [13-17]. L'effet de l'addition d'ions métalliques sur la pyrolyse de celle-ci et sur la distribution des produits volatils et non-volatils a été reporté dans plusieurs publications [18-26]. En outre, il a été trouvé que certains minéraux (tels que Ca, K, Na, Mg et Fe) ont un effet catalytique significatif et leur présence, même en petites quantités, est suffisante pour modifier considérablement le comportement pyrolytique de la cellulose et la biomasse de manière générale.

La figure IV.2 représente les profils des thermogrammes obtenus sur les échantillons de cellulose pure (*C.Ald*) et imprégnée avec les sels de minéraux choisis dans le cadre de l'ACI : $MgCl_2$, $NiCl_2$, $ZnCl_2$, H_2PtCl_6, KCl. Les paramètres caractéristiques du comportement thermique, déterminés sur les graphiques, sont reportés dans le tableau IV.2.

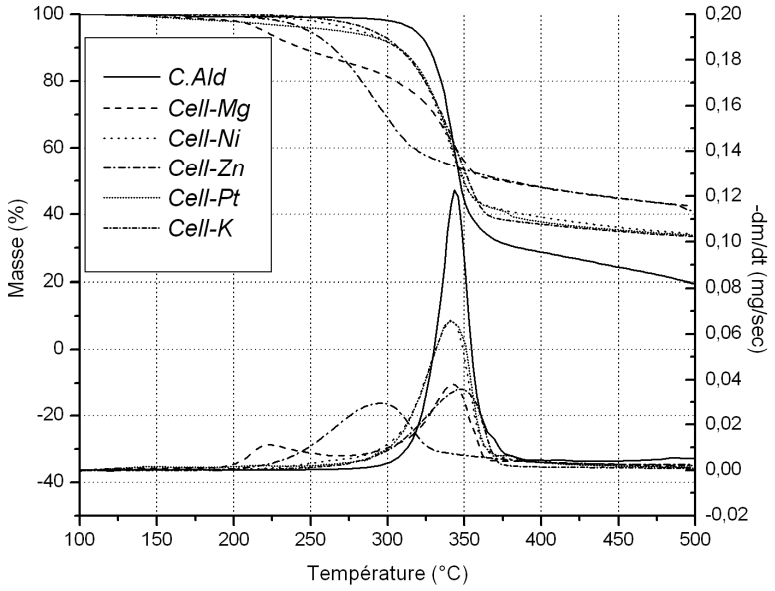


Figure IV.2 : Analyse thermogravimétrique des échantillons de C.Ald pure et imprégnée

Echantillons	***T_0 [a] (°C)***	***T_{max} [b] (°C)***	***% R.C [c] (à 400°C)***
C.Ald	276	343	29
Cell-Mg	168	222+342	48
Cell-Ni	232	342	39
Cell-Zn	215	295	48
Cell-Pt	158	341	38
Cell-K	253	335	37

[a] *T_0 : température de début de dégradation à 1% massique de perte de masse*
[b] *T_{max} : température de maximum de perte de masse*
[c] *% R.C : pourcentage de résidu carboné à 400°C*

Tableau IV.2 : Caractéristiques thermiques des échantillons de C.Ald pure et imprégnée

Afin de connaître l'influence de chaque minéral sur le comportement thermique de la cellulose, chacune des courbes représentant la dégradation de l'échantillon imprégné est comparée à celle de la cellulose pure.

L'addition de minéraux dans la *C.Ald* induit un changement dans son comportement thermique. Pour la cellulose imprégnée avec $NiCl_2$ et H_2PtCl_6, le mécanisme de décomposition correspondant à la dégradation classique de la cellulose ne change pas considérablement (figure IV.2) mais la quantité de résidu carboné à 400°C augmente de ≈10% (tableau IV.2). Avec Cell-Mg, il y a apparition d'un deuxième pic DTG dont le maximum se situe à 222°C et représente 15% de sa perte de masse. Par ailleurs, concernant la courbe DTG

de Cell-Zn, un décalage de 48°C vers les basses températures (T_{max}=295°C) est observé par rapport à la cellulose pure. Une importante augmentation du %R.C pour les échantillons de Cell-Mg et Cell-Zn à la fin de la dégradation est à noter. En ce qui concerne l'imprégnation de la cellulose avec KCl, les résultats montrent un comportement différent des deux derniers échantillons (Cell-Mg, Cell-Zn) mais qui se rapproche de celui de Cell-Ni et Cell-Pt. Un décrochement de la courbe DTG à plus basse température (T_0=253°C) mais, aussi un léger décalage de T_{max} (8°C) vers les basses températures par rapport à la cellulose pure sont observés. Une augmentation de 8% du résidu carboné à 400°C pour ce même échantillon est à noter.

En résumé, il a été démontré pour la cellulose, que l'addition de minéraux influence son comportement thermique. Cette influence est différente selon le minéral utilisé. Un effet intéressant a été noté pour les sels de magnésium et de zinc. L'addition de $MgCl_2$ a permis l'apparition d'un deuxième pic à basses températures tandis qu'avec $ZnCl_2$ c'est le pic de décomposition correspondant à la dégradation classique de la cellulose qui est décalé vers les basses températures, sans oublier une augmentation du %R.C pour les deux échantillons. Cependant, pour les sels de Ni^{2+}, Pt^{4+} et K^{+} l'effet est moins visible par rapport aux températures de maximum de dégradation mais une augmentation de la quantité de résidu carboné à 400°C est à noter (≈10%).

II.2.2 Hémicellulose (xylane)

Les résultats de l'analyse thermogravimétrique des échantillons de xylane (*X.Flk*) pur et imprégné avec $MgCl_2$, $NiCl_2$ et KCl sont reportés dans la figure IV.3.

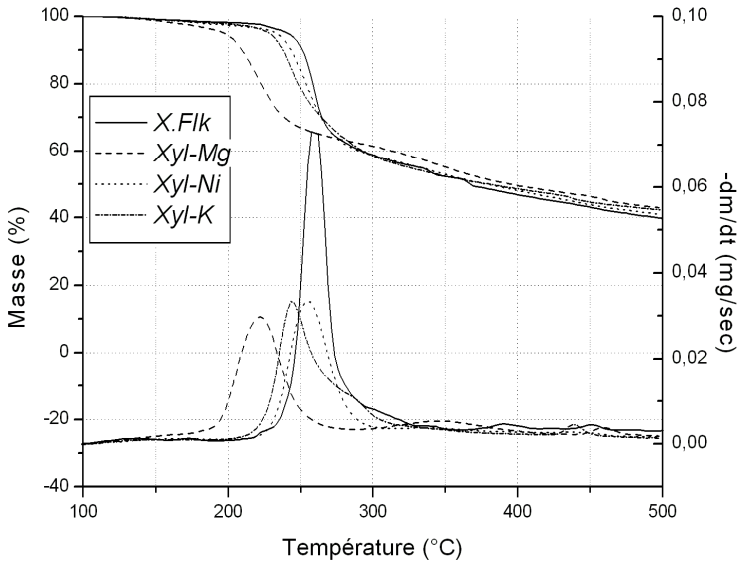


Figure IV.3: Courbes TG-DTG du xylane pur et imprégnés

De la même manière que pour la *C.Ald*, les paramètres caractéristiques de la dégradation thermique sont regroupés dans le tableau IV.3.

Echantillons	***T_0 [a] (°C)***	***T_{max} [b] (°C)***	***R.C %[c] (à 400°C)***
X.Flk	156	257	47
Xyl-Ni	154	255	48
Xyl-Mg	145	222	49
Xyl-K	156	243	49

[a] *T_0 : température de début de dégradation à 1% massique de perte de masse*
[b] *T_{max} : température de maximum de perte de masse*
[c] *% R.C : pourcentage de résidu carboné à 400°C*

Tableau IV.3 : Caractéristiques thermiques des échantillons de xylane

La perte de masse du xylane pur se fait visiblement selon un processus à une seule étape avec une température de début de dégradation vers 156°C et un maximum de perte de masse à 257°C. L'addition des sels métalliques permet de noter un comportement thermique distinct des échantillons de xylane imprégnés.

Ainsi, en comparant l'allure de la courbe DTG du xylane pur par rapport à celle du Xyl-Mg, une nette différence est notée au niveau de la température de maximum de perte de masse qui est décalée de 35°C vers les basses températures et par la même un début de dégradation à plus basse température. Ce n'est pas le cas pour le Xyl-Ni où les T_0, T_{max} sont

quasiment identiques à celles du xylane pur (tableau IV.3). Le mécanisme de décomposition correspondant à la dégradation classique du xylane est, selon l'allure de la DTG, peu modifié en présence du chlorure de nickel. Enfin, pour le Xyl-K, la température de maximum de perte de masse est légèrement décalée de 14°C vers les basses températures. Ceci peut être considéré comme un effet catalytique du KCl, comme pour le cas de l'imprégnation avec $MgCl_2$, qui interagit avec le xylane lors de la dégradation. Concernant les quantités de résidu solide, il est à noter que les valeurs à 400°C des échantillons imprégnés sont approximativement égales à celle du xylane pur (≈ 48%).

De même que pour la *C.Ald*, le comportement thermique du *X.Flk* change en fonction du type de métal ajouté. Un effet catalytique de KCl et $MgCl_2$ sur celui-ci est observé. Ces sels de potassium et magnésium permettent un décalage de la courbe DTG et donc une dégradation de l'échantillon chargé à plus basse température. Par ailleurs, pour l'échantillon *Xyl-Ni*, le minéral ajouté ne joue pas de rôle catalytique sur les caractéristiques thermiques du xylane ni sur la quantité de résidu carboné à 400°C qui reste quasi constante pour tous les échantillons imprégnés.

II.2.3 Lignine

Les thermogrammes la figure IV.4 représentent les échantillons de lignine (*L.CIMV*) pure et ceux avec addition de minéraux. Deux types d'addition sont étudiés ici, l'addition par imprégnation (notée : imp.) qu'on connaît déjà et celle par simple mélange mécanique (notée : mél.) de l'échantillon analysé avec le sel choisi. L'exemple est donné pour le sel de potassium et de magnésium.

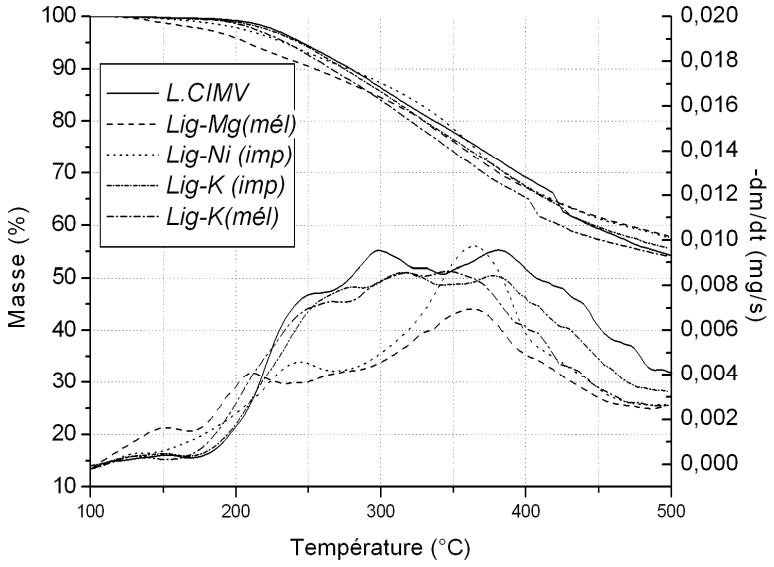


Figure IV.4 : Courbes TG-DTG de la L.CIMV avec addition de catalyseurs

La dégradation thermique de la lignine s'effectue sur un large domaine de température, ce qui est bien décrit dans la littérature et correspond à la structure complexe de la lignine [27,28]. Nous pouvons constater d'après les courbes TG-DTG de la figure IV.4 que la dégradation de la lignine pure et chargée ne présente pas de pic représentatif par rapport aux deux autres bio-polymères constituants la biomasse. Pour cette raison, nous n'avons pas vu l'utilité d'ajouter un tableau regroupant les caractéristiques thermiques des ces échantillon de lignine. Une simple constatation visuelle, et en prenant en considération les domaines de dégradation et les %R.C à 400°C, permet de voir que l'addition de minéraux n'influence pas considérablement le comportement thermique. Effectivement, la dégradation thermique s'effectue pratiquement dans le même domaine de température (entre 150 et 500°C) et les valeurs des %R.C à 400°C (varient entre 65 et 69%) sont quasi semblable entre elles. Concernant l'addition des minéraux, nous pouvons constater que quelque soit la méthode d'ajout du catalyseur (imprégnation ou mélange) les résultats sont quasi semblables.

III. ETUDE DU COMPORTEMENT THERMIQUE DES MELANGES BINAIRES

III.1 INFLUENCE DU MELANGEAGE

Dans ce paragraphe, nous cherchons à mettre en évidence d'une part l'influence du mélangeage sur les résultats de l'ATG, et d'autre part de retrouver, dans notre cas, les phénomènes observés très récemment par Hosoya et al. [29] sur les interactions entre les constituants dans les mélanges binaires.

Les mélanges binaires ont été préparés selon une proportion 1:1 en masse pour le mélange cellulose-xylane et 2:1 en masse pour le mélange cellulose-lignine et xylane-lignine.

III.1.1 Mélange cellulose Aldrich- xylane bouleau Sigma

L'analyse par ATG du mélange *C.Ald - X.Sig* a été effectuée selon une programmation de la température identique à celle appliquée aux mono-constituants. Les résultats sont reportés sur la figure IV.5 (les thermogrammes des composés purs sont également donnés).

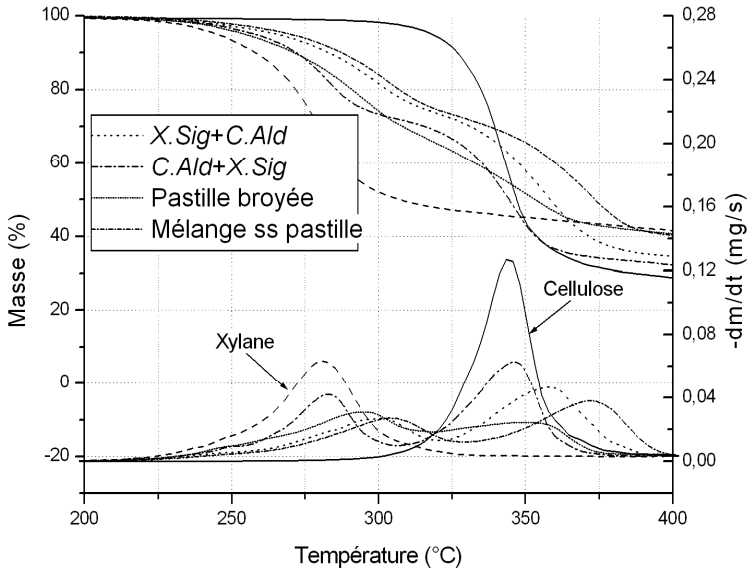


Figure IV.5: Thermogrammes d'ATG du mélange C.Ald - X.Sig selon différentes préparations

La méthode de préparation des mélanges binaires a été exposée, avec détails, dans le chapitre III. Rappelons tout de même que quatre mélanges binaires différents ont été préparés selon différentes manières:

- dépôt des deux composés dans le creuset sans mélange (xylane puis cellulose) ;
- dépôt des deux composés dans le creuset sans mélange (cellulose puis xylane) ;
- mélange mécanique sans pastille ;
- pastille (pression de 10 tonnes pendant 2 min) du mélange puis broyage.

Nous pouvons constater d'après les résultats de la figure IV.5 que le mode de préparation modifie sensiblement le comportement thermique du mélange binaire. Par ailleurs, quelque soit le mode de mélangeage utilisé, les thermogrammes obtenus présentent une dégradation thermique en deux étapes. Le premier pic correspond à la décomposition du xylane et le second à celle de la cellulose.

Par comparaison aux thermogrammes des composés purs, le maximum de perte de masse pour le pic de xylane est dans la majorité des cas décalé vers les hautes températures (décalage entre 14 et 23°C) sauf dans celui où il est placé au-dessus de la cellulose. Ceci est logique car comme le xylane se dégrade avant la cellulose qui ne le gêne pas dans ce cas (car elle est placée en dessous), il n'y a donc pas d'interactions importantes entre les deux composés. Concernant le pic de la cellulose le comportement thermique de celle-ci varie selon le mode de préparation. Un décalage important de 29°C est noté lorsque la cellulose est mélangée au xylane sans pastille.

Il peut être noté d'après les observations précédentes que le mode de préparation des mélanges a une influence sur les résultats de l'ATG. Ceci nous permet par la même de se projeter sur ce qui se passe entre les mono-constituants lors de la dégradation de la biomasse proprement dite. Cette influence est plus importante (en considérant les T_{max}) pour le xylane (dans le mélange) que pour la cellulose. Des décalages de 29°C peuvent être notés. Par ailleurs, nous observons que les pourcentages de pertes de masse des mélanges binaires sont proches dans tous les cas. L'effet du mélangeage le plus spectaculaire est celui de l'évolution de l'échantillon constitué par superposition du xylane sur la cellulose. Dans ce cas, les résultats ATG-DTG montrent l'indépendance des comportements thermiques des ces composants. Ceci a été expliqué par Hosoya et al. [29]. Le xylane placé au dessus de la cellulose se dégrade avant celle-ci et les vapeurs et gaz n'interagissent pas avec la cellulose placée en dessous.

III.1.2 Mélange cellulose Aldrich- lignine Bouleau CIMV

Afin d'étudier l'influence de la présence de la lignine dans le mélange binaire, le comportement thermique par ATG des différents mélanges de *C.Ald - L.CIMV* (superposition des mono constituants, mélangeage sans pastille et pastille broyée) a été étudié (figure IV.6).

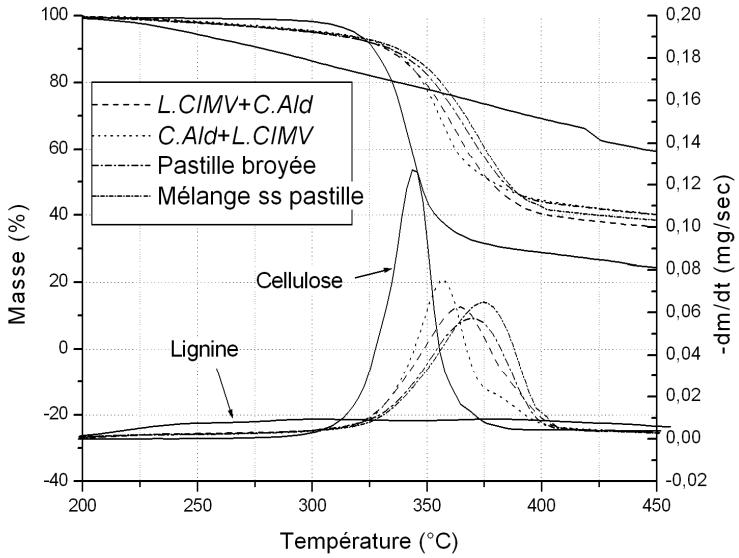


Figure IV.6: Thermogrammes du mélange C.Ald - L.CIMV selon différentes préparations

Il a été démontré, précédemment, dans l'étude du mélange *C.Ald - X.Sig*, que la dégradation thermique se traduisait par une décomposition en deux étapes, la première pour le xylane suivie de la dégradation de la cellulose. Dans le cas du mélange *C.Ald - L.CIMV*, la figure IV.6 montre que la décomposition se fait selon un pic plus large en une seule étape. La dégradation de la lignine dans le mélange binaire ne présentant pas de pic DTG caractéristique, celui-ci est attribué à la cellulose et est décalé par rapport au pic DTG de la cellulose pure vers les hautes températures (de 15 à 27°C). Ce décalage peut être dû non seulement à la manière de mélanger nos deux composés (effet du mélangeage) mais aussi à la présence de la lignine qui joue un rôle stabilisant. De plus, les courbes obtenues avec le mélange *C.Ald - L.CIMV* avant et après pastillage+broyage se superposent. Par conséquent la mise en forme de l'échantillon (la pastille) n'a pas d'effet sur le comportement thermique du mélange.

Par la suite, tous les échantillons seront mélangés mécaniquement, pastillés puis broyés pour assurer un mode de préparation constant dans les expériences d'ATG et d'analyse thermique couplée à la spectrométrie de masse.

III.2 VERIFICATION DE L'ADDITIVITE DU COMPORTEMENT THERMIQUE

Pour l'étude de l'additivité du comportement, les résultats expérimentaux de l'analyse ATG sont comparés à ceux de la théorie, calculés par simple additivité sur la base des comportements thermiques des mono constituants qui composent le mélange pris selon les mêmes proportions que précédemment.

Pour vérifier l'additivité des comportements thermiques nous considérons deux critères :

- les évolutions des températures caractéristiques ;
- les évolutions des masses résiduelles (en fonction de la température).

Sur les figures IV.7 à IV.9, les courbes TG-DTG des différents mélanges binaires ainsi que les courbes théoriques correspondantes ont été reportées.

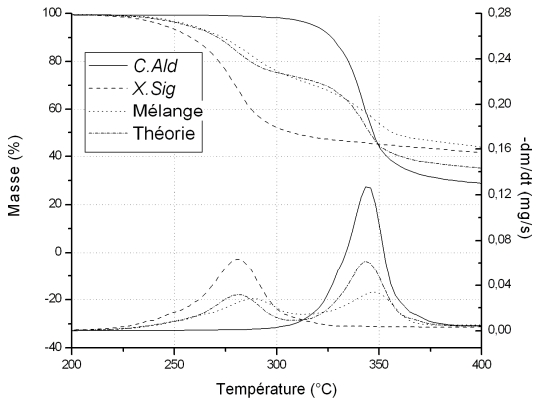


Figure IV.7 : Courbes TG-DTG du mélange C.Ald - X.Sig

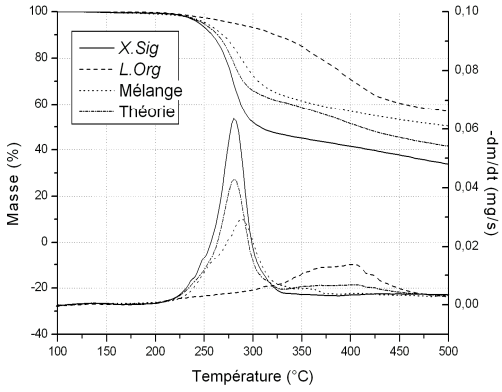


Figure IV.8: Courbes TG-DTG du mélange X.Sig - L.Org

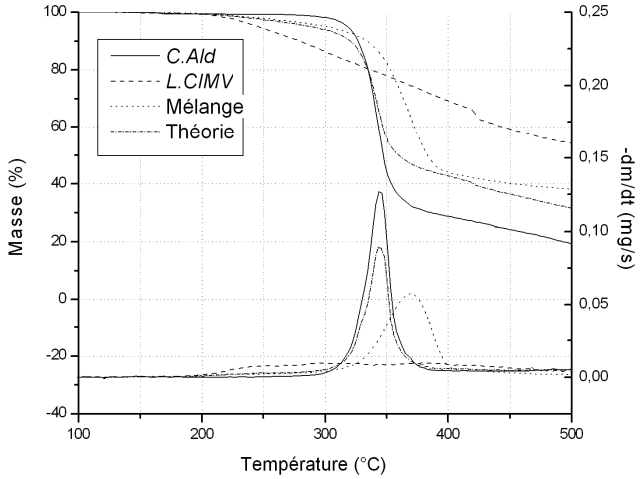


Figure IV.9: Courbes TG-DTG du mélange C.Ald - L.CIMV

Le tableau IV.4 regroupe les caractéristiques thermiques des différents mélanges binaires analysés par thermogravimétrie.

Echantillons	***T_0 [a] (°C)***	***T_0 (°C) TH****	***T_{max} [b] (°C)***	***T_{max} (°C) TH***	***% R.C [c] (à 400°C)***	***% R.C (à 400°C)TH***
C.Ald	276	-	343	-	29	-
X.Sig	215	-	281	-	41	-
L.CIMV	206	-	-	-	69	-
L.Org	225	-	-	-	71	
C.Ald + X.Sig	229	222	288+348	281+343	44	35
X.Sig +L.Org	199	217	288	281	57	51
C.Ald +L.CIMV	219	215	370	343	44	43

** TH: théorique*
[a] T_0 : température de début de dégradation à 1% massique de perte de masse
[b] T_{max} : température de maximum de perte de masse
[c] % R.C : pourcentage de résidu carboné à 400°C

Tableau IV.4: Caractéristiques thermiques des mélanges binaires (valeurs théoriques et expérimentales)

Comme précédemment vu, les profils DTG (expérimental et calculé) du mélange *C.Ald - X.Sig* présentent une dégradation classique en deux étapes (figure IV.7) avec un T_{max} expérimental de 288°C et de 348°C respectivement pour le xylane et la cellulose. Lorsqu'on compare les résultats expérimentaux à ceux établies si l'additivité était vérifiée, nous pouvons constater qu'il existe un léger décalage insignifiant (<10%) des pics de dégradation de la théorie vers les basses températures. De plus, les pourcentages de R.C théorique sont, aux erreurs expérimentales près, quasi identiques à ceux obtenus expérimentalement. Ceci montre que le comportement thermique de la cellulose n'est pas considérablement affecté par la présence du xylane (et inversement) par rapport aux températures caractéristiques de la dégradation mais il existe par ailleurs des interactions entre les deux puisque la quantité du résidu carboné à la fin de la décomposition change.

La figure IV.8 présente le cas du mélange *X.Sig - L.Org*. Les résultats dans ce cas montrent l'apparition d'un seul pic de perte de masse pour les deux courbes, expérimentale et théorique. La température correspondant au maximum de perte de masse pour l'expérimental est légèrement supérieure à celle de la théorie. Ce décalage est négligeable par rapport au calcul de la répétabilité. De la même manière que pour le mélange *C.Ald - X.Sig*, il n'y a pas de différences considérables au niveau des températures de maximum de perte de masse et le % R.C expérimental est supérieur à celui de la théorie.

De même pour les profils DTG obtenus pour le mélange *C.Ald - L.CIMV* (figure IV.9), une décomposition en une seule étape est observée pour les résultats issus de l'expérimentation et ceux obtenus par calcul. Le maximum du pic de DTG de la courbe expérimentale est décalé de 27°C vers les températures élevées, par rapport à la théorie. Ceci montre que la lignine affecte la dégradation de la cellulose et conduit donc au retardement la dégradation de celle-ci. Ceci a d'ailleurs été observé très récemment par Hosoya et al. [29].

On peut noter par ailleurs, que dans tout les cas à 400°C, le pourcentage de résidu carboné des mélanges binaires est légèrement supérieur à la valeur théorique obtenue à partir des composés purs.

En résumé dans cette partie consacrée aux mélanges binaires nous montrons que les températures caractéristiques sont proches de celles des constituants simples dans le cas des mélanges cellulose-xylane et xylane-lignine. Le cas du mélange cellulose-lignine est particulier. Dans ce mélange, l'effet stabilisant de la lignine est observé sur la dégradation de la cellulose, avec par exemple un décalage de T_{max} de l'ordre de 30°C vers les hautes températures. Par ailleurs, les pertes de masse suivent d'une manière satisfaisante la loi d'additivité.

IV. ETUDE DU COMPORTEMENT THERMIQUE DES MELANGES TERNAIRES

IV.1 VERIFICATION DE L'ADDITIVITE DU COMPORTEMENT THERMIQUE

Comme pour les mélanges binaires, l'additivité est évaluée en comparant les résultats expérimentaux (températures caractéristiques et % de perte de masse) des mélanges ternaires à la théorie. Celle-ci est calculée à partir des comportements thermiques des mono-constituants pris dans les mêmes proportions que dans le bouleau (Cellulose : 40wt. %, Xylane : 39wt. %, Lignine : 21wt.%). Dans le cas des mélanges imprégnés, la théorie est calculée de la même manière que précédemment mais à partir des mono-constituants imprégnés.

IV.1.1 Mélanges reconstitués

Deux mélanges ternaires différents ont été préparés puis analysés par ATG, ils se différencient par les types ou provenances des mono-constituants qui les constituent :

- *mélange 1* : *C.Ald+ X.Sig+L.Org*
- *mélange 2* : *C.Ald + X.Flk+L.CIMV*

De la même manière que les mélanges binaires, l'additivité est vérifiée en regroupant sur la même figure (figures IV.10 et IV.11) les résultats expérimentaux et théoriques afin de comparer les valeurs des températures caractéristiques et les %.R.C.

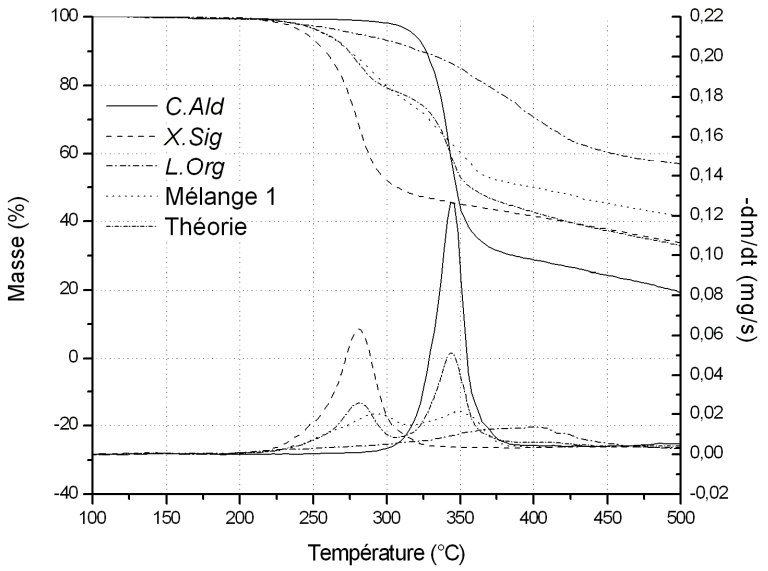


Figure IV.10: Courbes TG-DTG théoriques et expérimentales du mélange 1 (les courbes des mono-constituants correspondants ont aussi été rajoutées)

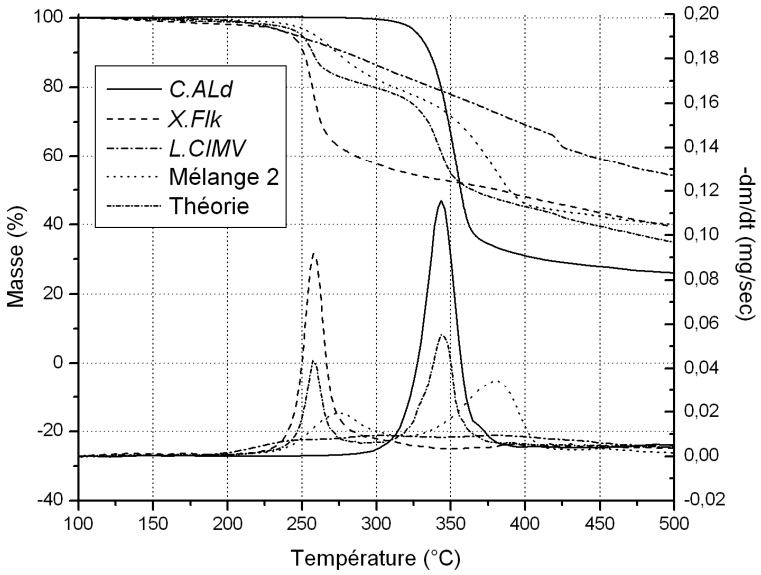


Figure IV.11: Courbes TG-DTG théoriques et expérimentales du mélange 2 (les courbes des mono-constituants correspondants ont aussi été rajoutées)

D'après les résultats de la figure IV.10 et 11 et après une brève comparaison des courbes expérimentales et théoriques, une meilleure reproductibilité est observée pour le

mélange 1. La courbe DTG de ce dernier présente tout de même un léger déplacement des températures réelles (ou expérimentales) vers les températures élevées par rapport à celles calculées à partir des thermogrammes des constituants seuls. Il est important de noter que le pic représentant le xylane est celui qui connaît un plus grand décalage (14°C) par rapport au pic de la cellulose (6°C). Ayant pour but de se rapprocher au mieux du mélange réel (le bois de bouleau) nous avons remplacé la *L.Org* du *mélange 1* par la *L.CIMV* (obtenue par extraction à partir du bois de bouleau) pour former le *mélange 2*. Les résultats ATG de ce dernier (voir figure IV.11) montrent un déplacement des maximas des pics plus marqué. Les températures de maximum de perte de masse de la courbe expérimentale sont décalées de 19 à 38°C vers les hautes températures par rapport à celles prévues par la théorie. Par ailleurs, la quantité de solide restante à 400°C est supérieure à celle prévue par la théorie pour le *mélange 1* et quasi-identique à la valeur théorique pour le *mélange 2*.

Dans la suite de l'étude, le mélange ternaire choisi est celui qui se rapproche le mieux du bois de bouleau. Le *mélange 2*, qu'on nommera biomasse reconstituée (***B.reconstit***) est celui dont les mono-constituants, excepté la cellulose (*C.Ald*), ont pour origine le bois de bouleau. Il est important de rappeler que le comportement thermique de la *C.Ald* se rapproche fortement de celui de la *C.CIMV* excepté une différence au niveau de la T_0 qui est due à la «non pureté» de celle-ci après extraction.

IV.1.2 Le bois de bouleau

Pour l'étude de l'additivité de l'échantillon de bois de bouleau, la courbe théorique a été calculée à partir des mono-constituants issus du bouleau : la *C.CIMV*, le *X.Flk* et la *L.CIMV*.

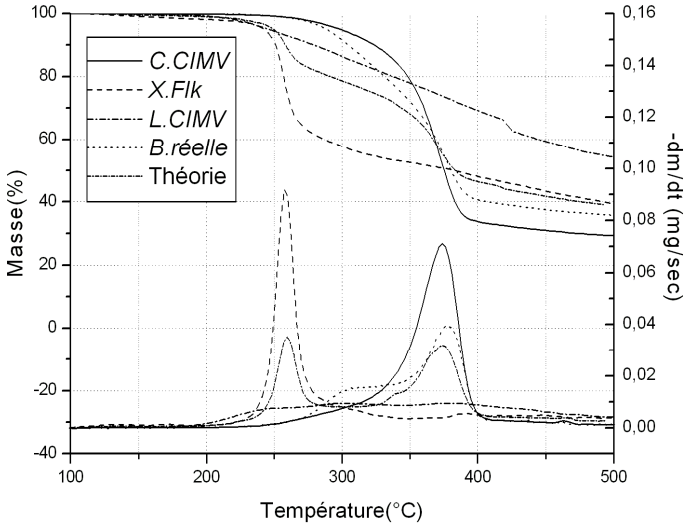


Figure IV.12: Courbes TG-DTG théoriques et expérimentales du mélange réel (la théorie a été calculée à partir de la C.CIMV, du X.Flk et de la L.CIMV)

Dans la figure IV.12, nous pouvons noter que l'échantillon de bois de bouleau présente deux pics non résolus. Il a été reporté dans la théorie [13,30], que les principaux constituants de la biomasse, la cellulose, l'hémicellulose et la lignine, se décomposent thermo-chimiquement dans les domaines de température suivants : 150-350°C, 275-350°C, 250-500°C, respectivement. La première étape de la dégradation thermique est ainsi attribuée, selon la figure IV.12, à la décomposition de l'hémicellulose, la seconde à la décomposition de la cellulose. La lignine se dégradant selon un large domaine de température, sa décomposition thermique ne présente pas de pic caractéristique sur les résultats de l'ATG des mélanges binaires et ternaires.

La comparaison des résultats expérimentaux et ceux obtenus à partir des composés purs si l'additivité était vérifiée montre que la courbe expérimentale présente deux maximas de dégradation non résolus et décalés vers les hautes températures. Celui de la cellulose se rapproche fortement de celui de la théorie alors que celui du xylane est déplacé de plus de 50°C vers les températures élevées. Ceci peut s'expliquer d'une part par la difficulté pour le xylane de représenter les hémicelluloses présents dans la biomasse et d'autre part par les minéraux présents naturellement dans la biomasse [31] qu'on ne peut pas inclure dans les prédictions.

IV.2 INFLUENCE DE L'ADDITION DES MINERAUX

IV.2.1 Mélanges reconstitués

L'effet de l'addition des différents sels de magnésium et de nickel dans la *B.reconstit* sur le comportement thermique de celle-ci est schématisé dans la figure IV.13. L'imprégnation des mélanges ternaires s'est faite de deux manières, l'une concerne l'imprégnation du mélange déjà établi et une deuxième qui regroupe les mono-constituants préalablement imprégnés. Un exemple est donné pour l'imprégnation avec $NiCl_2$, où la désignation *B.reconstit*-Ni est donnée pour le premier cas d'imprégnation et *B.reconstit*-Ni2 pour le second. L'échantillon *B.reconstit*-Mg est préparé selon la première méthode. Le tableau IV.5 regroupe les caractéristiques thermiques issues de l'analyse ATG de ces mélanges ternaires.

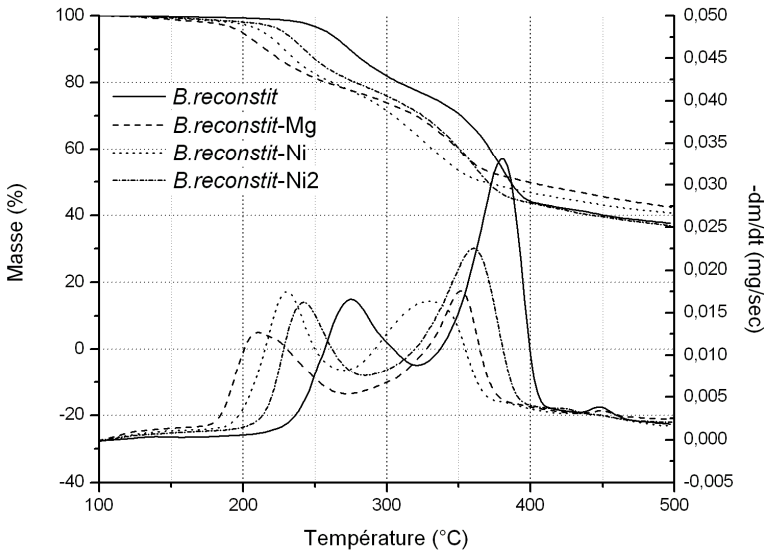


Figure IV.13: Courbes TG-DTG de la B.reconstit- Addition des minéraux

Composés	***T_0 [a] (°C)***	***T_{max} [b] (°C)***	***% R.C [c] (à 400°C)***
B.reconstit	220	277+381	44
B.reconstit -Mg	149	211+351	50
B.reconstit -Ni	161	231+330	47
B.reconstit -Ni2	171	241+361	43

[a] *T_0 : température de début de dégradation à 1% massique de perte de masse*
[b] *T_{max} : température de maximum de perte de masse*
[c] *% R.C : pourcentage de résidu carboné à 400°C*

Tableau IV.5 : Caractéristiques thermiques des mélanges reconstitués

D'après la figure IV.13, il peut être constaté que l'analyse ATG des mélanges ternaires imprégnés présente, comme pour le mélange pur, une dégradation en deux étapes.

L'addition de $NiCl_2$ et $MgCl_2$ dans la *B.reconstit* conduit à une modification du comportement thermique de celui-ci. D'après les courbes DTG, un décalage des deux pics vers les plus basses températures est observé et ceci pour tous les échantillons imprégnés. La variation la plus importante est obtenue pour l'échantillon imprégné avec $MgCl_2$ en présence duquel un décalage de 66°C vers les basses températures pour le 1er pic et une faible augmentation de la quantité de résidu carboné de 6% sont observés. Par ailleurs, concernant l'échantillon *B.reconstit*-Ni, la courbe de dégradation se caractérise par un écart de ≈ 50°C des deux pics caractérisant sa décomposition par rapport à la courbe du mélange non chargé et une quantité de résidu carboné qui ne varie pas considérablement. De plus, la manière d'imprégner l'échantillon met en évidence une modification du comportement thermique et des quantités de résidu carboné à 400°C. La différence est plus importante pour le pic du xylane.

L'analyse thermogravimétrique du mélange ternaire reconstitué a permis de voir l'influence de Mg^{2+} et Ni^{2+} sur son comportement thermique. Celle-ci est, d'après les résultats, importante puisque ces deux sels métalliques permettent un décalage des maximas des pics de la courbe DTG vers les basses températures. Ils permettent donc une dégradation du mélange imprégné à des températures inférieures à celles du mélange non-imprégné. Il est important de signaler, en se basant sur nos résultats précédents de l'analyse des mono-constituants et de l'additivité du comportement thermique des mélanges ternaires, que ce décalage est dû non seulement à la présence des minéraux mais aussi aux interactions qui peuvent exister entre les mono-constituants. De plus, comme les minéraux n'ont pas d'effet considérable sur la lignine, il est fort probable que le minéral ajouté se lie à la cellulose ou au xylane du mélange.

IV.2.2 Bois de bouleau

La figure IV.14 regroupe les résultats obtenus avec le bois de bouleau pur et le bouleau imprégné avec $MgCl_2$ et $NiCl_2$.

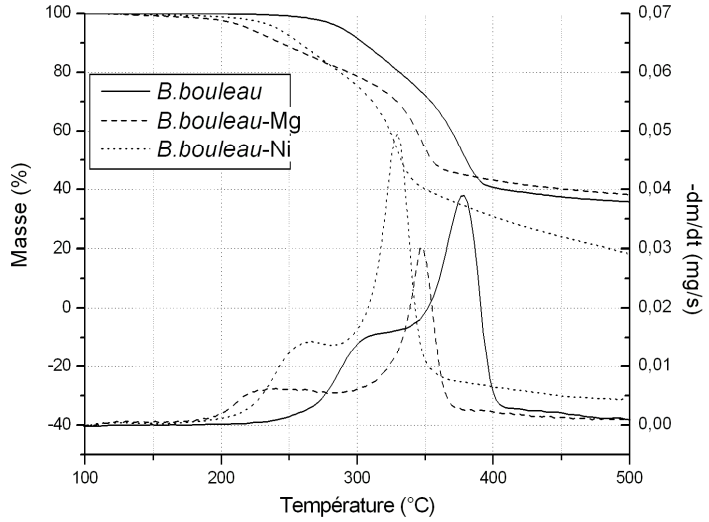


Figure IV.14: Courbes TG-DTG du bois de bouleau- Addition des minéraux

Comme pour le mélange pur, deux pics non résolus sont observés pour les courbes DTG du bois de bouleau imprégné. L'addition de $MgCl_2$, comme pour la *C.Ald* et le *X.Flk*, permet à celui-ci de se dégrader à des températures plus basses (45°C plus tôt que pour le bouleau pur). Nous pouvons également noter un déplacement des maximas des pics de DTG vers les basses températures (jusqu'à 75°C pour le 1er pic), signe de la catalyse de la dégradation thermique par ce minéral. Par ailleurs, en ce qui concerne $NiCl_2$, de la même manière celui-ci induit une dégradation du bouleau plus tôt et des températures de maximum de perte de masse plus basses. La quantité de solide résiduel à 400°C, quant à elle augmente d'environ 10% pour le *B.bouleau*-Ni mais reste quasi stationnaire pour le *B.bouleau*-Mg.

V. CONCLUSIONS

Dans ce chapitre nous avons étudié par ATG les mono-constituants de la biomasse, leurs mélanges binaires et ternaires et l'échantillon réel (bois de bouleau). En premier lieu, il faut rappeler les limites des mesures thermogravimétriques (voir Chapitre III notamment). Les températures caractéristiques (de début de dégradation, de vitesse maximale de perte de masse) sont reliées aux mécanismes de dégradation thermique (voir par exemple les publications de Mamleev et al., [32,33]). Expérimentalement, des différences de température de l'ordre de 10°C ne sont pas à notre avis significatives. De même, les masses analysées d'échantillon de l'ordre de quelques dizaines de mg entraînent le problème de la représentativité pour des matériaux hétérogènes comme la biomasse. Enfin les transferts de

masse et de chaleur ont une influence connue en ATG [34,35]. Moyennant ces limitations, il est cependant possible de présenter des conclusions intéressantes dans ce chapitre.

1. le mélangeage influence sensiblement les résultats de l'ATG. Ceci n'est pas nouveau, mais nous démontrons dans ce travail que l'effet du mode de mélangeage peut induire des variations sur les résultats expérimentaux (températures caractéristiques et % de perte de masse) du même ordre de grandeur que les effets de certains minéraux tels que Mg^{2+} et Zn^{2+} sur les échantillons de cellulose, xylane ou les mélanges ternaires.

2. les constituants interagissent entre eux, dans les conditions expérimentales utilisées. Plusieurs effets ont clairement été mis en évidence :

- l'effet stabilisant de la lignine sur la dégradation thermique de la cellulose. Ceci se traduit notamment par un décalage significatif des températures caractéristiques vers les hautes températures. Cet effet a été très récemment signalé par Hosoya et al. [29].
- l'influence des vapeurs (et gaz) issues de la dégradation du xylane sur le comportement thermique de la cellulose (le cas de la superposition de la cellulose sur le xylane).

3. l'influence des sels métalliques a une fois de plus été notée. Ceci se traduit par des effets variables selon le sel ajouté. Nous estimons que l'analyse thermogravimétrique ne permet pas à elle seule de caractériser ces effets. C'est pourquoi nous avons décidé de réaliser des études parallèles par pyrolyse-spectrométrie de masse (Py-SM) autorisant le suivi de la composition des vapeurs et gaz produits (voir Chapitre V). L'intérêt de l'étude parallèle ATG / Py-SM est illustrée dans notre publication [41].

4. nous montrons que l'utilisation de règles simples comme l'additivité ne permet pas de prévoir les résultats ATG d'un mélange de constituants à partir des résultats de chacun des constituants simples, tant du point de vue des températures caractéristiques que sur les pertes de masse. Ceci est en accord avec les travaux de Di Blasi [36-38] par exemple.

Au vu des limitations expérimentales de l'ATG et des phénomènes décrits ci-dessus, nous pouvons nous poser la question générale :

Les résultats de l'ATG sont-ils utiles pour caractériser le comportement thermique d'une biomasse ?

Cette question appelle plusieurs réponses :

1. cette technique est simple, rapide et conduit à des résultats simplement interprétables. Des données essentielles peuvent être obtenues comme les températures de dégradation

thermique, les évolutions de matières volatiles, etc. Dans ces domaines elle est donc incontournable.

2. cette technique est en revanche seulement descriptive. Elle autorise néanmoins les calculs de cinétique globale conduisant à des données utilisables pour la conception et les procédés. De plus, la mise en évidence des influences d'additifs (tels que les minéraux) est simple mais ne promet pas l'interprétation des phénomènes.

3. nous pensons, en accord avec la littérature, que le couplage de l'ATG avec des techniques analytiques (spectrométrie de masse, spectroscopie infrarouge,…) en phase de développement est une voie prometteuse permettant notamment de relier les pertes de masse observés en ATG à la composition chimique des volatils et donc d'accéder aux mécanismes chimique de la dégradation. C'est pourquoi, nous consacrons le chapitre suivant au couplage pyrolyse-spectrométrie de masse (Py-SM) et aux comparaisons ATG/Py-SM.

Pour terminer, il nous semble difficile de développer des méthodes prédictives du comportement thermique d'une biomasse donnée à partir des comportements thermiques de ses constituants. Plusieurs raisons simples supportent notre point de vue :

- la détermination des proportions des constituants est encore peu précise
- l'extraction des constituants d'une biomasse modifie sensiblement leur composition. C'est surtout le cas pour l'hémicellulose et dans une moindre mesure pour la lignine. Les conséquences sont de grandes incertitudes sur les comportements thermiques des constituants [39].
- Les composés extractibles influencent sensiblement le comportement thermique des biomasses [40]. Ceux-ci sont rarement pris en compte dans les méthodes prédictives.
- L'influence des minéraux, sur laquelle nous ne reviendrons pas car abondamment décrite dans ce chapitre.
- Les interactions entre constituants observés dans ce travail et décrits dans la littérature [29]. Le point de vue de C. Di Blasi [36] nous semble raisonnable.

[1]: M. Gronli, G. Varhegyi et al., Thermogravimetric analysis and devolatilization kinetics of wood, Industrial and engineering chemistry research 41 (2002) 4201-4208

[2]: L. Helsen, E. Van den Bulck, Kinetics of the low-temperature pyrolysis of chromated copper arsenate-treated wood, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 53 (2000) 51–79

[3]: C. Hindsgaul, J. Schramm, L. Gratz, U. Henriksen, J.D. Bentzen, Physical and chemical characterization of particles in producer gas from wood chips, Bioresource Technology 73 (2000) 147-155

[4]: J.J. Manyà, J. Arauzo, An alternative kinetic approach to describe the isothermal pyrolysis of micro-particles of sugar cane bagasse, Chemical Engineering Journal 139 (2008) 549-561

[5]: A. Zabaniotou, O. Ioannidou, E. Antonakou, A. Lappas, Experimental study of pyrolysis for potential energy, hydrogen and carbon material production from lignocellulosic biomass, International Journal of Hydrogen Energy 33 (2008) 2433-2444

[6]: P. Luangkiattikhun, C. Tangsathitkulchai, M. Tangsathitkulchai, Non-isothermal thermogravimetric analysis of oil-palm solid wastes, Bioresource Technology 99 (2008) 986-997

[7]: O. Ioannidou, A. Zabaniotou, E.V. Antonakou, K.M. Papazisi, A.A. Lappas, C. Athanassiou, Investigating the potential for energy, fuel, materials and chemicals production from corn residues (cobs and stalks) by non-catalytic and catalytic pyrolysis in two reactor configurations, Renewable and Sustainable Energy Reviews (2008)-In press

[8]: Y.H. Park, J. Kim, S.S. Kim, Y.K. Park, Pyrolysis characteristics and kinetics of oak trees using thermogravimetric analyzer and micro-tubing reactor, Bioresource Technology, (2008)-In Press

[9]: A.J. Stamm, Wood and cellulose science, Industrial and Engineering Chemistry (1956)48
[10]: D.F. Arseneau, The differentiel thermal analysis of wood, The Canadian Journal of Chemical Engineering 39 (1961)1915-1919

[11]: W.K. Tang, Effect of Inorganic Salts on Pyrolysis of Wood, Alpha-Cellulose and Lignine, FPL Research Paper N° 71, USDA Forest Products Laboratory (1967)

[12]: F. Shafizadeh, McGinnis, Chemical composition and thermal analysis of cottonwood, Carbohydrate Research 16 (1971) 273-277

[13]: S. Gaur, T.B Reed, Thermal Data for Natural and Synthetic Fuels; Marcel Dekker: New York, 1998

[14]: S. C. Moldoveanu, Analytical pyrolysis of natural organic polymers; Elsevier: Amsterdam, 1998

[15]: M.J. Antal, G. Varhegyi, Cellulose pyrolysis kinetics: the current state of knowledge, Industrial and Engineering Chemistry Research 34 (1995) 703-717

[16]: E.B. Sanders, A.I. Goldsmith, J. I. Seeman, A model that distinguishes the pyrolysis of D-glucose, D-fructose, and sucrose from that of cellulose. Application to the understanding of cigarette smoke formation, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 66 (2003) 29-50

[17]: M. Hajaligol, B. Waymack, D. Kellogg, Low temperature formation of aromatic hydrocarbon from pyrolysis of cellulosic materials, Fuel 80 (2001) 1799-1807

[18]:M.J.D. Low, C. Morterra, IR studies of carbons-V Effects of NaCl on cellulose pyrolysis and char oxidation, Carbon 23 (1985) 311-316

[19]: C.A. Zaror, I.S. Hutchings, D.L. Pyle, H.N. Stiles, R. Kandiyoti, Secondary char formation in the catalytic pyrolysis of biomass, Fuel 64 (1985) 990-994

[20]:G. N. Richards, Glycolaldehyde from pyrolysis of cellulose, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 10 (1987) 251-255

[21]: P.T. Williams, P.A. Horne, The role of metal salts in the pyrolysis of biomass, Renewable Energy 4 (1994) 1-13

[22]: G. Dobele, G. Rossinskaja, G. Telysheva, D. Meier, O. Faix, Cellulose dehydration and depolymerization reactions during pyrolysis in the presence of phosphoric acid, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 49 (1999) 307-317

[23]: G. Dobele, D. Meier, O. Faix, S. Radtke, G. Rossinskaja, G. Telysheva, Volatile products of catalytic flash pyrolysis of celluloses, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 58-59 (2001) 453-463

[24]: I. Tanczos, G. Pokol, J. Borsa, T. Toth, H. Schmidt, The effect of tetramethylammonium hydroxide in comparison with the effect of sodium hydroxide on the slow pyrolysis of cellulose, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 68-69 (2003) 173-185

[25]: G. Dobele, T. Dizhbite, G. Rossinskaja, G. Telysheva, D. Meier, S. Radtke, O. Faix, Pre-treatment of biomass with phosphoric acid prior to fast pyrolysis: A promising method for obtaining 1,6-anhydrosaccharides in high yields, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 68-69 (2003) 197-211

[26]: G. Dobele, G. Rossinskaja, T. Dizhbite, G. Telysheva, D. Meier, O. Faix, Application of catalysts for obtaining 1,6-anhydrosaccharides from cellulose and wood by fast pyrolysis, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 74 (2005) 401-405

[27]: J. Blazek, P. Buryan et al., Study of the thermal degradation of lignin in the inert atmosphere, Entropie 235-236 (2001) 6-11

[28]: M.V. Ramiah, Thermogravimetric and differential thermal analysis of cellulose, hemicellulose, and lignin, Journal of Applied Polymer Science 14 (1970) 1323-1337

[29]: T. Hosoya, H. Kawamoto, S. Saka, Cellulose-hemicellulose and cellulose-lignin interactions in wood pyrolysis at gasification temperature, Journal of Analytical Applied Pyrolysis 80 (2007) 118-125

[30]: K.G. Mansaray, A.E. Ghaly, Thermal degradation of rice husks in nitrogen atmosphere, Bioresource Technology 65 (1998) 13-20

[31]: M. Müller-Hagedorn, H. Bockhorn, L. Krebs, U. Müller, A comparative kinetic study on the pyrolysis of three different wood species, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 68-69 (2003) 231-249

[32]: V. Mamleev, S. Bourbigot, J. Yvon, Kinetic analysis of the thermal decomposition of cellulose: The main step of mass loss, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 80 (2007) 151-165

[33] V. Mamleev, S. Bourbigot, J. Yvon, Kinetic analysis of the thermal decomposition of cellulose: The change of the rate limitation, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 80 (2007) 141-150

[34]: G. Varhegyi, Aims and methods in non-isothermal reaction kinetics, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 79 (2007) 278-288

[35]: J.A. Conesa, A. Marcilla, J.A. Caballero, R. Font, Comments on the validity and utility of the different methods for kinetic analysis of thermogravimetric data, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 58-59 (2001) 617-633

[36]: C. Di Blasi, Modeling chemical and physical processes of wood and biomass pyrolysis, Progress in Energy and Combustion Science 34 (2008) 47-90

[37]: C. Di Blasi, Modeling and simulation of combustion processes of charring and non-charring solid fuels, Progress in Energy and Combustion Science 19 (1993)71–104

[38]: C. Di Blasi, C. Branca, G. D'Errico, Degradation characteristics of straw and washed straw, Thermochemica Acta 364 (2000) 133-142

[39]: S. Collura, B. Azambre, J-V. Weber, Thermal behaviour of Miscanthus grasses, an alternative biologica fuel, Environnemental Chemical Letter 3 (2005) 95-99

[40]: A.N. Shebani, A.J. van Reenen, M. Meincken, The effect of wood extractives on the thermal stability of different wood species, Thermochimica Acta 471(2008) 43-50.

[41]: A. Khelfa, G. Finqueneisel, M. Auber, J.V. Weber, Influence of some minerals on the cellulose thermal degradation mechanisms : thermogravimetric and pyrolysis-mass spectrometry studies, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 92 (2008) 795-799

CHAPITRE V

ANALYSE PAR PY-SM ET PY-CG/SM DES VAPEURS EMISES LORS DE LA PYROLYSE

Chapitre V : Analyse par Py-SM et Py-CG/SM des vapeurs émises lors de la pyrolyse

I. INTRODUCTION

Nous avons décrit dans le chapitre IV le comportement thermique des échantillons sélectionnés dans le cadre du projet « Biomasters » par thermogravimétrie (ATG). Cette dernière technique présente des avantages certains comme sa simplicité de mise en œuvre, mais aussi des inconvénients. Un inconvénient majeur est l'impossibilité de relier la perte de masse à la composition des molécules vaporisées. C'est pourquoi récemment se sont développées des techniques de couplage (ATG-SM et ATG-IR) permettant de suivre en parallèle les évolutions de la masse en fonction de la température et la composition chimique des vapeurs émises [1-4].

Dans ce chapitre, sur la base des informations fournies par l'ATG, la pyrolyse couplée avec la spectrométrie de masse (Py-SM) a été réalisée selon deux vitesses de pyrolyse : lente (10°C/min) et flash (10°C/ms). Par la suite, une étude dans les mêmes conditions, en pyrolyse couplée avec la chromatographie en phase gazeuse et la spectrométrie de masse (Py-CG/SM), a été effectuée pour une analyse de la composition chimique des molécules formées dans nos conditions.

Dans un premier temps, nous comparerons les résultats de pyrolyse pour une température finale de 400°C et une montée en température de 10°C/mn par ATG et par Py-SM. Nous décrirons et discuterons ensuite les résultats de la Py-SM à vitesse de pyrolyse lente. Dans ce cas, nous avons utilisé une technique de traitement des résultats (l'analyse en composante principale ACP) pour mettre en évidence les résultats essentiels parmi les nombreuses données expérimentales obtenues. Notre objectif a aussi été de proposer une méthodologie permettant de préciser l'effet des minéraux ajoutés. La Py-SM flash sera ensuite décrite et comparée avec la Py-SM à vitesse de montée de température lente. Enfin les résultats de la Py-CG/SM seront donnés et discutés.

II. COMPARAISON DES COURBES ATG ET PY-SM

Dans un premier temps et avec le but de relier les pertes de masse observées en ATG à la composition des vapeurs émises, les résultats des analyses ATG et Py-SM ont été comparés. Les résultats de l'ATG (à gauche sur les figures V.1, V.2, V.3, V.4 et V.5) sont les courbes de pertes de masses en fonction de la température ainsi que leurs courbes dérivées (DTG). Les courbes DTG sont comparées au courant ionique total (à droite sur les figures V.1, V.2, V.3, V.4 et V.5) exprimé en abondance ou intensité du signal SM (en unité arbitraire-U.A) en fonction de la température. Rappelons aussi que nous donnons les résultats réels. Ceci veut dire qu'un décalage en température sera systématiquement observé. Les profils donnés en Py-SM seront décalés de quelques dizaines de degrés vers les plus hautes températures étant donné le temps nécessaire, dans notre montage pour passer de la cellule de pyrolyse au détecteur (voir chapitre III). Ces courbes sont normalisées par rapport à la masse initiale de l'échantillon (m_0) en courant ionique par mg d'échantillon.

II.1 LIGNINE

La figure V.1 regroupe les résultats de l'ATG avec ceux du CIT (courant ionique total) pour les échantillons de *L.CIMV*.

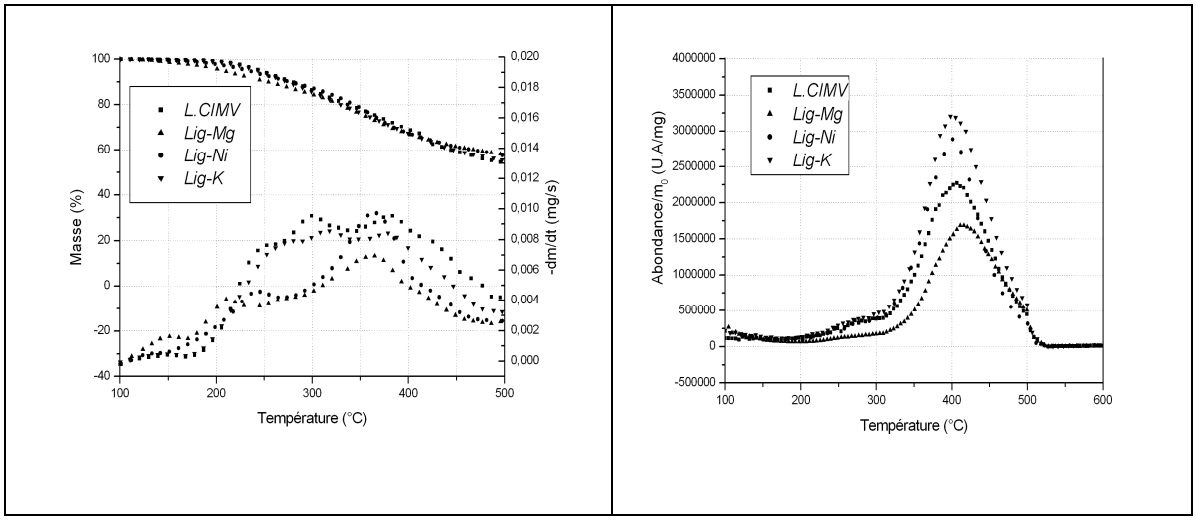


Figure V.1 : Courbes ATG (à gauche) et CIT (à droite) des différents échantillons de lignine et Lig-catas

Il est nécessaire de noter qu'il est difficile, dans le cas de la lignine, de rapprocher simplement les résultats des pertes de masse issus de l'ATG avec ceux des courants ioniques totaux. Nous pouvons noter la complexité des phénomènes et, dans les deux cas, un très large

domaine de température pour les évolutions observées. Dans les deux méthodes cependant nous constatons la très faible influence des minéraux.

II.2 CELLULOSE

Dans la figure V.2, une comparaison de l'évolution de la perte de masse (TG-DTG) et celle des CIT est donnée pour les échantillons de *C.Ald* pure et imprégnées.

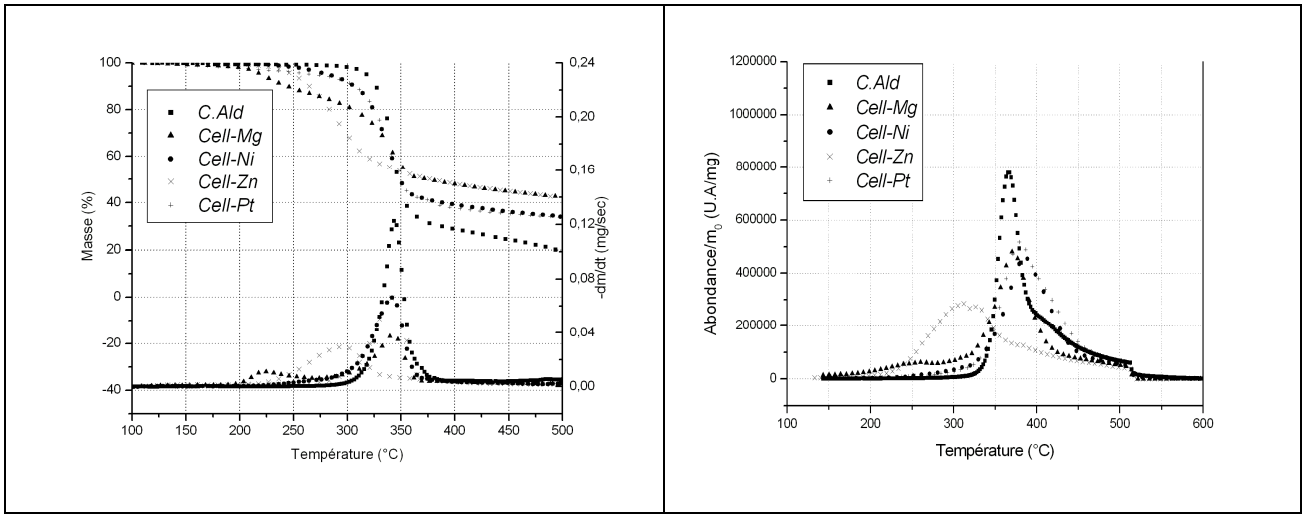


Figure V.2 : Courbes ATG (à gauche) et CIT (à droite) des différents échantillons de cellulose et Cell-catas

En prenant en considération les décalages de températures dues à la longueur de la colonne vide (10 m) dans le cas de la Py-SM, nous pouvons observer globalement des allures quasi similaires pour les résultats obtenus par les deux méthodes. Plusieurs constatations doivent cependant être faites :

- Au cours de la dégradation des échantillons, le pic principal correspondant à la perte de masse par dépolymérisation (ATG) correspond au pic principal en Py-SM.
- Dans le cas de la Py-SM (courbes de gauche), nous observons un épaulement vers la fin de la dégradation (vers les hautes températures) qui correspond à l'évolution thermique du solide formé lors de la pyrolyse. Ce pic n'est que peu observé en ATG (courbes de gauche). Nous pouvons raisonnablement expliquer cette différence dans les courbes par les différents phénomènes invoqués dans les deux techniques d'analyse : évolution des masses en ATG et courant ionique en Py-SM. L'évolution thermique du solide procède par perte de gaz comme le CO_2, le CO et l'hydrogène. Ces gaz peuvent conduire à des signaux forts en SM mais induisent des pertes de masse relativement faibles en thermogravimétrie.

- Plus intéressant, il est possible d'expliquer l'effet des minéraux et plus particulièrement ceux des sels de magnésium et de zinc. Le premier pic observé aux basses températures correspond aux évolutions de l'eau et de l'acide chlorhydrique. Nous reviendrons sur ce point plus loin dans ce chapitre.

II.3 XYLANE

Les résultats des pertes de masse issus de l'ATG avec ceux de la Py-SM pour les échantillons purs et imprégnés du xylane Fluka sont comparés sur la figure V.3.

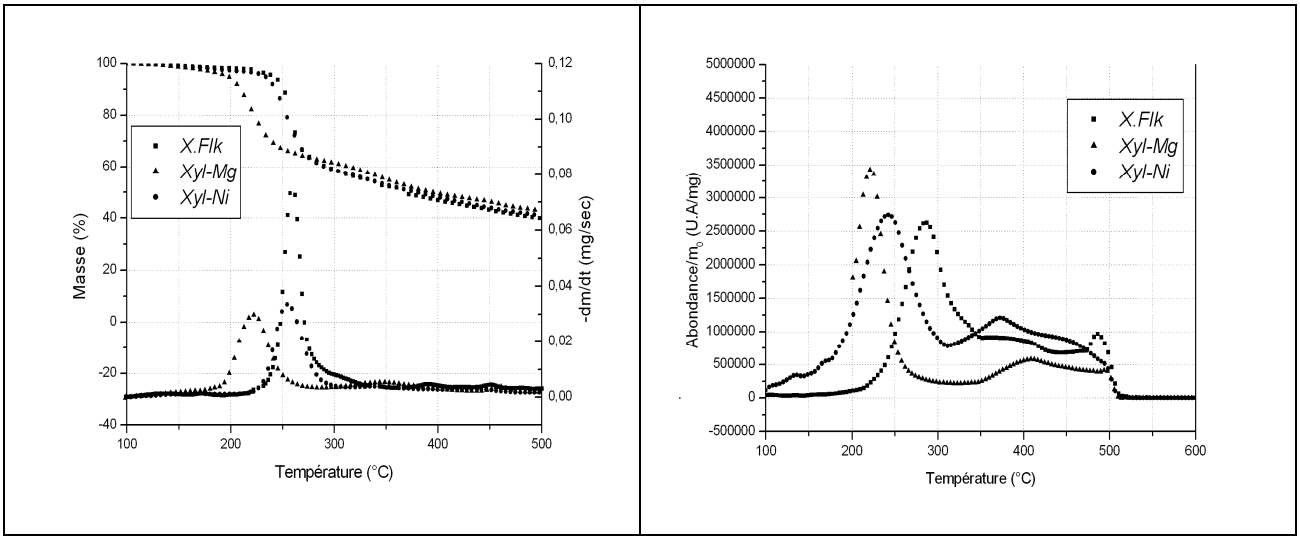


Figure V.3: Courbes ATG (à gauche) et CIT (à droite) des différents échantillons de xylane et Xyl-catas

La comparaison des résultats conduit aux remarques suivantes :

- Nous observons à nouveau, dans le cas des résultats de la Py-SM un épaulement vers les hautes températures. Ceci peut de la même manière être attribué à l'évolution thermique du solide.
- L'effet de l'addition des minéraux sur les résultats de l'ATG est proche de celui observé dans les CIT des résultats de la Py-SM. Cependant, l'effet du magnésium est spectaculaire, puisque que le xylane imprégné se dégrade dès 200°C.

II.4 MELANGES TERNAIRES

De la même manière que les mono-constituants, une comparaison entre les résultats ATG et Py-SM a été effectuée pour les mélanges ternaires : reconstitué et réel (voir figures V.4 et V.5).

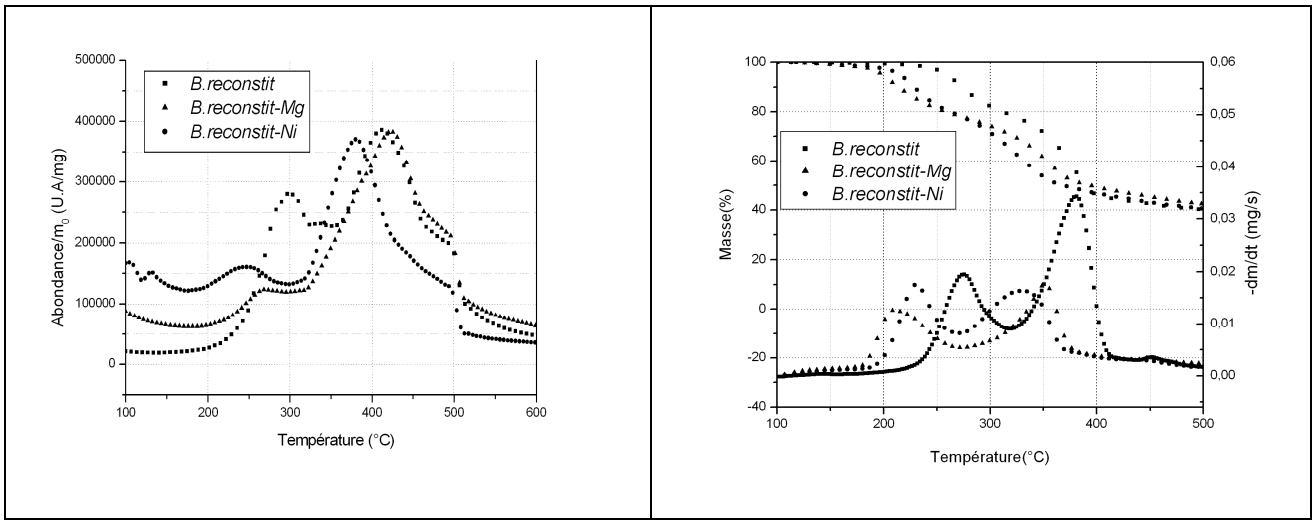


Figure V.4: Courbes ATG (à gauche) et CIT (à droite) des différents échantillons de B.reconstit et B.reconstit-catas

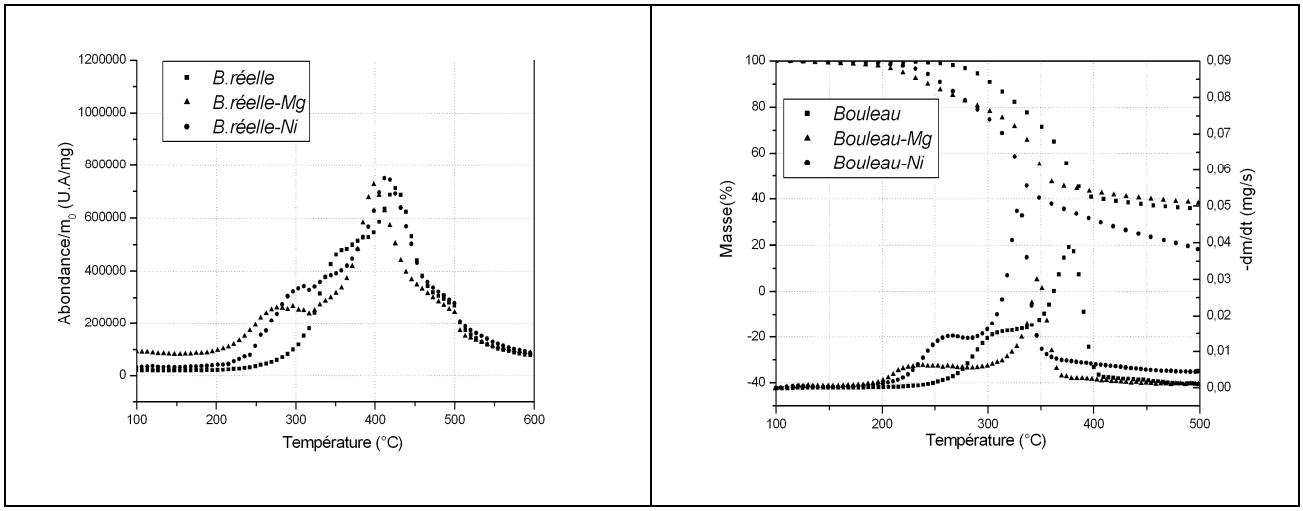


Figure V.5: Courbes ATG (à gauche) et CIT (à droite) des différents échantillons de bouleau et de bouleau imprégnés

Il est à noter d'après les figures V.4 et V.5, que comme pour les résultats de l'analyse thermogravimétrique, l'évolution des CIT en fonction de la température des mélanges ternaires se fait selon un mécanisme en deux étapes (dégradation des hémicelluloses puis de la cellulose). Globalement les allures des courbes thermogravimétriques et celles issus de la spectrométrie de masse sont comparables si on prend en considération les décalages de températures, dues à la longueur de la colonne vide en pyrolyse couplée à la spectrométrie de masse.

III. PY-SM : PYROLYSE LENTE

III.1 ETUDE DES SPECTRES DE MASSE MOYENS

A partir du courant ionique total correspondant à l'ensemble des signaux obtenus en fonction du temps/de la température, il est possible grâce au logiciel installé dans l'appareil d'accéder au spectre de masse moyen, dans l'intervalle de température voulu, pour chaque échantillon. Celui-ci représente l'intensité moyenne de tous les fragments issus des produits de pyrolyse de l'échantillon analysé [5]. La comparaison des résultats permet d'évaluer les quantités relatives moyennes des produits formés dans nos conditions de pyrolyse.

Les spectres de masse moyens des principaux constituants de la biomasse (*C.Ald*, *X.Flk*, *L.CIMV*) ayants subis un traitement thermique par pyrolyse lente jusqu'à 500°C sont regroupés dans la figure V.6. Il est intéressant de voir que la formation de l'eau (m/z 18), du monoxyde de carbone (m/z 28) et du dioxyde de carbone (m/z 44) dominent la distribution des produits issus de la pyrolyse des constituants de la biomasse (intensités élevées).

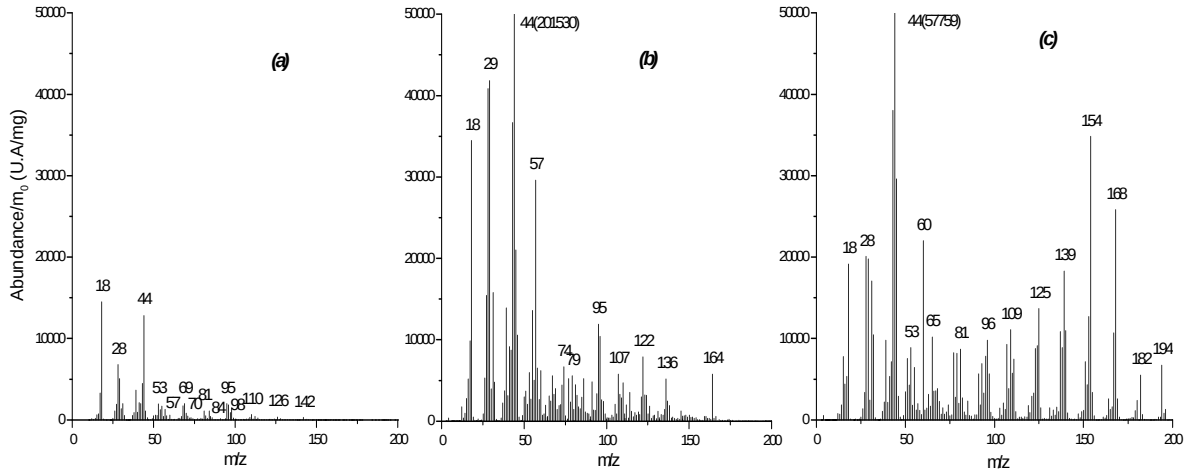


Figure V.6 : Spectre de masse moyen de la pyrolyse de : (a) - C.Ald, (b) - X.Flk, (c) - L.CIMV

Comme reporté dans nos travaux antérieurs, la dégradation de la *C.Ald* est essentiellement dominée par les gaz légers (tels que CO et CO_2), l'eau et les hydrocarbures oxygénés tel que : le formaldéhyde (m/z 30), les dérivés furaniques (m/z 96, 126, respectivement pour le furfural et l'hydroxy-méthyle furfural), et le lévoglucosane (m/z 144). L'addition de $MgCl_2$ et $NiCl_2$ change faiblement la composition chimique des vapeurs émises [6]. Pour le *X.Flk*, les changements dans la composition des produits de pyrolyse, dus à l'action de $MgCl_2$ and $NiCl_2$, sont établis par comparaison, dans la figure V.7, des spectres de

masse moyens des échantillons de xylane pur et imprégnés. Les principaux produits organiques issus du traitement thermique du xylane sont reportés dans la littérature comme étant le 2-furaldehyde (ou furfural : m/z 96) et la masse m/z 114. Cette dernière a été attribuée au 2-hydroxymethylène-tétrahydrofurane-3-one par Miyazaki et. al [7]. Gomez-Pardo et d'Angelo [8] ont démontré par la suite que la formule idéale pour cette masse est le 4-hydroxy-5,6-dihydro-2H-pyran-2-one. La série m/z 67, 79 et 95 est analogue à celle observée pour la cellulose (m/z 98, 110 et 126) [9] avec une différence de 31 amu qui est due à la perte d'un groupe hydroxyméthyle dans le xylane [10]. D'après la figure V.7, nous pouvons noter un léger effet des minéraux sur la composition des vapeurs et gaz émis vu le changement observé dans les fragments des spectres SM moyen correspondants.

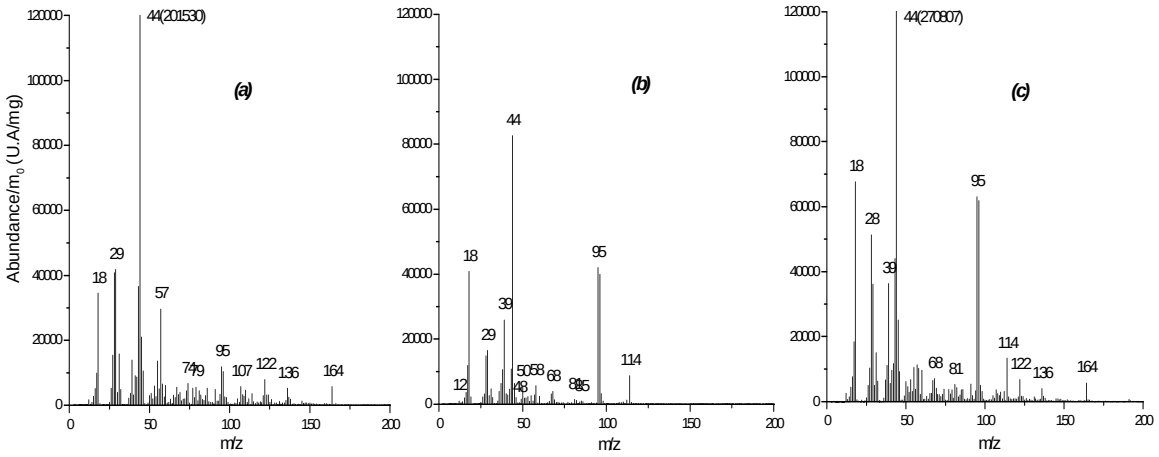


Figure V.7 : Spectre de masse moyen de la pyrolyse de : (a) -X.Flk, (b) - Xyl-Mg, (c) - Xyl-Ni

Pour les deux échantillons imprégnés (*Xyl-Mg* et *Xyl-Ni*), une augmentation de la quantité d'eau, des composés furaniques (m/z=68 et 96) et pyraniques (m/z=114) est observée par rapport au xylane pur. Par opposition, la quantité de CO_2 (m/z 44) diminue considérablement en présence de Mg^{2+}.

En ce qui concerne la lignine, les résultats présentés dans la figure V.8 confirment globalement nos remarques précédentes concernant l'effet de l'addition des sels métalliques. L'addition des minéraux dans la lignine conduit à une faible modification de la composition des produits issus de la pyrolyse. On retrouve généralement les mêmes fragments dans l'échantillon pur et imprégné avec des intensités plus ou moins élevées selon le fragment considéré.

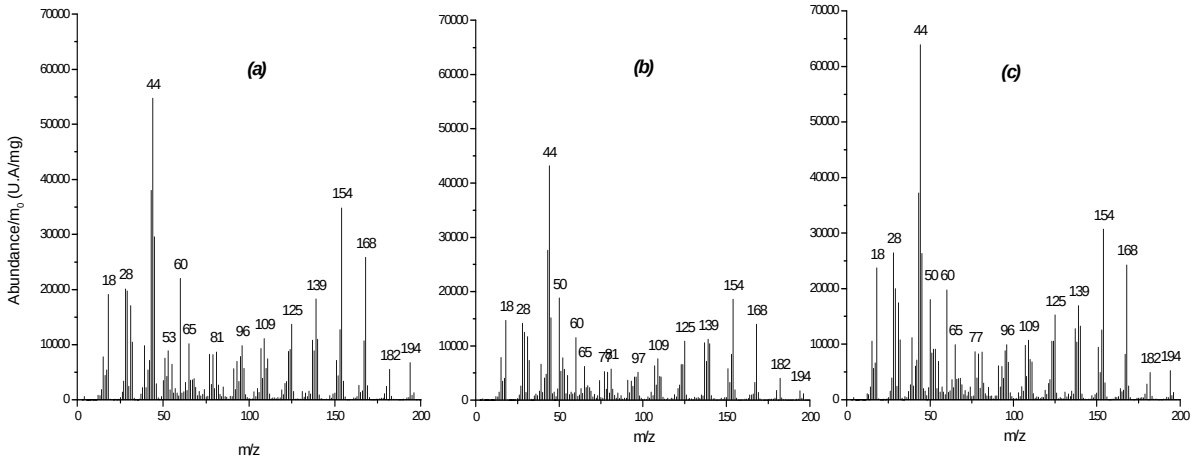


Figure V.8 : Spectre de masse moyen de la pyrolyse de : (a) - L.CIMV, (b) -Lig-Mg, (c) -Lig-Ni

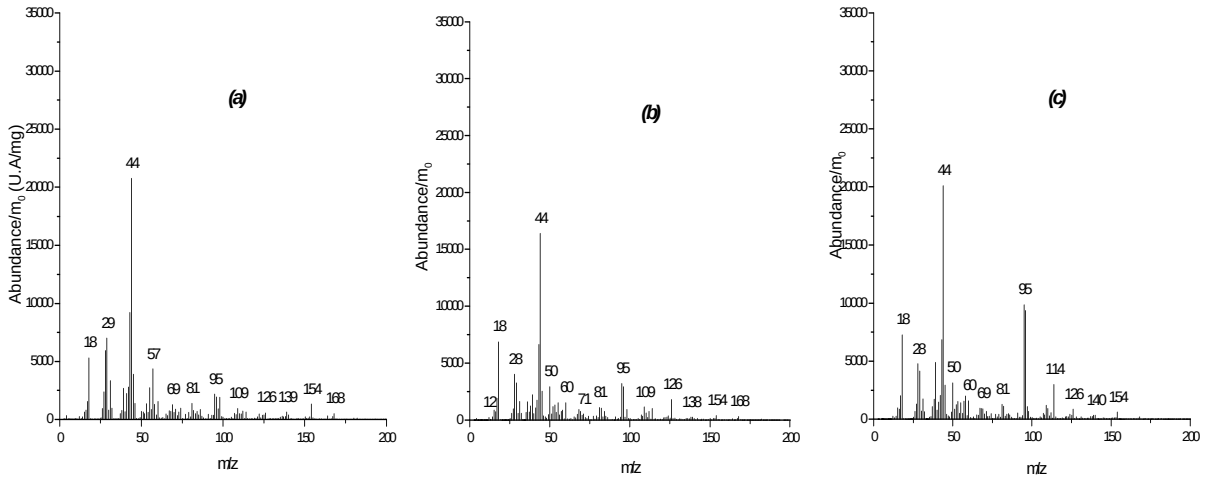


Figure V.9 : Spectre de masse moyen de la pyrolyse du : (a) – B.reconstit, (b) –B.reconstit-Mg, (c) - B.reconstit –Ni

Concernant les mélanges ternaires, il est important de noter que parmi les fragments qui constituent le spectre de la *B.reconstit* on retrouve logiquement ceux caractéristiques de la dégradation des principaux constituants de la biomasse (voir courbe (a) de la figure V.9). On retrouve ainsi les fragments m/z 18, 28, 44 (représentatifs de l'eau, du CO et du CO_2) et qui sont communs aux trois biopolymères constituants le bois. On retrouve également les fragments m/z 154 (syringol) et m/z 109 (guaicol) provenant de la lignine et enfin les fragments communs à la cellulose et le xylane comme le 5-Hydroxyméthyle furfural (m/z 126), le furfural (m/z 95, 96) et le furane (m/z 68, 69).

D'après les spectres de masse moyens (b) et (c) de la figure V.9 concernant les échantillons imprégnés, une légère modification des produits issus de la pyrolyse est observée par rapport à l'échantillon pur. Cette différence concerne les fragments m/z 44 et m/z 126. L'addition de Mg^{2+} et Ni^{2+} dans la B.*reconstit* permet d'augmenter la quantité des fragments m/z 95-96 représentants les dérivés furaniques, surtout en ce qui concerne l'échantillon imprégné avec $NiCl_2$.

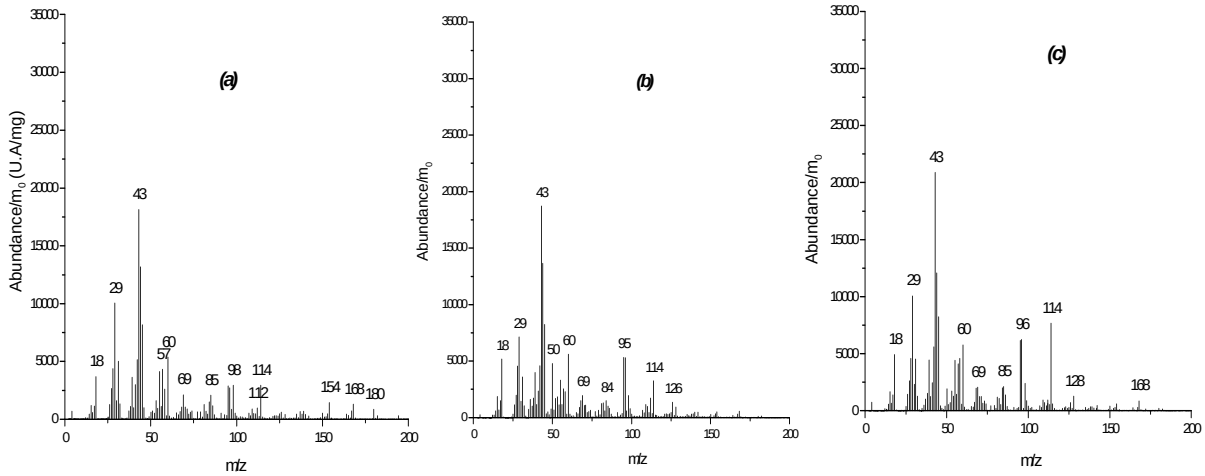


Figure V.10 : Spectre de masse moyen de la pyrolyse du : (a) - Bouleau, (b) -Bouleau-Mg, (c) -Bouleau-Ni

En ce qui concerne le mélange réel, des différences sont à noter par rapport au mélange reconstitué, c'est l'apparition des fragments m/z 114 et m/z 180 qu'on ne remarque pas pour la *B.reconstit* (figure V.10). De la même manière que pour le mélange ternaire précédent, on retrouve les mêmes fragments représentatifs des mono-constituants de la biomasse. L'addition de Mg^{2+} et Ni^{2+} dans le bois de bouleau permet d'augmenter la quantité du 4-Hydroxy-5,6-dihydro-2H-pyran-2-one (m/z 114) caractéristique de la dégradation du xylane et des dérivés furaniques de manière générale. L'imprégnation permet, cependant, de diminuer la quantité des produits caractéristiques de la décomposition thermique de la lignine. Parmi ces produits, on retrouve le syringol (m/z 154), le 4-méthylsyringol (m/z 168) et le 4-vinylsyringol (m/z 180).

III.2 ANALYSE EN COMPOSANTES PRINCIPALES (ACP)

Cette partie de notre travail a été réalisée en collaboration avec le docteur Michel Schneider (UFR SciFa de l'Université Paul Verlaine-Metz).

A chaque échantillon étudié par Py-SM correspond une somme de profils d'évolution

des différentes molécules formées en fonction du temps pendant la pyrolyse. Ceci correspond, dans nos conditions à environ 300 profils par échantillon. Par conséquent, il est difficile de comparer simplement les résultats obtenus. Par contre des méthodes de traitement des données et d'analyse factorielle, comme l'analyse en composantes principales, autorisent l'extraction des informations essentielles. L'analyse en composantes principales (ACP) fait partie des méthodes multifactorielles d'analyse des données et elle est plus particulièrement employée pour trouver des sous-espaces de faibles dimensions pour représenter au mieux un espace avec de grandes dimensions [11-14]. Nous ne présenterons pas les principes de cette technique ici. Deux excellents ouvrages traitent de cette méthode : Jean-Paul Benzécri et al., **Pratique de l'analyse des données- T1** (analyse des correspondances. Exposé élémentaire), Dunod Paris, 1984 et **Pratique de l'analyse des données- T2** (abrégé théorique. Études de cas modèle), Dunod Paris, 1984. Rappelons simplement que l'Analyse en Composantes Principales est une méthode d'ordination classique. A partir d'un ensemble de "n" objets dans un espace à "p" variables, son but est de trouver une représentation dans un espace réduit de "k" dimensions (k << p) qui conserve "le meilleur résumé " (au sens du maximum de la variance projetée). En d'autres termes l'ACP conduit à la réduction des dimensions d'un tableau par la définition de nouveaux axes (les composantes principales) issus de la combinaison linéaire des variables et permet d'obtenir des représentations graphiques qui constituent le meilleur résumé possible de l'information contenue dans un grand tableau de données.

Les données sont, selon la méthodologie décrite par Pappa et al. [13], pour l'étude des produits issus de la pyrolyse de la biomasse, le rapport de l'aire des profils m/z sélectionnés pour un échantillon sur l'aire du CIT correspondant. Vingt trois échantillons de cellulose, xylane et lignine, bois de bouleau et bois reconstitué ainsi que leurs échantillons imprégnés correspondants ont été étudiés. Les fragments m/z ont été choisis sur la base de la littérature dans le domaine [11-14] et des valeurs obtenues dans ce travail. Ce sont les profils des fragments suivants : m/z 16, 18, 26, 27, 28, 30, 43, 44, 45, 46, 60, 68, 69, 96, 98, 109, 114, 126, 154. Le logiciel Microsoft Excel a été employé comme outil de programmation pour les calculs de l'ACP. L'ensemble des données est rassemblé sous forme de matrice centrée réduite à "m" objets (échantillons) et n variables (rapports des aires de la SM). Dans notre cas, m = 23 et n = 19. La matrice covariance est calculée pour l'analyse, c'est une matrice carrée avec en colonne et en ligne les noms des variables. La totalité des résultats est regroupée dans le tableau V.1.

		m/z	16	18	26	27	28	30	43	44	45	46	60	68	69	96	98	109	114	126	154
		var	V1	V2	V3	V4	V5	V6	V7	V8	V9	V10	V11	V12	V13	V14	V15	V16	V17	V18	V19
C.Ald	Cell	1	0,73	14,50	1,10	1,95	6,75	1,35	4,50	12,75	1,10	0,30	0,58	1,73	1,98	1,85	1,48	0,33	0,24	0,38	0,01
	Cell-Mg (1)	2	0,79	18,61	0,79	1,61	6,98	1,02	6,05	13,95	1,35	0,24	0,61	0,67	1,21	1,00	0,51	0,42	0,14	1,07	0,00
	Cell-Mg (2)	3	0,56	18,38	0,60	1,23	3,68	0,90	5,30	10,27	1,25	0,23	0,53	0,57	1,32	0,89	0,46	0,37	0,11	1,24	0,00
	Cell-Mg (3)	4	0,51	6,13	0,68	1,29	3,31	0,59	6,94	13,19	1,69	0,28	0,83	1,23	2,19	2,44	1,19	1,10	0,25	3,50	0,02
	Cell-Ni	5	0,60	15,41	0,95	1,92	5,95	1,41	7,03	11,62	1,30	0,26	0,57	1,00	1,84	1,68	0,89	0,43	0,22	0,68	0,01
X.Flk	Xyl	6	0,66	4,39	0,66	1,96	5,20	0,51	4,64	25,58	2,65	1,33	0,79	0,41	0,51	1,33	0,31	0,35	0,44	0,23	0,06
	Xyl-Mg	7	0,91	11,69	0,50	0,69	3,43	0,60	2,43	18,58	1,42	0,46	0,53	0,88	0,31	8,98	0,21	0,10	1,95	0,05	0,00
	Xyl-Ni(1)	8	0,74	6,59	0,48	0,97	4,90	0,48	4,18	26,03	2,38	0,88	0,92	0,66	0,39	5,94	0,30	0,18	1,25	0,09	0,02
	Xyl-Ni(2)	9	0,67	4,83	0,49	0,96	4,14	0,44	4,40	23,61	2,39	0,82	0,94	0,76	0,42	6,78	0,33	0,21	1,39	0,11	0,03
	Xyl-Ni(3)	10	0,78	6,18	0,49	0,96	4,28	0,46	4,49	22,35	2,55	0,82	0,94	0,79	0,43	7,63	0,35	0,22	1,69	0,10	0,02
L.ClMV	Lig(1)	11	0,62	2,72	0,19	0,45	2,81	0,34	5,41	7,59	4,14	0,45	3,17	0,52	0,31	1,41	0,13	1,52	0,05	0,21	4,83
	Lig(3)	12	0,63	2,43	0,17	0,37	2,84	0,45	6,89	7,96	5,91	0,66	4,07	0,46	0,26	1,09	0,08	2,30	0,12	0,06	4,18
	Lig-Mg	13	0,67	2,95	0,18	0,48	2,75	0,28	5,62	8,57	3,29	0,30	2,48	0,43	0,32	0,91	0,15	1,43	0,02	0,19	3,57
	Lig-Ni	14	0,72	3,00	0,20	0,50	3,31	0,30	4,72	8,13	3,44	0,27	2,53	0,47	0,34	1,28	0,16	1,34	0,06	0,16	3,75
B.reconstit	B.recons	15	0,62	4,16	0,72	1,83	4,63	0,61	7,14	16,25	3,05	1,09	1,22	0,52	0,98	1,51	1,49	0,72	0,49	0,44	1,04
	B.recons-Mg	16	0,72	6,96	0,55	0,94	3,92	0,58	6,45	16,06	2,48	0,35	1,50	0,91	0,75	2,99	0,91	1,12	1,13	1,73	0,38
	B.recons-Ni	17	0,63	5,36	0,47	0,94	3,41	0,52	4,96	14,41	2,17	0,32	1,17	0,68	0,64	7,98	0,47	0,85	2,24	0,62	0,43
Bouleau	Brelle(1)	18	0,35	2,23	0,75	1,59	2,63	0,97	10,90	7,93	4,92	0,60	3,23	0,62	1,27	1,62	1,74	0,53	1,74	0,37	0,87
	Brelle(2)	19	0,29	1,55	0,73	1,51	2,36	1,11	11,15	7,15	4,95	0,57	3,30	0,72	1,35	1,95	1,35	0,54	2,35	0,55	1,05
	Brelle(3)	20	0,41	2,46	0,73	1,55	2,77	0,94	11,26	8,95	5,68	0,68	3,90	0,57	1,05	1,79	1,68	0,60	1,58	0,27	1,05
	Boul-Mg	21	0,39	3,04	0,65	1,14	2,63	0,84	10,81	7,89	4,81	0,20	3,28	0,86	1,12	3,12	1,12	0,68	1,90	0,78	0,29
	Boul-Ni	22	0,34	2,64	0,77	1,39	2,43	1,24	11,10	6,41	4,38	0,23	3,07	1,05	1,09	3,32	1,26	0,50	4,06	0,39	0,32
M.binaire	Cell-Xyl	23	0,55	3,72	0,70	1,74	4,44	0,51	6,80	19,19	2,42	1,01	0,88	0,53	1,26	1,38	1,58	0,52	0,31	0,56	0,03

Tableau V.1 : Pourcentages des aires des ions caractéristiques sur l'aire totale du CIT correspondant

D'après la matrice de corrélation (non donnée ici), il a pu être observé que les variables sélectionnées sont en général faiblement corrélées entre elles, exceptions faites pour les fragments : 16-43 (R_{16-43}= - 0,916), 26-27 (R_{26-27}= 0,916) et 45-60 (R_{45-60}= 0,945). Les chiffres mis entre parenthèses sont les coefficients de corrélation correspondants, positifs ou négatifs. Pour le cas des deux ions m/z 45-60 par exemple, la bonne corrélation peut être aisément expliquée par la fragmentation classique des composés acides [13,15].

Quatre composantes principales (ou PC) avec des valeurs propres supérieures à 1,8 et expliquant plus de 86% de la variance totale sont obtenues : *PC1*-34% ; *PC2*-29% ; *PC3*-13,9% et *PC4*-10%. Ces composantesprincipales sont définies mathématiquement grâce aux variables qu'elles définissent pour un certain nombre de fragments (voir tableau V.2).

PC1	26 (-) 154 (+) 27 (-) 109 (+) 69 (-) 60 (+) 28 (-) 18 (-) 45 (+) 68 (-) 30 (-)
PC2	43 (+) 16 (-) 98 (+) 44 (-)
PC3	114 (-) 46 (-) 96 (-)
PC4	46 (+) 96 (-) 114 (-)

(+) pour les corrélations positives et (-) pour les corrélations négatives

Tableau V.2 : Variables définissants les composantes principales (pour des raisons de clarification les fragments m/z correspondants sont donnés). Les variables de chaque PC sont donnés de la plus corrélée à la moins corrélée

Afin de mieux visualiser les résultats, la projection des échantillons sur les axes définis (composantes principales) permet d'observer leur répartition en fonction des variables choisies (intensités relatives des fragments). Le cas du domaine *PC1-PC2* est présenté dans la figure V.11.

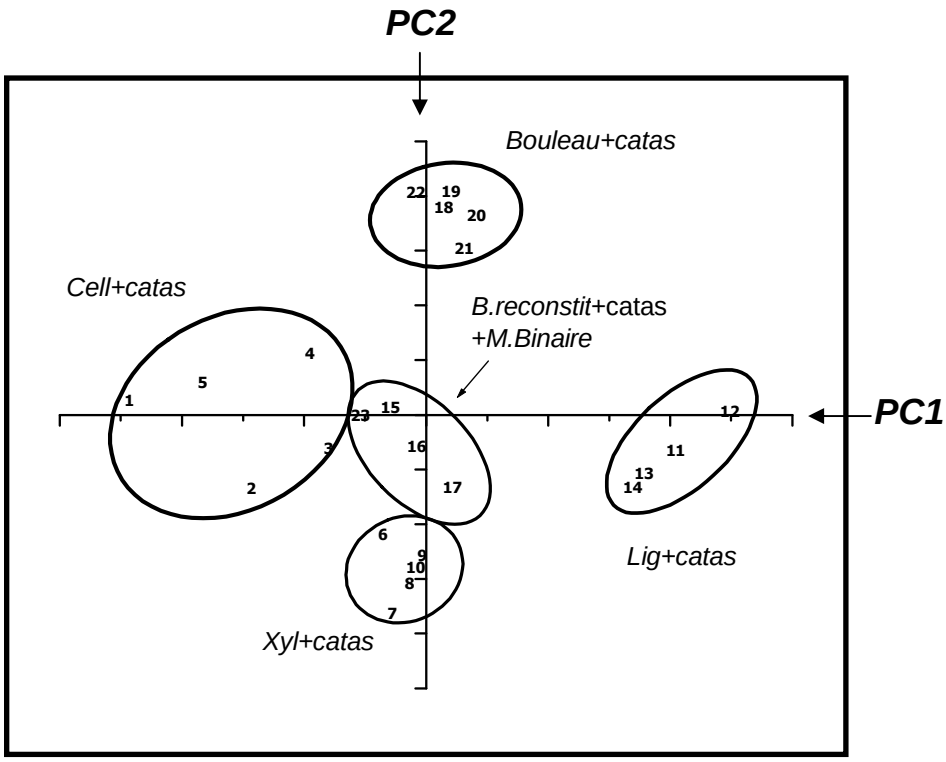


Figure V.11 : Résultats de l'ACP pour les axes PC1-PC2

Cinq groupes sont clairement distingués. Ils correspondent respectivement, à la cellulose pure et imprégnée (échantillons 1 à 5), au xylane pur et imprégné (échantillons 6 à 10), à la lignine pure et imprégnée (échantillons 11 à 14) et au bouleau pur et imprégné (échantillons 18 à 22). Les échantillons reconstitués, ternaires et binaires (échantillons 15-17 et 23) ont une position intermédiaire. Il peut être ainsi observé, dans nos conditions, que la dégradation thermique des échantillons étudiés conduit à des distributions différentes des produits de pyrolyse selon les origines des échantillons. Il est aussi constaté que l'imprégnation avec les minéraux choisis dans cette étude ne change pas considérablement les comportements thermiques à la fois des constituants et de leurs mélanges ou de la biomasse réelle. De plus, il est aussi observé que les échantillons reconstitués ont un comportement intermédiaire par rapport aux composés qui les constituent. A partir de ce point de vue, il peut être considéré que les échantillons de bois de bouleau (18 à 22) sont aussi clairement différenciés par rapport aux autres échantillons. Les échantillons de bouleau (imprégnés ou non) sont comparés aux autres échantillons par le *PC2*, défini essentiellement par le fragment m/z 43. Ce fragment, issu de la pyrolyse de tous les constituants de la biomasse, est représentatif des composés carbonyles légers tels que, l'acétone, le propanale-2-one, le 2,3-butadione et l'hydroxy-1-propanone-2 [16]. Ce fragment peut aussi être produit par les ions

acétyles de l'hémicellulose. La différence observée entre le bouleau et ses principaux constituants (ou le mélange de ses constituants) peut être alors expliquée par l'élimination des groupes acétyles du xylane pendant son extraction à partir du bois [17]. Il semble aussi que l'influence du xylane dans les échantillons reconstitués (échantillons 15, 23) consiste en une réduction de l'évolution de l'eau.

Les résultats de l'ACP pour les axes *PC1-PC3* (non présentés ici) comparent les échantillons de cellulose et de lignine, présentants des valeurs élevées en ions m/z 114, 46 et 96, aux autres échantillons. Le *PC4* permet de distinguer entre le comportement du xylane, celui des échantillons reconstitués, du bois de bouleau et leurs échantillons imprégnés correspondants. Ceci n'est pas observé pour la cellulose et la lignine. Dans les résultats de l'ACP pour le *PC1-PC4* (voir figure V.12) l'influence des minéraux peut être notée.

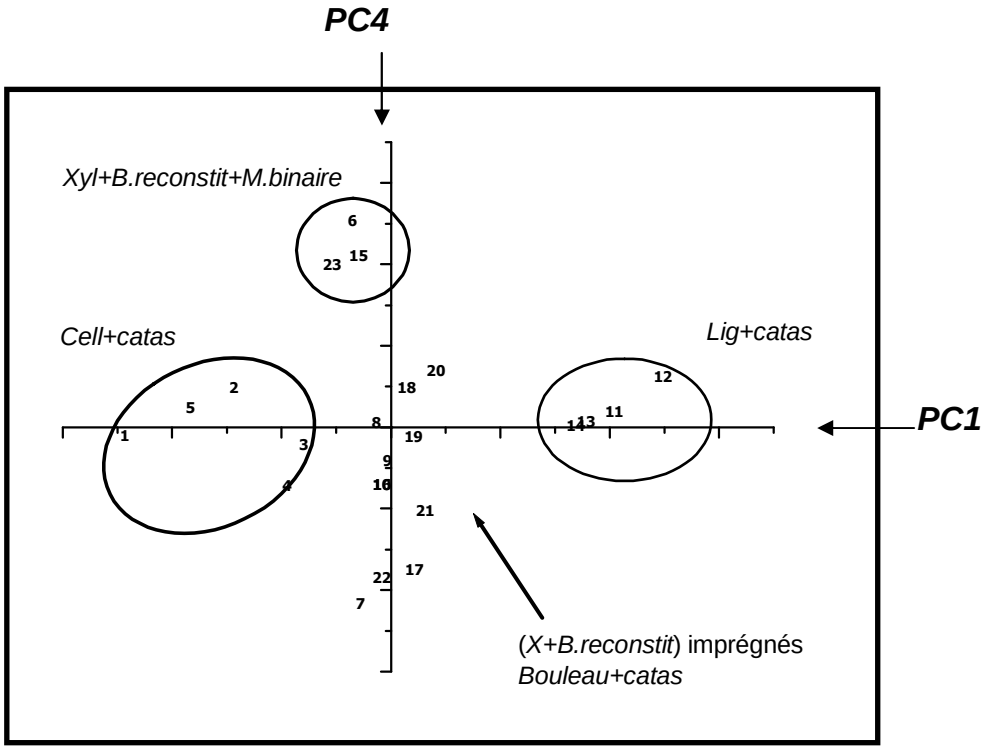


Figure V.12 : Résultats de l'ACP pour les axes PC1-PC4

Il est aussi utile de résumer les principaux effets et tendances de l'analyse de nos résultats en examinant les définitions des différentes composantes principales.

- ***PC1* est la combinaison de plusieurs contributions**. Les fragments m/z 154 et 109 correspondants respectivement au syringol et guaicol, principaux produits de la dégradation thermique de la lignine, discriminent de façon logique la lignine des autres échantillons [18,19]. A l'opposé, les échantillons de cellulose sont caractérisés par un pourcentage élevé en fragments m/z 26, 27, 30, 68 et 69 correspondants aux

composés carbonyles et un pourcentage élevé en eau (m/z 18) et CO (m/z 28). Les échantillons de xylane, de bois de bouleau et de *B.reconstit* présentent un comportement intermédiaire.

- ***PC2* compare essentiellement les pourcentages de m/z 43 (et m/z 16 avec lequel il est corrélé à R_{16-43}=-0,916) à ceux du CO_2 (m/z 44).** Le fragment m/z 43 peut représenter les ions acétyles de l'hémicellulose naturelle mais généralement la séparation du xylane à partir du bois provoque la fragmentation des groupes acétyles [17]. Le résultat présente un bon contraste entre les échantillons de bois de bouleau et ceux du xylane.

- ***PC3* compare les échantillons de cellulose et de lignine aux autres échantillons en considérant la combinaison de m/z 114 (caractéristique du pyranone et des dérivés furaniques réduits [13]) avec m/z 96 (caractéristique des dérivés furaniques [20]) et m/z 46.**

- ***PC4*, démontre de façon intéressante un effet net des minéraux parmi les échantillons imprégnés, et compare plus précisément le xylane et la *B.reconstit* imprégnés aux échantillons correspondants non imprégnés.** L'effet des minéraux peut être également observé pour le bois de bouleau mais pas pour les échantillons de cellulose et de lignine.

Pour résumer, les composantes principales *PC1-PC2* autorisent la séparation des échantillons étudiés selon les proportions des produits formés (voir tableau V.3).

Echantillon	***m/z 18***	***m/z 43***	***m/z 44***	***m/z 98***	***m/z 154***
C.Ald	>6	<7	>10	>0,5	<0,01
X.Flk	<12	<4,6	>18	<0,35	<0,06
L.CIMV	<3	<6,9	<8,6	<0,16	>3,5
B.reconstit	<7	<7,1	>14	>0,5	>0,03
Bouleau	<3,1	>10	<9	>1,1	>0,03

Tableau V.3 : Proportion pour chaque échantillon (y compris les échantillons imprégnés correspondants) des aires relatives pour les ions représentatifs de l'eau, du CO_2, des carbonyles, des sucres anhydres et du syringol

Les effets des minéraux :

Nous constatons que les effets des minéraux sont significatifs uniquement dans les cas du xylane et des échantillons contenant du xylane et de l'hémicellulose. En considérant que le pourcentage des aires de m/z 44 a une valeur quasi constante pour le bois de bouleau, pour les

échantillons reconstitués et le xylane (échantillons imprégnés ou non), il peut être observé que le pourcentage de m/z 96 augmente deux fois pour Mg^{2+} et 2,6 fois pour Ni^{2+} (voir tableau V.1). La même tendance est notée pour le fragment m/z 114. Ceci montre que les sels de magnésium et de nickel catalysent la formation de dérivés furaniques et pyraniques. Le pourcentage de m/z 46 (acide formique) diminue considérablement en présence des minéraux. Les carbonyles restent inchangés comme observé pour les fragments m/z 43, 45 et 60.

Synthèse des résultats de l'ACP :

Pour résumer, l'ensemble des informations fournies par l'ACP est :

Des différences dans la composition des gaz et vapeurs

La composition relative des gaz (CO, CO_2, H_2O) produits pendant la pyrolyse, dans nos conditions, peut être estimée. Considérant par exemple les rapports des pourcentages en CO/CO_2 et H_2O/CO_2 (voir tableau V.4).

Echantillons	***CO/CO_2***	***H_2O/CO_2***
Cellulose (échantillons 1- 5)	0,25-0,53	0,46-1,8
Xylane (échantillons 6 - 10)	0,17-0,21	0,17-0,63
Lignine (échantillons 11 - 15)	0,28-0,41	0,27-0,37
B.reconstit (échantillons 16 - 18+23)	0,23-0,28	0,25-0,45
Bouleau (échantillons 18 - 22)	0,30-0,38	0,21-0,42

Tableau V.4 : Rapport CO/ CO_2 et H_2O/CO_2 pour chaque échantillon (y compris les échantillons imprégnés correspondants)

Ces résultats sont en accord avec ceux de Yang et al. [15] pour la pyrolyse des constituants de la biomasse. L'hémicellulose conduit aux plus grands rendements en CO_2 et la cellulose en CO. Comme observé par Hosoya et al., il existe certaines interactions pendant la pyrolyse des échantillons reconstitués et certainement dans la biomasse [18]. Par exemple, pendant la pyrolyse du mélange hémicellulose- cellulose, l'hémicellulose fond à plus basse température que la cellulose. Par conséquent, la cellulose encore solide est recouverte de l'hémicellulose fondue permettant une volatilisation aisée pour les produits dérivés de l'hémicellulose et inhibant par la même la dégradation de la cellulose. Ces phénomènes peuvent être observés pour nos échantillons reconstitués (échantillons 15-17, 23). Plus spécialement pour le plan *PC1-PC3* (non donné), où les échantillons reconstitués et ceux de l'hémicellulose (échantillons 6-10) sont très proches mais clairement différenciés de ceux de la cellulose (échantillons 1-5) et de la lignine (échantillons 11-14).

L'influence des minéraux est limitée pour la cellulose et la lignine

L'effet des minéraux sur les échantillons étudiés ne peut pas être clairement démontré par l'ACP dans le cas de la cellulose et de la lignine. En considérant la production primaire des gaz et volatils, cet effet est dans nos conditions limité. L'effet des minéraux sur la biomasse est encore en plein débat mais il semblerait que l'influence sur la cellulose soit limitée particulièrement pour de faibles quantités de minéraux [13,21,22]. De plus, l'effet de l'addition des minéraux par imprégnation n'est pas important pour la cellulose, comme démontré récemment par Mamleev et al. [23]. Ces auteurs montrent que la dégradation thermique de la cellulose se passe à l'intérieur des micros fibrilles et que la structure solide de la cellulose est impénétrable pour les molécules ayant des dimensions supérieures à celle de l'oxygène. En conclusion, l'effet des minéraux sur la cellulose pendant la dégradation thermique est un phénomène de surface affectant légèrement le comportement thermique global.

Le principal effet des minéraux parmi les constituants est observé pour le xylane. Dans ce cas, l'évolution la plus importante est l'augmentation considérable de la production des dérivés furaniques et la diminution du pourcentage de m/z 46 (caractéristique de l'acide formique). Les mêmes tendances sont observées pour le bois de bouleau et les échantillons reconstitués contenant du xylane. Plusieurs auteurs ont observé des phénomènes identiques pendant la dégradation thermique catalytique de la biomasse [19,24,25].

En conclusion nous avons présenté dans ce paragraphe une méthode permettant de mettre en évidence les effets des minéraux sur le comportement thermique de la biomasse (et ses constituants) basée sur les résultats de la Py-SM. Cette méthode peut encore être améliorée en considérant les températures d'évolution des différents produits issus de la pyrolyse.

IV. PYROLYSE RAPIDE

IV.1 ANALYSE PY-SM

Des essais complémentaires ont été effectués sur de la cellulose pure et imprégnée avec $MgCl_2$ et $NiCl_2$ dans des conditions de pyrolyse rapide. La pyrolyse rapide consiste à suivre les produits de la dégradation thermique d'un échantillon soumis à une loi de montée en température > 100°C/min. Dans notre cas, le traitement thermique a été effectué avec une vitesse de montée en température de 10°C/ms (6.10^5 °C/min) jusque 400°C et maintien de la température (400°C) pendant 5 minutes avec un suivi de l'évolution des produits formés en fonction du temps. La température finale de pyrolyse a été fixée à 400°C sur la base des

résultats des analyses précédentes de thermogravimétrie, de Py-SM lente et selon l'examen des travaux de Hosoya et al. et Kawamoto et al. [18,26].

1) Optimisation des mesures

Dans le but d'optimiser les conditions opératoires de la Py-SM rapide et après avoir fixé la température finale à 400°C, nous avons déterminé le temps de pyrolyse optimal à 400°C. Différentes valeurs de ce temps ont été testées pour la pyrolyse de la *C.Ald*. La procédure est la suivante : on chauffe notre échantillon pendant 30 sec par exemple (à 400°C), on enlève l'échantillon du pyrolyseur et on laisse ensuite les vapeurs issus de cette pyrolyse traverser la colonne pour atteindre le detecteur de spectrométrie de masse, qui va donc fournir le CIT de la figure V.13 obtenus pendant 16 minutes d'analyse. Au-delà de 5 min les profils d'évolution des produits formés n'évoluent plus sensiblement, d'où le choix de 10 minutes à 400°C pour les échantillons dans la suite de nos expériences en Py-SM rapide.

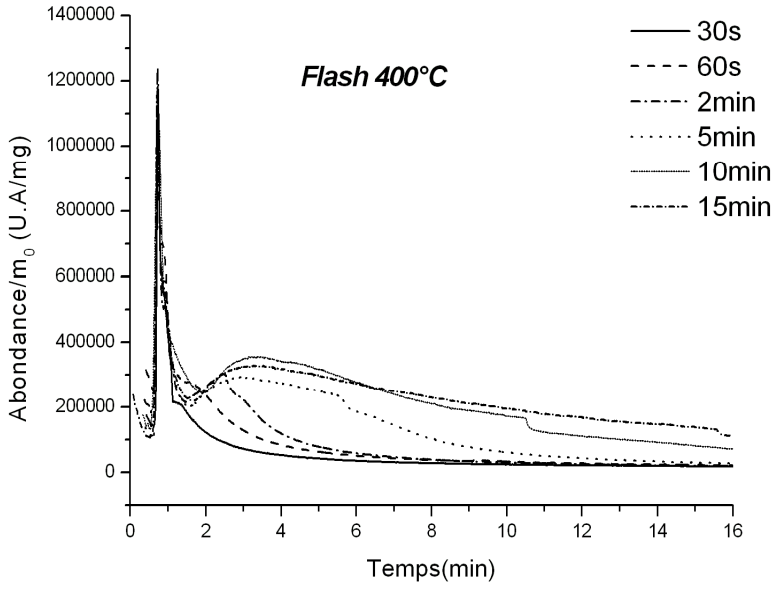


Figure V.13 : Essais sur les temps de pyrolyse flash de la C.Ald

2) Résultats de la pyrolyse rapide

Il est important de noter que pour une meilleure comparaison les CIT enregistrés au cours de l'analyse ont été normalisés par rapport à la masse initiale (m_0) de l'échantillon de départ. En présence de minéraux, les rendements en solides augmentent légèrement et la décomposition thermique a lieu plus lentement que dans la décomposition en absence de catalyseurs (voir figure V.14).

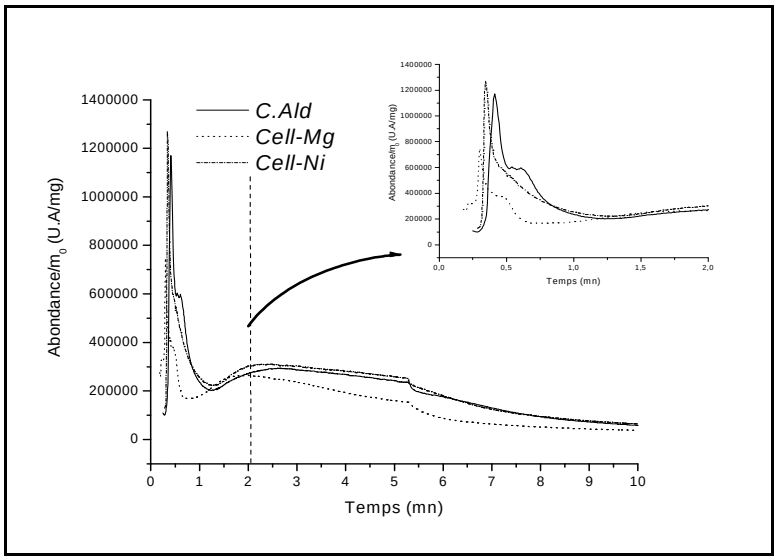


Figure V.14 : Courant ionique total pour la pyrolyse flash à 400°C (5mn) de la cellulose pure et imprégnée

Une information supplémentaire peut être obtenue concernant l'effet de la catalyse en comparant l'évolution des profils des divers produits volatils formés pendant la décomposition thermique. Ces profils sont obtenus par extraction des ions définis par le rapport masse/charge (m/z), à partir des courants ioniques totaux de la figure V.14. Il doit être noté que la spectrométrie de masse a des facteurs de réponse différents pour les composés émis, ce qui limite les analyses quantitatives. Cependant, l'ensemble des composés sont quantitativement comparables [27]. En se basant sur la littérature [11-14] ainsi que sur l'analyse ACP de ce même chapitre, un certain nombre d'ions caractéristiques des vapeurs issus de la pyrolyse de la cellulose a été choisi. Les identités correspondantes aux ions sélectionnés sont regroupées dans le tableau V.5. Les aires relatives de ses pics ($\%Aire\ du\ \ pic = \frac{Aire\ du\ \ pic\ de\ l'ion\ choisi}{Aire\ du\ CIT} \times 100$) sont également calculées et rajoutées dans ce tableau.

		Cell	*Cell-Mg*	*Cell-Ni*
m/z	**Ion**	**%Aire pic***	**%Aire pic**	**%Aire pic**
18	H_2O^+	3,61	6,01	3,14
28	CO^+	1,93	2,35	1,78
30	$CH_2O^{\bullet+}$	0,80	0,35	0,68
44	CO_2	4,35	4,58	3,99
46	$HCOOH^+$	0,13	0,18	0,13
60	$HOCH_2CHO^+$ /CH_3COOH	0,66	0,51	0,50
68	$C_4H_4O^+$	1,89	1,28	1,95
96	$C_5H_4O_2^+$	1,75	2,05	2,40
126	$C_6H_6O_3^+$	1,97	4,19	2,18

** Les aires sont calculées sur 10 minutes.*

Tableau V.5 : Fragments sélectionnés et intégration de leurs aires. Les résultats sont exprimés en % du CIT et normalisés par mg d'échantillon

Ainsi, pour mieux apprécier l'influence de l'addition des minéraux sur la distribution des produits de pyrolyse, il a été reporté sur la figure V.15 les différentes aires relatives du tableau V.5 pour les fragments présentant les pourcentages les plus importants : m/z 18, 28, 44, 68, 96 et 126.

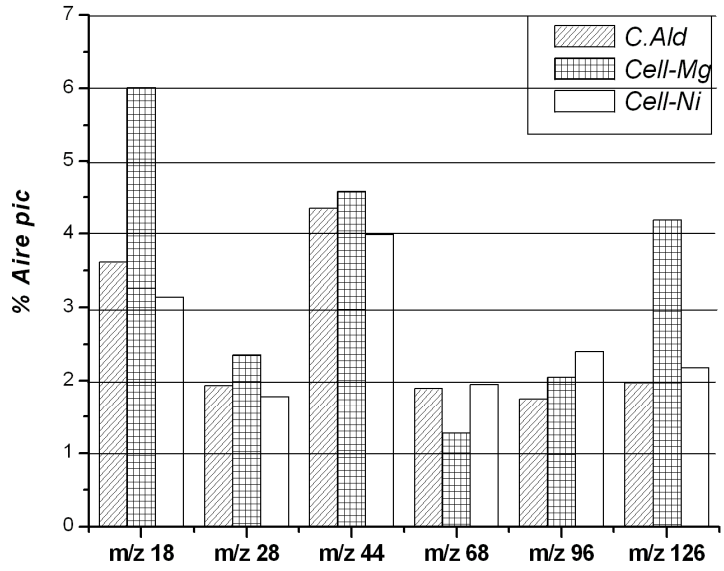


Figure V.15 : Influence des minéraux lors de la pyrolyse de la cellulose-Evolution des produits de pyrolyse (l'exemple est pris pour l'eau, le CO-CO_2, le furane, le furfural et le 5-hydroxyméthyle furfural et lévoglucosénone)

La première constatation, concernant les évolutions globales observées sur la distribution des vapeurs émises, permet de noter qu'une fois de plus les distributions des produits formés sont assez proches. Exception faite pour l'échantillon *Cell-Mg* pour lequel, comme dans les résultats de la pyrolyse lente (voir tableau V.1 du paragraphe III.2), la proportion de l'eau observée sur la figure V.16 et de l'ion m/z 126 (représentatif du 5-hydroxyméthyle furfural et/ou du lévoglucosénone) augmente sensiblement dans les vapeurs formées.

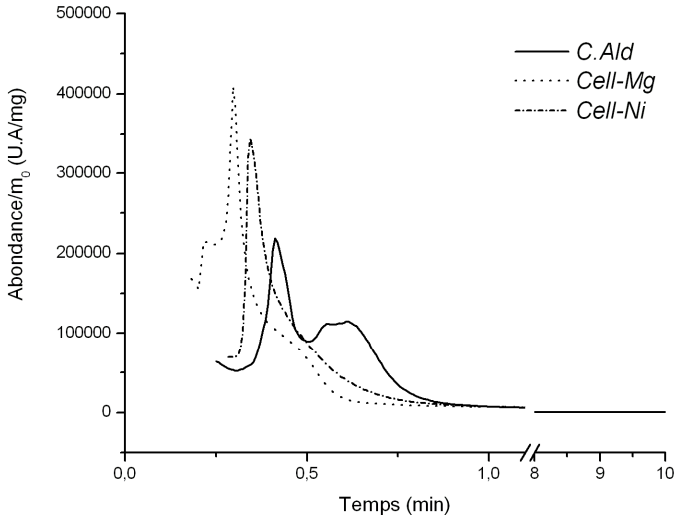


Figure V.16 : Formation de l'eau, représentée par l'ion moléculaire m/z 18

De plus:

- Les rendements en CO (m/z 28) et CO_2 (m/z 44) peuvent être évalués en suivant l'intensité des ions moléculaires m/z 28 et m/z 44. Les deux ions présentent des allures quasi identiques avec des intensités supérieures pour l'ion représentatif du CO_2. Les deux courbes de la figure V.17 possèdent deux pics, le premier est dans le domaine 0-2 min et peut être attribué principalement à l'évolution du monoxyde de carbone et du dioxyde de carbone dans les mécanismes de dégradation primaires. Le second pic, au-delà de 2 min, correspond aux évolutions de CO et CO_2 dans le processus de formation du solide. Les intensités sont moins importantes lorsque les minéraux sont ajoutés, le premier pic étant sensiblement moins élevé en présence de $MgCl_2$.

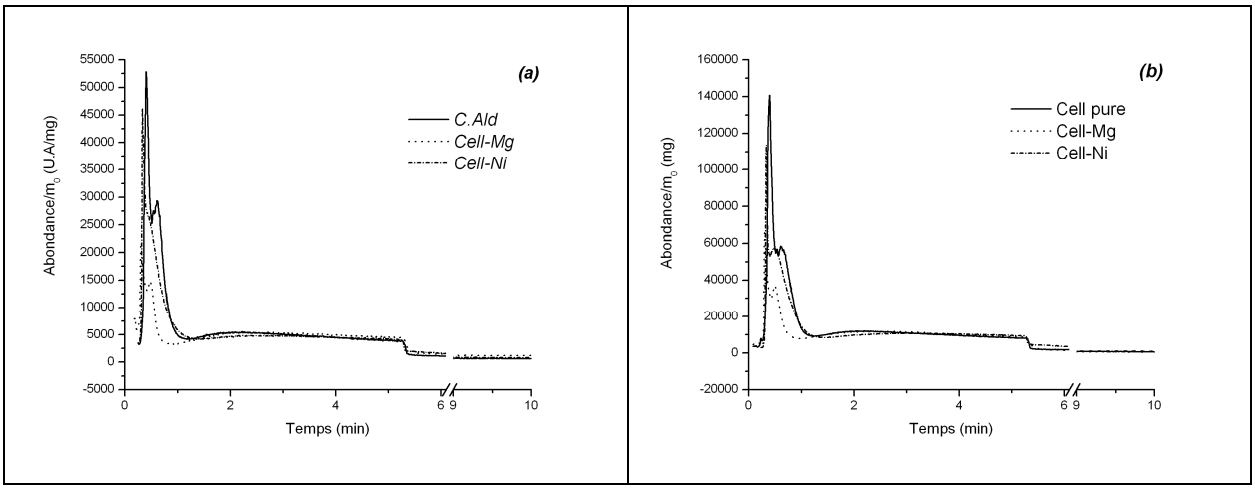


Figure V.17 : Formation des gaz CO, CO_2, représentée par les ions moléculaires (a) m/z 28 et (b) m/z 44, pendant les analyses de Py-SM

▪ Les influences des catalyseurs peuvent être identifiées dans la formation des acides organiques en analysant les ions m/z 46 et m/z 60. L'évolution de l'acide formique (m/z 46) dans la figure V.18-a présente un profil relativement stable en présence de minéraux. L'ion m/z 60 représente l'ion moléculaire de l'acide acétique et/ou de l'hydroxyacétaldéhyde (figure V.18-b). Ces deux composés sont libérés pendant la pyrolyse de la cellulose à des quantités significatives. La production totale d'acide acétique et d'hydroxyacétaldéhyde diminue en présence des minéraux étudiés. Comme l'acidité est une propriété peu désirée dans les biocarburants, la réduction des rendements en acides organiques est un avantage lors de l'utilisation de catalyseurs. Il faut noter que les processus de formation des produits est sensiblement différents. L'acide formique est formé majoritairement avant 2 minutes et correspond donc aux mécanismes primaires de dégradation, alors que l'acide acétique et/ou l'hydroxyacétaldéhyde présentent deux pics d'évolution. Le premier avant 2 minutes est minoritaire alors que le deuxième pic intense est fortement diminué en présence des minéraux.

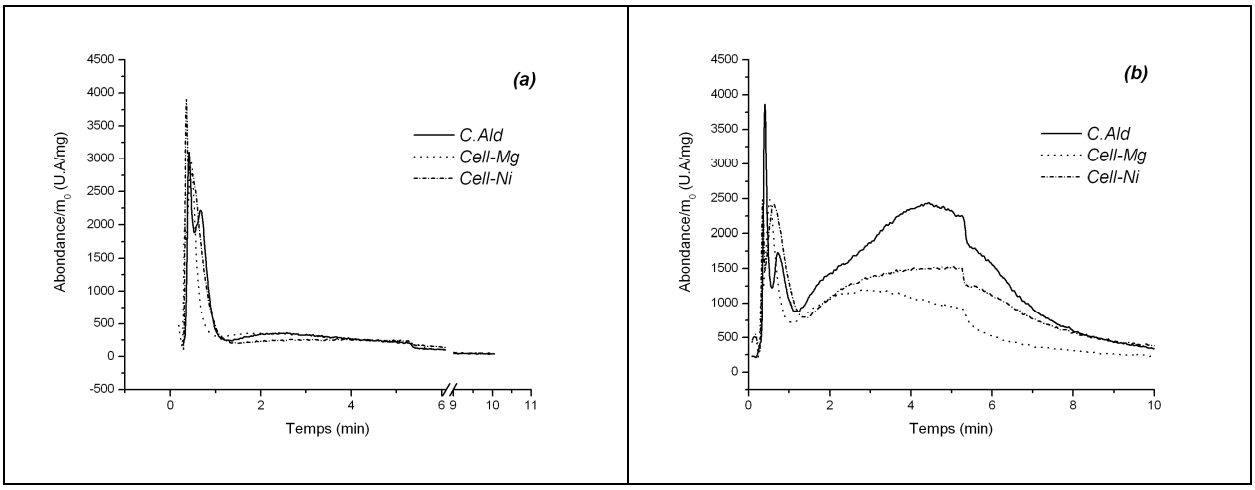


Figure V.18 : Formation des fragments (a) m/z 46 et (b) m/z 60, pendant les analyses de Py-SM

▪ La formation du formaldéhyde peut être suivie par l'analyse de l'ion m/z 30 (HCHO). La figure V.19 montre une évolution de ce constituant pour la cellulose pure dans le même domaine de temps que la cellulose imprégnée. Cependant il peut être constaté qu'il existe une nette diminution du rendement en présence des minéraux Mg^{2+} et Ni^{2+}.

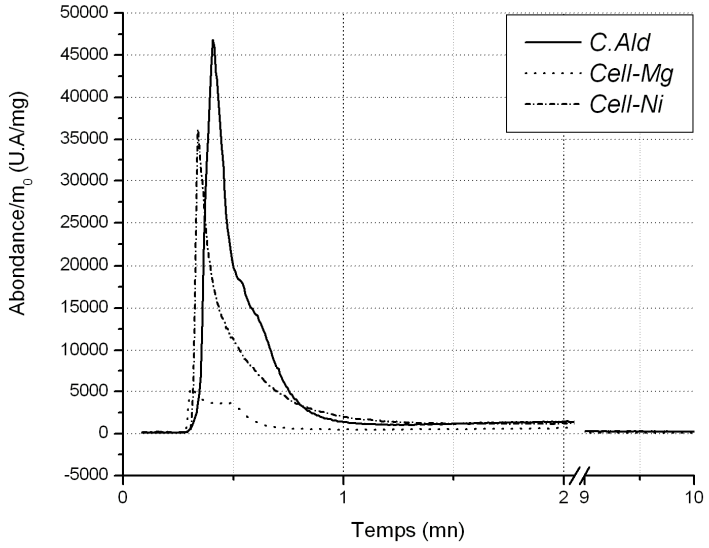


Figure V.19 : Formation du formaldéhyde, représenté par l'ion m/z 30, pendant les analyses de Py-SM

▪ Le rendement en dérivés furaniques varie dans les expériences de Py-SM rapide (tableau V.5) de la même manière que pendant la pyrolyse lente (voir paragraphe III.2 de ce même chapitre). Les rendements en furane (m/z 68) et en furfural (m/z 96) augmentent aussi

bien que l'intensité du 5-hydroxyméthyle furfural (m/z 126) en présence de minéraux (voir figure V.20 et V.21).

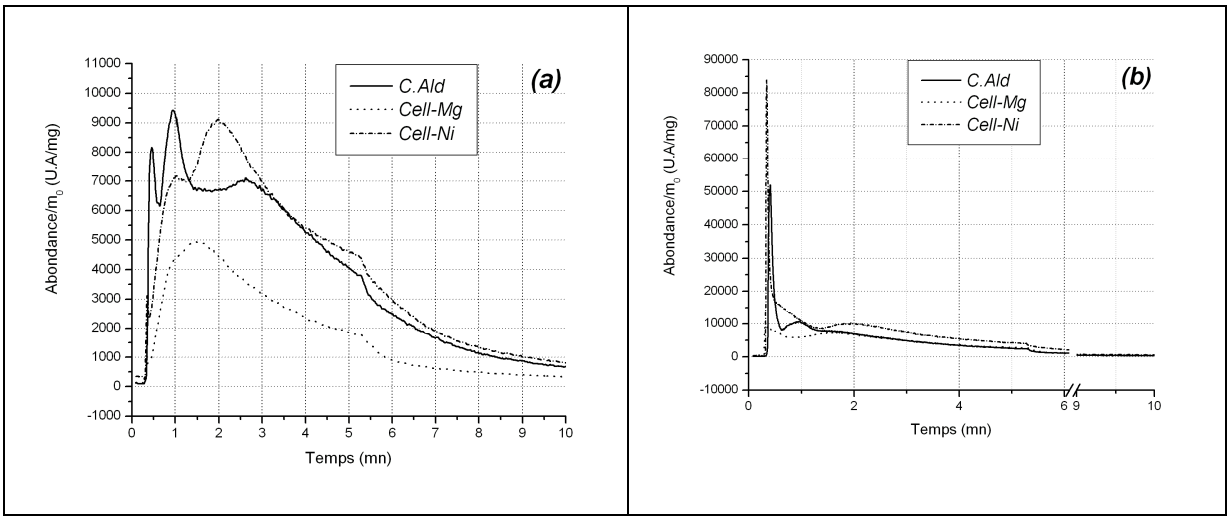


Figure V.20 : formation des fragments (a) m/z 68 et (b) m/z 96, pendant les analyses de Py-SM

- Le rendement en 5-hydroxymethyl furfural peut être évalué en suivant l'intensité de l'ion moléculaire à m/z 126 (figure V.21). Un ion avec la même masse peut également représenter le lévoglucosénone et être issu des sucres anhydres. L'ion m/z 126 de la cellulose pure possède deux pics. Le premier dans la gamme de temps de 1-2 min peut être attribué principalement à la dépolymérisation primaire. Le second pic est situé dans l'intervalle de temps 2-10 min résulte de la décomposition secondaire des solides formés dans la pyrolyse. Concernant le premier pic, les amplitudes sont plus importantes quand les minéraux sont ajoutés, le deuxième pic disparaissant quasiment en présence des minéraux. Nous pouvons donc remarquer dans ce cas l'effet catalytique des minéraux.

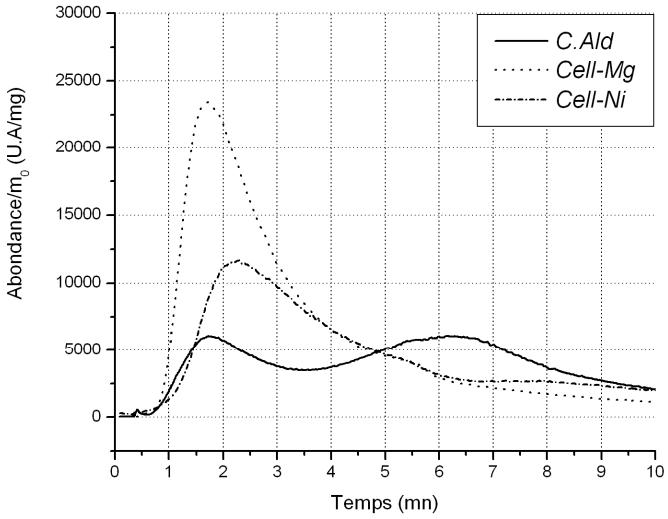


Figure V.21 : Formation du fragment m/z 126, pendant les analyses de Py-SM

Une constatation supplémentaire est ainsi faite en observant l'allure des pics de formation des produits (figures V.16 à V.21). Deux comportements extrêmes sont observés. D'une part, selon nos conditions, les produits sont formés exclusivement en un temps < 2 min (cas de l'eau dans la figure V.16 ou du formaldéhyde dans la figure V.19). D'autre part les produits sont observés seulement au dessus d'une minute (cas du pic m/z 126 de la figure V.21). La plupart des autres produits formés ont un comportement intermédiaire, avec un pic intense pour les temps <2 min et une évolution continue au dessus de 2 min.

Ces évolutions peuvent être expliquées en utilisant les travaux récents de Mamleev et al. [23] et ceux de Hosoya et al. [28] proposant d'expliquer la décomposition thermique de la cellulose en deux étapes consécutives dans les conditions de pyrolyse flash. D'une part Mamleev propose un mécanisme de dégradation thermique de la cellulose dans la fibre (voir figure V.22) avec formation de cavités dans lesquelles sont formés du liquide, des gaz et des vapeurs. Au fur et à mesure de l'avancement de la pyrolyse, les liaisons hydrogène de la cellulose se coupent et les microfibres se ramollissent. Puis des cavités se forment issues de la dépolymérisation des chaînes de cellulose, coalescent, et les gaz de décomposition quittent la matrice induisant une perte de masse. La dégradation progresse par dépolymérisation de la cellulose aux frontières des cavités.

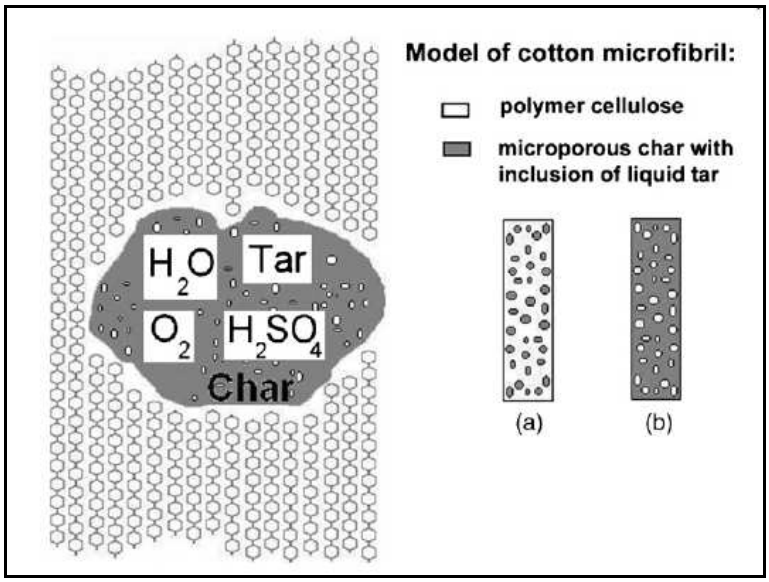


Figure V.22 : Modèle d'une cavité à l'intérieur du volume de la cellulose non décomposée selon [23].
L'interprétation des auteurs est : selon l'étape de dégradation et la vitesse de chauffe, la cavité (ou pore) peut contenir des gaz, liquides (produits de dépolymérisation), ou du solide (char). La cavité est entourée par une surface comprenant les extrémités de chaînes de la cellulose. À l'étape initiale de la dégradation (a) le polymère contient des inclusions de cavités, alors qu'à la fin de la dégradation (b) la cellulose présente elle-même des inclusions à l'intérieur du résidu carbonisé formé

Soulignons ici la similitude de ce mécanisme avec celui proposé par différents auteurs [29,30] sur la formation d'une phase liquide intermédiaire. La vaporisation des liquides obtenus dans la première étape explique l'évolution dans le temps observé (temps > 2 min). Notons cependant, que Hosoya et al. ont démontré (à 400°C) que les sucres anhydres (lévoglucosénone, lévoglucosane etc… (voir Fabbri et al. [21])) formés pendant la pyrolyse de la cellulose ne sont pas stables thermiquement. Ils se décomposent en CO et CO_2 et différents composés de masse molaire réduite. Ce schéma est fourni dans la figure V.23.

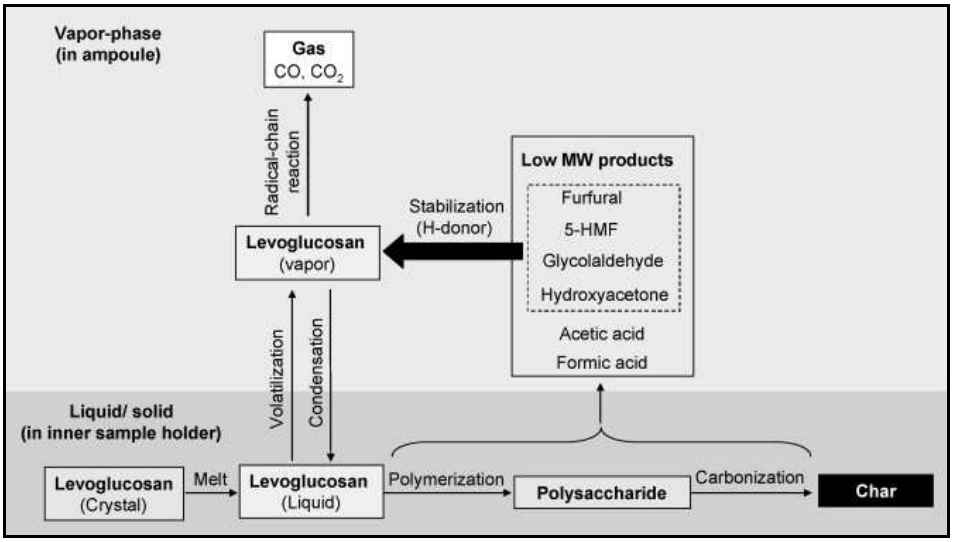


Figure V.23 : Les différentes voies proposées pour la réaction de pyrolyse du lévoglucosane dans les phases vapeur et liquide/solide à 400 °C [28]

Nous pouvons donc expliquer les résultats des expériences de Py-SM par un mécanisme de dégradation/fusion puis de vaporisation/dégradation (voir figure V.24).

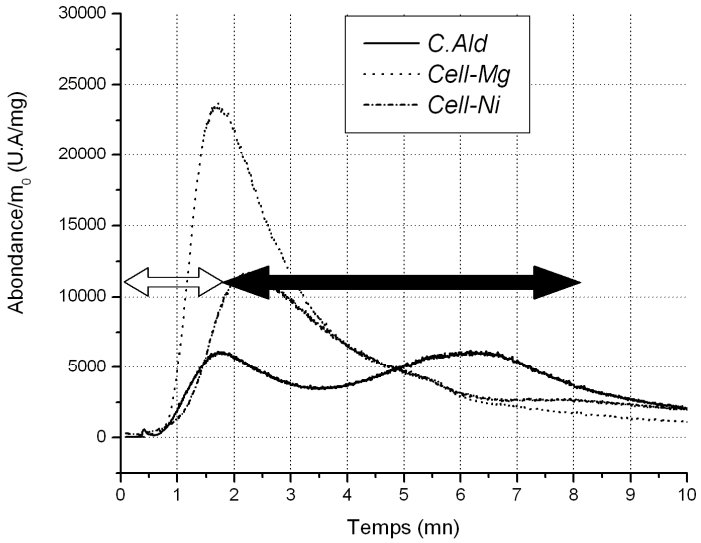


*Figure V.24 : **En blanc**: Dégradation et formation de la phase liquide; **en noir** : vaporisation*

Plusieurs conclusions doivent être faites concernant l'étude par Py-SM flash de la cellulose :

1) Comme dans la pyrolyse lente (10°C/min) nous n'observons pas d'effets significatifs des minéraux ajoutés tant sur les quantités de produits formés que sur leurs compositions. Ceci a déjà été expliqué précédemment ;
2) Les résultats expérimentaux obtenus sont en accord avec un mécanisme global incluant dans une première étape la formation d'une phase liquide puis sa vaporisation/dégradation ;
3) Quel que soit l'échantillon étudié, l'eau, le CO, le CO_2 n'évoluent sensiblement que dans l'étape de formation de la phase liquide. Ce qui est logique considérant la réaction de dépolymérisation de la cellulose conduisant à la formation de l'eau (et du CO-CO_2), voir figure II.2 du chapitre II.

IV.2 ANALYSE PY-CG/SM

Les différents échantillons de cellulose, xylane, lignine, leurs mélanges binaires et ternaires ont été caractérisés par pyrolyse-CG/SM. Un échantillon de 5-8mg de masse initiale est chauffé à 400°C selon une vitesse de montée en température de 10°C/ms. La température finale (400°C) est maintenue pendant 30 secondes avant l'injection sur la colonne. Cette analyse autorise la détermination de la composition chimique des molécules analysables par CG-SM. Ceci limite les analyses aux molécules vaporisables dans les conditions expérimentales utilisées et stables thermiquement. Une étude semi-quantitative a été employée pour l'analyse des résultats de la Py-CG/SM. Classiquement nous avons exploité les résultats en calculant les aires des pics des produits du chromatogramme par rapport à l'aire totale des pics obtenus.

La Py-CG/SM a été utilisée, dans notre cas pour identifier les produits formés dans la pyrolyse rapide, pour mettre en évidence les éventuelles interactions lors de la pyrolyse des mélanges binaires et ternaires, mais aussi pour identifier les influences des minéraux ajoutés sur la distribution des produits de pyrolyse. La première partie sera consacrée à l'étude des principaux constituants de la biomasse et de leurs mélanges. Puis nous étudierons l'effet des minéraux sur la composition des vapeurs émises dans la pyrolyse.

IV.2.1 Effets des interactions

Les échantillons analysés dans cette partie sont : les mono-constituants : *C.Ald*, *X.Sig* et *L.CIMV* ; le mélange ternaire *C.Ald+X.Sig+L.Org* préparé selon les mêmes proportions massiques que dans le bois de bouleau (40% de cellulose, 39% de xylane et 21% de lignine) et les mélanges binaires dans les proportions suivantes :

- 50/50 pour le mélange *C.Ald+X.Sig*
- 66/33 pour le mélange *C.Ald+L.Org*
- 66/33 pour le mélange *X.Sig+L.Org*

a) Les pertes de masse

Le tableau V.6 regroupe les pourcentages de pertes de masse ($\%=\frac{m_{initiale}(mg)-m_{finale}(mg)}{masse\ initiale\ de\ l'échantillon\ \ (mg)}\times 100$) obtenues à 400°C à la fin de l'expérience. Les résultats de l'ATG (à 400°C) de ces mêmes échantillons ont été aussi fournis pour permettre une comparaison entre les deux modes de pyrolyse (lente et rapide). Rappelons que les valeurs données dans le tableau V.6 sont indicatives pour les résultats obtenus par Py-CG/SM car la masse initiale des échantillons est faible, par conséquent les mesures présentent une grande incertitude. En revanche les pertes de masse mesurées par ATG ont une incertitude calculées de +/- 8%.

Echantillons	***% P.M (ATG)***	***% P.M (Py-CG/SM)***
C.Ald	71	53
X.Sig	61	49
L.Org	29	13
C.Ald+L.Org	52	34
C.Ald+X.Sig	63	69
X.Sig+L.Org	47	55
C.Ald+X.Sig+L.Org	53	55

Tableau V.6 : Pourcentages de pertes de masse des échantillons analysés par ATG (à 400°C) et Py-CG/SM à 400°C

Il est tout de même possible de constater que, pour les mêmes échantillons, l'analyse ATG engendre des pertes de masse différentes de celles des échantillons issus de l'analyse de Py-CG/SM. Deux comportements sont clairement observés, d'une part les constituants seuls de la biomasse et le mélange cellulose-lignine conduisent à des pertes de masse plus importantes en ATG qu'en pyrolyse flash. D'autre part systématiquement, en présence de xylane les pertes de masse deviennent plus importantes en pyrolyse flash. Ceci est extrêmement intéressant et peut être expliqué en tenant compte des résultats très récents de

Kawamoto et al [26]. Il est connu que dans les conditions de pyrolyse flash, des sucres anhydres sont produits majoritairement dans les réactions primaires de dégradation thermique conduisant à la formation d'une phase liquide [31]. Ces sucres anhydres ont une stabilité thermique modérée à 400°C et conduisent à la formation des nombreux produits observés dans les vapeurs [28]. Le rôle stabilisateur du xylane a été démontré, bien que les mécanismes (d'après les auteurs) ne soient pas clairement établis. Celui-ci inhibe en phase gazeuse la décomposition secondaire des sucres anhydres formés, empêche donc la polymérisation et la formation du solide et donc les pertes de masse sont plus importantes. Dés lors il est raisonnable d'expliquer nos résultats d'une part :

- par les différences dans les configurations expérimentales utilisées et les lois de chauffe imposées aux échantillons. En Py-CG/SM, les vapeurs produites en l'absence de produits stabilisants issus du xylane polymérisent conduisant notamment à des polysaccarides non vaporisables et à la formation de solides (faibles pertes de masses) (figure V.25). De plus, dans ces analyses le temps de résidence choisi de 30 secondes ne permet sans doute pas une réaction complète.

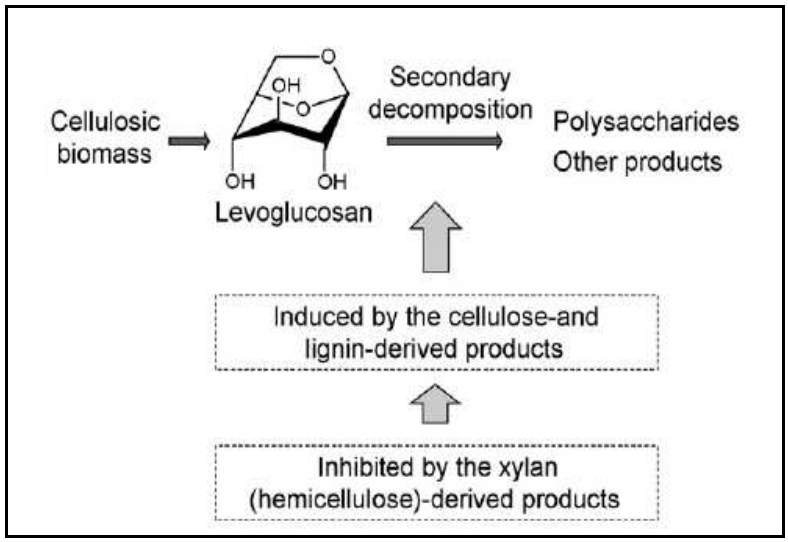


Figure V.25 : Influences des vapeurs de pyrolyse issus des constituants du bois sur la décomposition secondaire du lévoglucosane résultant de la pyrolyse de la biomasse cellulosique [26]

Et d'autre part :

- par l'effet stabilisateur du xylane, inhibant les réactions de dégradation secondaires et de polymérisation des sucres anhydres (pertes de masse importantes) et autorisant donc leur séparation dans la colonne chromatographique.

b) L'analyse des vapeurs

Dans un premier temps et pour mettre en évidence les différentes compositions chimiques des vapeurs analysées, nous avons divisé les produits issus de la pyrolyse en cinq familles :

- **Les légers** : c'est la famille des composés à un seul ou deux atomes de carbones (C_1-C_2), tels les gaz CO-CO_2, l'acide acétique ou le formaldéhyde. Nous avons inclus l'eau formée dans les légers ;
- **Les composés linéaires** : représentent la famille des composés à chaine linéaire (C_3-C_8) tels que les alcanes, alcènes, alcools, aldéhydes, cétones ou acides carboxyliques,
- **Les homocycliques** : ce sont les composés à carbocycle ou à cycle benzénique comme le benzène ou le phénol,
- **Les hétérocycliques** : c'est une classe de composés chimiques dans lesquels un atome ou plus du carbocycle est remplacé par un hétéroatome (O_2 ou N_2), exemple : les furanes ou les pyranes,
- **Les non déterminés** : ce sont les composés n'ayant pas pu être identifiés par la base de données NIST98.

Pour faciliter la comparaison des échantillons entre eux, nous avons déterminé l'aire des pics par milligramme de vapeurs et gaz émis ($Aire/mg = \frac{aire\ du\ pic\ (U.A)}{m_{initiale}(mg) - m_{finale}(mg)}$). Les résultats de ses calculs sont illustrés sur la figure V.26.

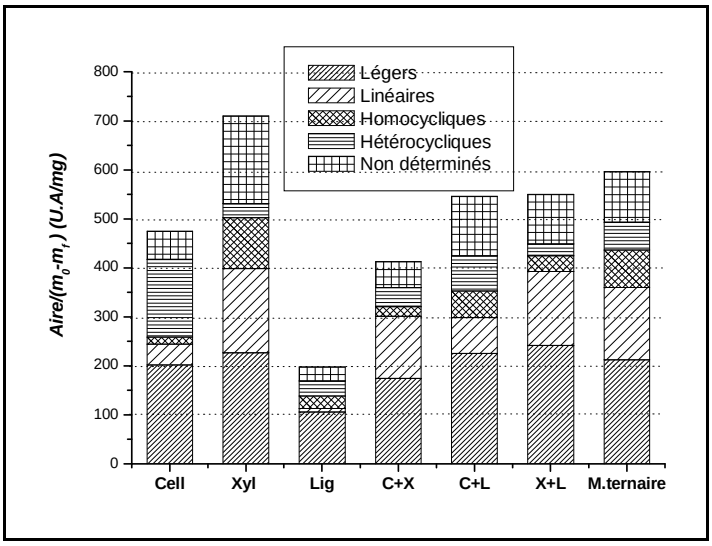


Figure V.26 : Répartition des aires des pics par mg, pour la C.Ald (Cell), le X.Sig (Xyl), la L.Org (Lig), les mélanges binaires : C.Ald+ X.Sig (C+X), C.Ald+ L.Org (C+L), X.Sig+ L.Org(X+L) et le mélange ternaire (C.Ald+ X.Sig+L.Org)

Nous pouvons noter que quelque soit l'échantillon étudié, la majorité des vapeurs et gaz émis est constituée par les légers (eau, CO_2, acide acétique, formaldéhyde,…) et les composés linéaires de C_3 à C_8 (cétones, aldéhydes, …). Par ailleurs, la lignine du mélange *C.Ald-L.Org* défavorise la voie de formation des furanes (provenant de la dégradation de la cellulose) au profit des composés homocycliques et cétones linéaires. Aussi, la présence du xylane dans le mélange *C.Ald-X.Flk* limite la formation des furanes mais également des autres composés cycliques. Concernant le mélange ternaire, celui-ci présente un comportement intermédiaire entre les 3 polymères qui le constituent. La répartition des vapeurs issues de la pyrolyse se rapproche fortement des deux mélanges binaires *X.Sig- L.Org* et *C.Ald-L.Org*. En effet, les quantités de légers et composés linéaires émis par le mélange sont proches de celle du premier mélange et la répartition des cycliques, est semblable à celle du second.

IV.2.2 Effets des minéraux

Cette deuxième partie est donc consacrée à l'étude de l'effet des minéraux sur la composition des vapeurs issus de la décomposition de la cellulose. Des expériences de pyrolyse couplée à la CG/SM de la cellulose pure et imprégnée avec $MgCl_2$, $NiCl_2$, $ZnCl_2$ et H_2PtCl_6 ont été effectuées. La figure V.27 présente les chromatogrammes issus de la pyrolyse de ces échantillons, avec l'identification des pics des ses chromatogrammes fournie dans le tableau V.7.

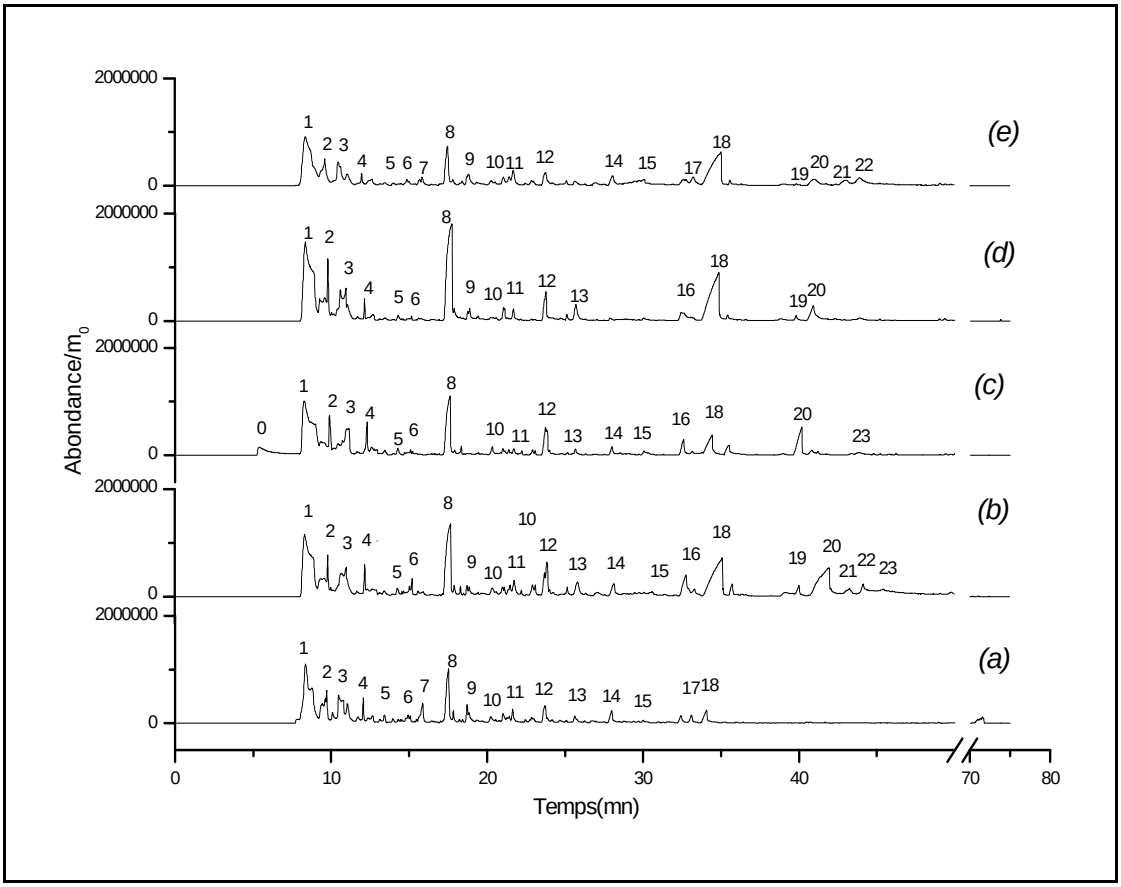
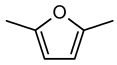
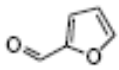
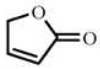
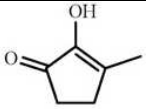
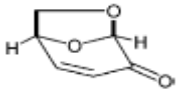
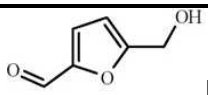


Figure V.27 : Chromatogrammes des produits de pyrolyse : (a) C.Ald, (b) Cell-Ni, (c) Cell-Mg, (d) Cell-Zn, (e) Cell-Pt

Les chromatogrammes (b) et (e) de la figure V.27 sont quasi semblables, indiquant les similitudes des effets des minéraux correspondants ($NiCl_2$ et H_2PtCl_6) sur les produits de décomposition thermique de la cellulose. Par ailleurs, les chromatogrammes (c) et (d) de la figure V.27, pour $MgCl_2$ et $ZnCl_2$ respectivement, montrent une distribution des produits différente par rapport aux précédents minéraux mais aussi par rapport à la cellulose pure. L'un des principaux produits de pyrolyse de la cellulose est le lévoglucosénone (noté *18*), principal produit de décomposition du lévoglucosane. L'effet essentiel des minéraux est remarquable aussi bien au niveau de l'augmentation de la quantité relative de celui-ci et celle des composés lourds (*pic 8* ; furfural, *pic 12* ; 5-méthyle furfural, *pic 19* ; 2-fluoro 1-(chlorométhyle) benzène, *pic 20* ; N.I), que pour l'augmentation du rendement global des vapeurs de pyrolyse.

N° pic	***Temps de rétention (mn)***	***Nomenclature***	***Structure chimique***
Pic0	5,4	H_2O	
Pic1	8,3	H_2O+CO_2	
Pic2	9,9	acide formique	
Pic3	10,5	2,3-butadiène	
Pic4	12,3	1-hydroxy, 2-propanone	
Pic5	14.3	2,5 diméthyle furane	 [32]
Pic6	15,2	1-hydroxy, 2-butanone	
Pic7	15,9	N.I*	
Pic8	17,6	furfural	 [33]
Pic9	18,9	2-propyle, furane	
Pic10	21,0	2-(5H) furanone	 [25]
Pic11	21,8	1,2-cyclopentadione	 [34]
Pic12	23,7	5-méthyle, furfural	
Pic13	25,7	4-hydroxy-5,6-dihydro-(2H)-pyran-2-one	
Pic14	28,0	2-cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-3-méthyle	 [26]
Pic15	30,1	2-propyle 4-méthyle furane	
Pic16	32,6	2-(propane-2-one-) tétrahydrofurane	
Pic17	33,1	N.I	
Pic18	34,5	Lévoglucosénone	 [35]
Pic19	40,2	N.I.	
Pic20	41,9	N.I	
Pic21	43,3	4H-pyran-4-one-3,5-dihydroxy,2-méthyle	
Pic22	44,2	sucre anhydre	
Pic23	45,5	5-(hydroxyméthyle) furfural	 [25]

* : Non Identifié

Tableau V.7 : Identification des pics des chromatogrammes de la figure V.27. Les structures chimiques des produits les plus répondus ont été rajoutés

Le tableau V.8 regroupe les résultats des pourcentages des aires calculées pour une catégorie de pics caractéristiques de la dégradation de la cellulose. Les aires de ses pics sont comparables entre elles car les courbes correspondantes ont été normalisées par rapport à la masse initiale de l'échantillon.

N° pic	***Pic2***	***Pic5***	***Pic8***	***Pic9***	***Pic10***	***Pic12***	***Pic15***	***Pic16***	***Pic18***	***Pic19***	***Pic20***	***Pic23***
C.Ald	7,28	1,27	8,13	2,73	1,01	2,72	0,55	1,14	2,85	-	-	-
Cell-Mg	6,49	0,71	9,65	-	0,81	3,95	1,07	2,32	5,10	-	4,90	1,93
Cell-Ni	4,29	0,97	8,15	1,17	0,72	2,87	0,42	2,89	9,13	0,87	7,89	1,83
Cell-Zn	7,00	0,47	15,24	1,51	1,00	2,23	-	2,41	13,2	0,68	2,91	-
Cell-Pt	5,50	0,50	5,27	1,86	1,31	2,15	3,63	-	13,14	0,54	2,27	-

(-) : Aire du pic très faible ou nulle

Tableau V.8 : % des aires des pics des chromatogrammes de la figure V.27

L'analyse Py-CG/SM montre clairement que la majorité des produits observés dans la pyrolyse de la cellulose se retrouvent aussi dans les échantillons de cellulose imprégnés. Cependant, les distributions des produits formés sont sensiblement différentes selon le minéral ajouté. Pour exemple, nous donnons dans la figure V.28 les évolutions des % des aires des produits les plus concentrés.

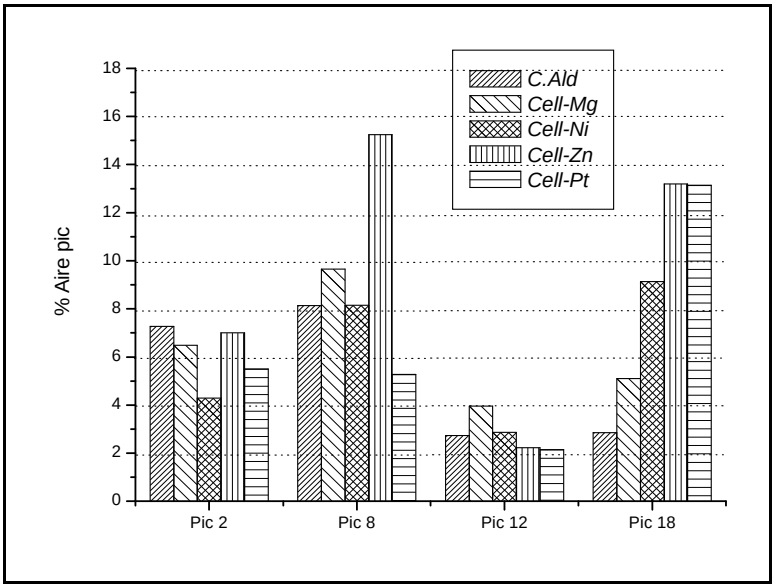


Figure V.28 : Evolution des % Aires des différents échantillons de cellulose pour l'acide formique (pic2), le furfural (pic8), le 5-méthyle furfural (pic12) et le lévoglucosénone (pic18)

Dans les conditions de l'analyse et pour tous les échantillons, les dérivés du furane sont majoritaires. A l'examen des résultats plusieurs tendances sont observées :

1) Les échantillons de cellulose imprégnée produisent plus de sucres anhydres. Ceci se remarque sur les chromatogrammes de la figure V.27 avec l'apparition de pics à des temps de rétention supérieurs à 35 minutes et aussi sur le tableau V.8. *Cell-Zn* par exemple, produit 5 fois plus de lévoglucosénone que la cellulose non imprégnée (figure V.28).

2) De la même manière que pour nos résultats, il a été signalé récemment par Bru et al. [36] que les compositions des vapeurs issues de la pyrolyse de la cellulose varient sensiblement en fonction des minéraux ajoutés. La figure V.29 illustre cette variation pour les principaux produits de pyrolyse.

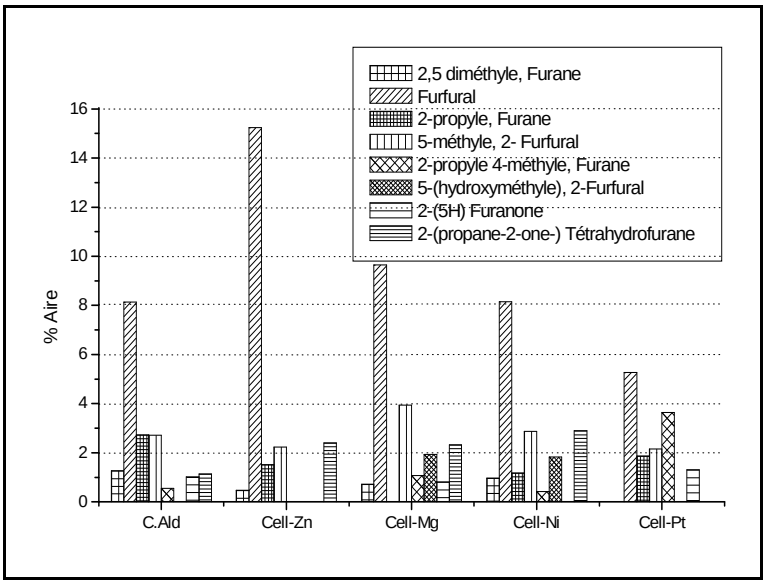


Figure V.29 : Distributions des dérivés furaniques issus de l'analyse Py-CG/SM pour différents échantillons de cellulose

De plus :

- En présence de catalyseurs, les rendements en composés à cycle furanique varient sensiblement, comme montré dans la figure V.29. Le rendement en 5-hydroxyméthyle furfural augmente alors que celui du 2,5-diméthyle furane et du 2-propyle furane diminuent. Cette dernière constatation peut être un inconvénient majeur particulièrement pour le 2,5 diméthyle furane connu sous l'acronyme DMF[1], une molécule, qui selon la littérature devrait bientôt renvoyer le bioéthanol au rang de substance préhistorique [37]. De plus ;

[1] Selon le magazine « nature », le DMF (Di Méthyle Furane) a une efficacité énergétique supérieure de 40% à celle du bioéthanol. A quantité égale, le DMF produira donc plus d'énergie. Il est de par sa structure chimique moins volatile puisque son point d'ébullition est supérieur de 20°C à celui des autres biocarburants. Moins volatile donc moins de perte. Ce qui veut dire plus économe. Et surtout,

- Le furfural et le 2-(propane-2-one) tétrahydrofurane présentent des quantités supérieures dans le pyrolysat de la réaction catalysée par $MgCl_2$ et $ZnCl_2$. En revanche, $NiCl_2$ et H_2PtCl_6 influent légèrement sur les quantités de dérivés furaniques ;
- L'addition de ces minéraux dans la cellulose agit relativement peu sur le rendement en 2-(5H)-furanone et en 5-méthyle furfural. Cependant ces mêmes quantités augmentent faiblement en présence de H_2PtCl_6 et $MgCl_2$.

▪ Les aldéhydes dans les biocarburants sont responsables de certaines réactions entrainant une instabilité. C'est pourquoi une attention supplémentaire est portée à la formation de ces composés et l'influence de la catalyse sur leur formation. Les résultats indiquent que la catalyse favorise la formation des furfurals, et des aldéhydes (furfural, 5-hydroxyméthyle furfural et 5-méthyle furfural) de manière générale.

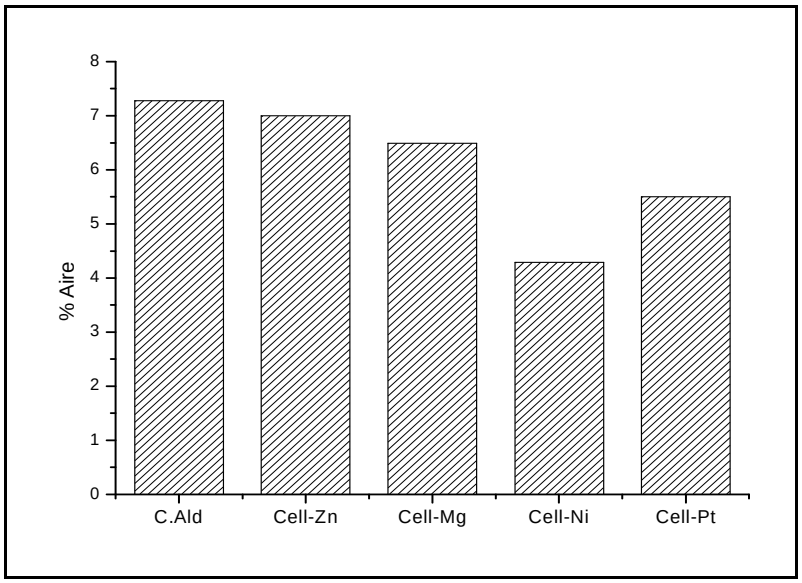


Figure V.30 : Comparaison des rendements en acide formique formés pendant les expériences de Py-CG/SM

▪ En plus des aldéhydes, les acides organiques jouent également un rôle important dans la la qualité des biocarburants. Plus la quantité d'acides est grande, plus les problèmes de corrosion peuvent se produire dans les moteurs pendant la combustion. La variation du rendement en acide formique en présence des différents types de catalyseurs est illustrée dans la figure V.30. Une légère variation a été obtenue en présence de $ZnCl_2$ et $MgCl_2$, lorsqu'une quantité inférieure est formée avec $NiCl_2$ et H_2PtCl_6. Il peut être conclu que le rendement en

contrairement à l'alcool, la nouvelle molécule est insoluble dans l'eau: il n'y a donc pas de danger d'absorption par l'eau contenue dans l'atmosphère; ce qui fait qu'il est moins polluant [37].

acide acétique diminue avec la présence de catalyseurs, ce qui reste un avantage intéressant dans l'application des catalyseurs.

V- CONCLUSIONS

Dans ce chapitre nous avons étudié la dégradation thermique des constituants de la biomasse, de leurs mélanges et de biomasses réelles par plusieurs méthodes complémentaires : la pyrolyse-spectrométrie de masse selon une vitesse de montée en température rapide (10°C/ms) ou lente (10°C/min) sur des échantillons de masses comprises entre 25 et 30 mg et par pyrolyse couplée avec la chromatographie en phase gaz avec des montées en température rapide de 10°C/ms sur des échantillons de masses comprises dans le domaine 5 -10 mg. Ces différentes techniques doivent nous permettre de préciser les effets de la vitesse de montée en température, du mélange de constituants (additivité vérifiée ou pas) et de l'addition de minéraux sur les mécanismes de dégradation thermique. De plus, nous pouvons par Py-CG/SM analyser la composition chimique des vapeurs issues de la pyrolyse.

Etude de la pyrolyse couplée à la spectrométrie de masse (Py-SM) à 10°C/min

La Py-SM permet de suivre en fonction de la température l'évolution de tous les produits vaporisés (gaz et vapeurs). Il est donc nécessaire de traiter le signal total représentant la somme de tous les signaux des produits formés instantanément pour extraire les signaux individuels. Il n'est pas possible actuellement dans la configuration instrumentale du laboratoire de traiter plusieurs centaines de signaux. C'est pourquoi, sur la base des résultats de la littérature dans le domaine et en fonction de l'intensité du signal des spectres moyens nous avons sélectionné les fragments: m/z 16, 18, 26, 27, 28, 30, 43, 44, 45, 46, 60, 68, 69, 96, 98, 109, 114, 126, 154 représentant de l'eau, du CO-CO_2 jusqu'au sucre anhydre (m/z 126) et le syringol (m/z 154). Les constituants (non imprégnés et imprégnés) de la biomasse, leurs mélanges et des biomasses réelles (imprégnées ou non) ont été étudiés. Pour faciliter l'analyse du tableau des résultats nous avons utilisés l'ACP (Analyse en Composantes Principales) pour obtenir les informations en tenant compte des incertitudes expérimentales qui ne sont pas négligeables (voir le paragraphe correspondant à l'ACP). Ceci nous a permis de montrer :

* que les distributions des produits formés (gaz et vapeurs) sont spécifiques à chaque constituant. Ceci à l'évidence, est pour le moins bien connu.

* que la biomasse reconstituée et la biomasse réelle ont des comportements thermiques sensiblement différents (dans les conditions de l'analyse). La biomasse reconstituée présente un comportement intermédiaire entre ceux de ses constituants. Ceci montre la difficulté de la

définition de méthodes prévisionnelles simples (additivité par exemple) basée sur des constituants modèles.

* plus intéressant, nous montrons que l'influence de l'imprégnation par des minéraux est faible et plus particulièrement sur la cellulose et la lignine. Pour expliquer ce résultat il faut tout d'abord remarquer que ces deux constituants sont très différents chimiquement et structurellement. Il semble donc peu probable que les raisons physiques et chimiques mises en cause dans la pyrolyse de ces deux composés soient similaires. Récemment, Mamleev et al. ont démontré que l'imprégnation de la cellulose se faisait en surface des fibres et par conséquent la pyrolyse affectait peu le comportement thermique global de la cellulose. Ceci est en cohérence avec le mécanisme proposé des réactions de dégradation thermique dans les fibres (voir figure V.22) [23]. Cependant, l'imprégnation par les minéraux reste plus sensible dans le cas du xylane et les mélanges contenant du xylane (ou hémicelluloses pour le mélange réel).

Py-SM flash à 400°C

Dans ce cas nous n'avons analysé que la cellulose et les celluloses imprégnées par $MgCl_2$ et $NiCl_2$. Nous observons dans nos conditions :

* une fois encore l'influence faible des minéraux sur la dégradation thermique de la cellulose. Seul $MgCl_2$ forme un peu plus d'eau.

* qu'il semble raisonnable dans nos conditions d'interpréter les résultats obtenus par un mécanisme du type :

Cellulose $\Rightarrow$ phase liquide $\Rightarrow$ vaporisation des sucres anhydres + H_2O + CO_2 + légers

$\Downarrow$

Vapeurs issues de la dégradation des sucres

Comparaison des résultats de Py-SM lente et flash (température finale 400°C)

Nous ne pouvons que comparer les résultats obtenus pour la cellulose et les échantillons de cellulose imprégnée par $MgCl_2$ et $NiCl_2$. Le tableau ci-dessous (tableau V.9) rassemble les résultats obtenus en % de l'aire totale. La figure V.31 illustre le tableau.

Nous observons nettement l'effet connu de la vitesse de montée en température. La pyrolyse lente favorise la production d'eau et de gaz (exemple le CO, CO_2, CH_4, etc.). Par contre en pyrolyse rapide les proportions des vapeurs augmentent au détriment des gaz et de l'eau (provenant de la pyrolyse lente). Ainsi les rapports Py-SM flash/ Py-SM lente des proportions du fragment m/z 126 représentatif (notamment) du lévoglucosénone sont de 5,18 pour la cellulose, 3,91 pour la cellulose imprégnée avec Mg et 3,21 pour la cellulose-Ni. En

revanche, pour la production de CO_2 ces rapports sont respectivement de 0,34 (*C.Ald*), 0,33 (*Cell-Mg*) et 0,34 pour *Cell-Ni*

	18	***28***	***30***	***44***	***46***	***60***	***68***	***96***	***126***
Pyrolyse flash									
C.Ald	3,61	1,93	0,8	4,35	0,13	0,66	1,89	1,75	1,97
Cell-Mg	6,01	2,35	0,35	4,58	0,18	0,51	1,28	2,05	4,19
Cell-Ni	3,14	1,78	0,68	3,99	0,13	0,5	1,95	2,4	2,18
Pyrolyse lente									
C.Ald	14,5	6,75	1,35	12,75	0,3	0,58	1,73	1,85	0,38
Cell-Mg	18,61	6,98	1,02	13,95	0,24	0,61	0,67	1	1,07
Cell-Ni	15,4	5,95	1,41	11,62	0,26	0,57	1	1,68	0,68

Tableau V.9 : Comparaison, entre la pyrolyse lente et flash, des % des aires des ions caractéristiques de la dégradation de la cellulose

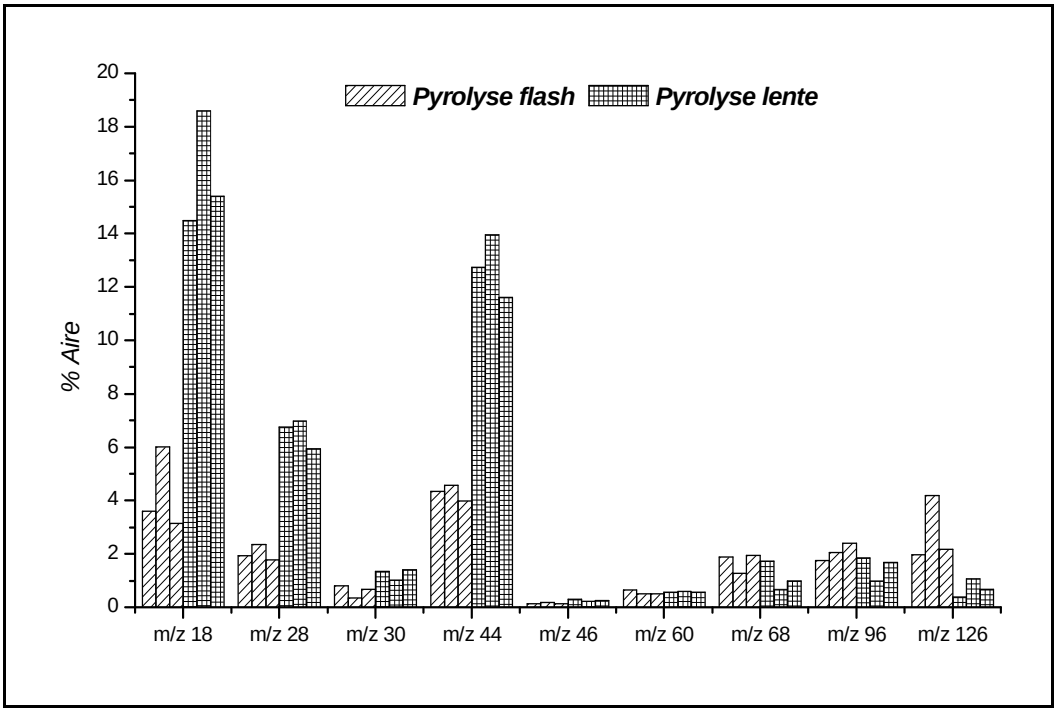


Figure V.31 : Comparaison des rendements des vapeurs de pyrolyse entre la pyrolyse lente et flash. Les histogrammes sont rangés pour chaque fragment et mode de pyrolyse selon l'ordre suivant : C.Ald puis Cell-Mg puis Cell-Ni

Ceci est aussi confirmé par les résultats de la Py-CG/SM en pyrolyse rapide. Nous mettons en évidence dans ce cas la présence de sucres anhydres dans les vapeurs ainsi que de nombreux dérivés du furanne produits par la décomposition des sucres anhydres.

Pyrolyse rapide à 400°C (effet des minéraux et étude des mélanges)

Nous n'avons étudié l'influence des minéraux que sur la cellulose. L'effet des minéraux est limité comme d'ailleurs en pyrolyse lente. Nous notons cependant deux phénomènes :

* l'addition des minéraux induit une augmentation des sucres anhydres dans les vapeurs (voir figure V.15).

* la composition des vapeurs varie en fonction du minéral ajouté. Ceci a déjà été signalé récemment par Bru et al. [36].

Dans nos conditions de Py-CG/SM, l'effet le plus remarquable dans le mélange des constituants est le rôle du xylane. En effet, il apparaît que le xylane joue un rôle de stabilisant des vapeurs issues des mécanismes primaires de dégradation. Ceci s'observe par les évolutions des pertes de masse (tableau V.6). Il est observé qu'en présence de xylane les mélanges binaires (et le ternaire) présentent une perte de masse beaucoup plus importante que celle attendue. Notons ainsi + 20% (en masse) pour le mélange cellulose-xylane et +23% pour le mélange xylane-lignine. Le rôle stabilisateur de la phase vapeur des composés carbonyles issus de la dégradation du xylane (et des hémicelluloses) a été démontré très récemment par Hosoya et al. [28] et expliqué par des mécanismes de transfert d'hydrogène. Nous retrouvons dans notre cas ce phénomène.

En résumé, nous pensons avoir précisé les rôles des différents constituants de la biomasse dans la pyrolyse. Schématiquement, dans les pyrolyses à 400°C de température finale :

* la cellulose se dépolymérise et produit des sucres anhydres, de l'eau et des gaz. Les sucres peuvent se dégrader en phase vapeur pour produire des goudrons et/ou se recombiner pour donner des solides.

* la lignine a un rôle stabilisateur et inhibe la dégradation de la cellulose principalement en **phase liquide** à des températures comprises entre 200 et 400°C (voir chapitre IV).

* les produits de dégradation du xylane (et des hémicelluloses) présentent un rôle stabilisateur de la **phase vapeur** en inhibant les réactions de recombinaison conduisant à des phases solides.

L'influence des minéraux étudiés dans la dégradation à 400°C est principalement remarquée sur le xylane (et l'hémicellulose). Il est cependant observé que les minéraux étudiés peuvent sensiblement modifier la composition chimique des vapeurs formées. Ceci est un point important notamment dans la conception des procédés d'utilisation de la biomasse.

Enfin, nous proposons une méthode d'évaluation basée sur l'analyse en composante principale des effets de l'addition d'un minéral (catalyseur ?).

[1]: M. Statheropoulos, S.A. Kyriakou, Quantitative thermogravimetric-mass spectrometric analysis for monitoring the effects of fire retardants on cellulose pyrolysis, Analytica Chimica Acta 409 (2000) 203-214

[2]: A. Izumi, K-I Kuroda, Pyrolysis-Mass Spectrometry Analysis of Dehydrogenation Lignin Polymers with Various Syringyl/Guaiacyl Ratios, Rapid Communications In Mass Spectrometry 11 (1997) 1709-1715

[3]: M.F. Nonier, N. Vivasa, N. Vivas de Gaulejac, C. Absalon, Ph. Soulié, E. Fouquet, Pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry of *Quercus* sp. Wood Application to structural elucidation of macromolecules and aromatic profiles of different species, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 75 (2006) 181-193

[4]: F. Ateş, A. E. Pütün, E. Pütün, Pyrolysis of two different biomass samples in a fixed-bed reactor combined with two different catalysts, Fuel 85 (2006) 1851-1859

[5]: A. Pappa, K. Mikedi, N. Tzamtzis, M. Statheropoulos, TG-MS analysis for studying the effects of fire retardants on the pyrolysis of pine-needles and their components, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 84 (2006) 655-661

[6]: A. Khelfa, G. Finqueneisel, M. Auber, J.V. Weber, Influence of some minerals on the cellulose thermal degradation mechanisms: thermogravimetric and pyrolysis-mass spectrometry studies, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 92 (2008) 795-799

[7]: K. Miyazaki, A New Compound, 4-Hydroxy-5,6-dihydro-2H-pyran-2-one, from Xylan on Heating, Mokuzai Gakkaishi 21 (1975) 120

[8]: D. Gomez-Pardo, J. d'Angelo, Revision of structure of a "C56O3" substance generated in the pyrolysis of biomass materials, Tetrahedron letters. 32 (1991) 3067-3068

[9]: A.M. Herring, J.T. McKinnon, D.E. Petrick, K.W. Gneshin, J. Filley, B.D. McCloskey, Detection of reactive intermediates during laser pyrolysis of cellulose char by molecular beam mass spectroscopy, implications for the formation of polycyclic aromatic hydrocarbons, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 66 (2003)165-182

[10]: R.J. Evans, T.A. Milne, Molecular characterization of the pyrolysis of biomass, Energy Fuels 1 (1987) 123-137

[11]: E. Mészáros, E. Jakab, G. Várhegyi, P. Szepesváry, B. Marosvölgyi, Comparative study of the thermal behavior of wood and bark of young shoots obtained from an energy plantation, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 72 (2004) 317–328

[12]: M. Statheropoulos, K. Mikedi, PCA–ContVarDia: an improvement of the PCA–VarDia technique for curve resolution in GC–MS and TG–MS analysis, Analytica Chimica Acta 446 (2001) 351-368

[13]: A. Pappa, K. Mikedi, N. Tzamtzis, M. Statheropoulos, Chemometric methods for studying the effects of chemicals on cellulose pyrolysis by thermogravimetry-mass spectrometry, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 67 (2003) 221-235

[14]: J.E. Jackson, A User's Guide to Principal Components; Wiley Series in Probability, Statistics, J. Wiley, Sons, Hoboken, New Jersey, 2003

[15]: H. Yang, R. Yan, H. Chen, D.H. Lee, C. Zheng, Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis, Fuel 86 (2007) 1781-1788

[16]: Q. Wu, N. Pan, K. Deng, D. Pan, Thermogravimetry–mass spectrometry on the pyrolysis process of Lyocell fibers with and without catalyst, Carbohydrate Polymers 72 (2008) 222-228

[17]: S. Collura, B. Azambre, J.V. Weber, Kinetic modelling of the pyrolysis of Miscanthus x Giganteus from the thermogravimetric analysis of its fractionated components, Environmental Chemistry Letter 3 (2005) 95-99

[18]: T. Hosoya, H. Kawamoto, S. Saka, Pyrolysis behaviors of wood and its constituent polymers at gasification temperature, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 78 (2007) 328-336

[19]: F. Modugno, E. Ribechini, M. Calderisi, G. Giachi, M.P. Colombini, Analysis of lignin from archaeological waterlogged wood by direct exposure mass spectrometry (DE-MS) and PCA evaluation of mass spectral data, Microchemical Journal 88 (2008) 186-193

[20]: M. Baratieri, P. Baggio, L. Fiori, M. Grigiante, Biomass as an energy source: Thermodynamic constraints on the performance of the conversion process, Bioresource Technology 99 (2008) 7063-7073

[21]: D. Fabbri, C. Torri, V. Baravelli, Effect of zeolites and nanopowder metal oxides on the distribution of chiral anhydrosugars evolved from pyrolysis of cellulose: An analytical study, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 80 (2007) 24-29

[22]: P. Principi, F. Villa, M. Bernasconi, E. Zanardini, Metal toxicity in municipal wastewater activated sludge investigated by multivariate analysis and in situ hybridization, Water Research 40 (2006) 99-106

[23]: V. Mamleev, S. Bourbigot, J. Yvon, Kinetic analysis of the thermal decomposition of cellulose: The main step of mass loss, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 80 (2007) 151-165

[24]: D.J. Hayes, An examination of biorefining processes, catalysts and challenges, Catalysis Today (2008) In Press

[25]: D.J. Nowakowski, J.M. Jones, Uncatalysed and potassium-catalysed pyrolysis of the cell-wall constituents of biomass and their model compounds, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 83 (2008) 12-25

[26]: H. Kawamoto, H. Morisaki, S. Saka, Secondary decomposition of levoglucosan in pyrolytic production from cellulosic biomass, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis (2008) In Press

[27]: J. Adama, M. Blazsó, E. Mészáros, M. Stöcker, M. H. Nilsen, A. Bouzga, J. E. Hustad, M. Grønli, Gisle Øye, Pyrolysis of biomass in the presence of Al-MCM-41 type catalysts, Fuel 84 (2005) 1494-1502

[28] T. Hosoya, H. Kawamoto, S. Saka, Different pyrolytic pathways of levoglucosan in vapor- and liquid/solid-phases, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 83 (2008) 64-70

[29]: J. Lédé, F. Blachard, O. Boutin, Radiant flash pyrolysis of cellulose pellets: products and mechanisms involved in transient and steady state conditions, Fuel 81 (2002) 1269-1279

[30]: O. Boutin, M. Ferrer, J. Lédé, Flash pyrolysis ofcellulose pellets submitted to a concentrated radiation: experiments and modelling, Chemical Engineering Science 57 (2002) 15–25

[31]: D.S. Scott, J. Piskorz and D. Radlein In: Z.J. Witczak, Editor, Levoglucosenone and Levoglucosans, ATL Press, Mount Prospect (1994) 179 et H. Kawamoto, D. Yamamoto and S. Saka, Influence of neutral inorganic chlorides on primary and secondary char formation from cellulose, Journal of Wood Science 54 (2008) 242-246

[32]: Wikipédia : http://fr.wikipedia.org/wiki/ Diméthyle furane

[33]: D. J. Nowakowski, J. M. Jones, R. M.D. Brydson, A. B. Ross, Potassium catalysis in the pyrolysis behaviour of short rotation willow coppice, Fuel 86 (2007) 2389–2402

[34]: D. J. Nowakowski, C. R. Woodbridge, J. M. Jones, Phosphorus catalysis in the pyrolysis behaviour of biomass, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 83 (2008) 197-204

[35]: J. B. Wooten, J. I. Seeman, M. R. Hajaligol, Observation and characterization of cellulose pyrolysis intermediates by 13C CPMAS NMR. A new mechanistic model, Energy and Fuels 18 (2004) 1-15

[36]: K. Bru, J. Blin, A. Julbe, G. Volle, Pyrolysis of metal impregnated biomass: An innovative catalytic way to produce gas fuel, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 78 (2007) 291-300

[37]: M. Najmi, DMF plus fort que le bioéthanol, Magazine nature « high-tech », 21/06/2007 (http://www.20minutes.fr/article/166027/High-Tech-DMF-plus-fort-que-le-bioethanol.php)

CHAPITRE VI

GAZEIFICATION DE LA BIOMASSE - APPLICATION AU MISCANTHUS X GIGANTEUS

Chapitre VI : Gazéification de la biomasse - Application au miscanthus x giganteus

I. INTRODUCTION

Dans ce chapitre nous décrirons une application de la pyrolyse dans la gazéification du miscanthus x giganteus. L'utilisation énergétique de cette herbe pérenne a été bien caractérisée et étudiée dans notre laboratoire au cours de travaux antérieurs [1,2]. Rappelons simplement que le miscanthus giganteus présente de sérieux avantages parmi les nombreuses cultures énergétiques décrites, des pratiques de culture et de récolte simples avec des rendements démontrés en France et en Allemagne d'environ 20 tonnes de matière sèche par hectare.

Il a notamment été démontré que la pyrolyse du miscanthus (et de ses granulés) dans le domaine de température 400°C-600°C en conditions isothermes dans un four tubulaire conduit à la production de solide (15-25% en masse), de liquides (25-40% en masse) d'eau (15-20% en masse) et de gaz (15-45% en masse). Une méthode de prédiction du comportement thermique du miscanthus à partir de celui de ses composants a aussi été développée [1]. De plus, l'analyse des liquides obtenus par CG-SM a donné des résultats comparables à ceux reportés dans le chapitre V de ce travail. Pour étendre ces travaux, nous avons décidé d'étudier la gazéification du miscanthus à plus haute température, pour favoriser la production de gaz (voir chapitres I et II de ce travail), en présence (ou non) de vapeur d'eau.

Ce travail a été publié dans le : Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 84 (2009) 84-88. C'est pourquoi nous donnons dans la suite le texte de cette publication.

CATALYTIC PYROLYSIS AND GSIFICATION OF MISCANTHUS GIGANTEUS: HAEMATITE (Fe_2O_3) A VERSATILE CATALYST

Anissa KHELFA[1], Victor SHARYPOV[2*], Gisèle FINQUENEISEL[1], Jean Victor WEBER[1*]

1 - Laboratoire de Chimie et Méthodologies pour l'Environnement (LCME), Université Paul Verlaine- Metz, Rue Victor Demange, 57500 Saint- Avold, France

2 - Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS, 42, K. Marx Str., Krasnoyarsk 660049, Russia

Abstract

The present work describes the catalytic steam gasification and pyrolysis of Miscanthus x Giganteus. Alone or in combination, pyrolysis and gasification catalytic processes lead nowadays to promising methods for the production of energy and chemicals from various biomass. In our best conditions, steam gasification at 850°C in the presence of 3 wt% of haematite leads to the production of 94,8 wt% of gases and 5,2 wt% of liquids in 20 min. Gases composition (vol. %) was: H_2 : 45,7 ; CO : 34,1 ; CO_2 : 14,7 ; CH_4 : 4,2 and others : 1,3. In the presence of steam, haematite (iron oxide) catalyst which is active in the gasification and hydrogen production, is able to breakdown the tar produced during the thermal degradation of the biomass and leads to the partial oxidation of phenols. The influence of catalyst in pyrolysis is limited and only a decrease in liquids yields is observed.

Keywords

Miscanthus x Giganteus, pyrolysis, steam gasification, iron oxide, hydrogen production

Introduction

Considering on the one hand the soaring price and the decreasing reserves of fossil fuels and on the other hand the necessity of the protection of our environment, the use of renewable energies is a priority nowadays. It is generally accepted that ambitious objectives in the domains of sustainable development and renewable energies need the combination of various and complementary sources to be reached [3]. Among all the explored possibilities, biomass seems to be a serious candidate allowing, by using different processes like pyrolysis, direct combustion, liquefaction or gasification, to the production of bio fuels and chemicals

[4]. Self-sustaining biomass-refinery for conversion of biomass into hydrogen rich gas, liquid alkanes and other valuables chemicals is technically feasible providing a possible transition from a petroleum-based economy to a carbohydrate-based economy [5].

Among all the biomass materials, Miscanthus × Giganteus (M×G), a perennial grass, presents some valuable advantages: simple cultivation and harvesting; good yield (>20 tons of dry matter per hectare in France or Germany); high calorific value (20 kJ/kg of dry matter) and well-described material [6-8]. Nevertheless, if the literature related to the cultivation of M×G is well documented, the study of its thermal characteristics is less described. Some papers report on the energetic uses of M×G and the results are generally limited to combustion data [1,9] or classical thermal characteristics [2] and only a few papers described its gasification or liquefaction [10]. However, the combination of pyrolysis and gasification catalytic processes lead nowadays to promising methods for the production of energy and chemicals having the capacity to be adaptable for various raw biomass [11,12]. Significant progress has been made especially through the development of steam gasification [13].

The present study describes, compares and discusses the catalytic (or not) pyrolysis and steam gasification of Miscanthus x Giganteus. Pellets of MxG mixed with catalyst (0-3 wt%) were pyrolysed or steam gasified in the temperature range of 600°C-850°C. The used catalyst was haematite, an iron oxide, active in both the liquefaction and gasification of wood biomass [14,15].

Experimental

Materials

Miscanthus was provided by the farm F. J. Koch, Kenn Saarland – Germany (maximum length 10 cm). Its biochemical composition as determined classically is (wt% dry matter): cellulose-45 ; hemicellulose-30 and lignin-21 [9]. The total moisture of the straw was 9.6 wt%. The ash content determined by combustion in TGA is 2.3 ± 0.2 wt% of dry matter. Air dried Miscanthus (MxG) was crushed up to particles size less then: diameter - 0.1 mm, length – 2 mm. Commercial haematite materials were chosen as a catalyst (see reference [14]). After intensive mechanical treatment, haematite has a specific surface close to 60m^2/g and an average particle size less then 10µm [14]. The catalyst powder was dispersed by sonication in water (10 wt%) and mixed with MxG. The samples of Miscanthus (or mixture of Miscanthus and catalyst) after drying at 105°C, were pressed (1.5 MPa) to form pellets (diameter 14 mm, thickness 5mm).

Steam gasification and pyrolysis

Steam gasification and pyrolysis of MxG were performed using a quartz tubular reactor (length: 50cm, internal diameter 3cm). Two pellets of MxG (1.6-1.8g) were put into ceramic container and placed in the centre of the reactor. Argon was used as the carrier gas at a flow rate of 100 ml/min (pyrolysis). Water steam was generated by argon bubbling through the water at 90°C. The flow of water for steam production was 0.15 ml/min (steam gasification). The reactor was heated at a rate of 25°C.min^{-1} to the working temperature and final temperature was held constant for 20 min. Liquid products were collected in two traps connected and cooled with mixture of ice and calcium chloride.

Analysis of gases and liquids

Gases were online analysed using a Prisma™ QMS200 quadrupole mass spectrometer (Balzers). The following signals were monitored by MS: hydrogen (m/z 2), CO (m/z 12 and m/z 28), methane (m/z 15), CO_2 (m/z 28 and m/z 44), acetaldehyde (m/z 29). In some experiments gas products were collected and analysed by gas chromatography with TCD detector according to Sharypov et al. [16]. The liquid products were washed up from traps with dichloromethane and analysed using an Agilent 6890 series GC system supplied with 5973 mass selective detector. The products were separated on PERMABOND P-100 silica capillary column (length × i.d. 100m×0,25 mm, film thickness 0.5µm) using a temperature program from 60 to 120°C at a heating rate of 7°C.min^{-1} and from 120 to 250°C at a heating rate of 10°C.min^{-1}. The mass spectrometer operated at 70 eV electron energy in EI mode.

Results and discussions

Results obtained for MxG steam gasification clearly demonstrate the catalytic activity of the mechanically treated haematite. Biomass conversion degree, defined as the weight loss percentage on the basis of dry ash free MxG, increases with the process temperature and the added catalyst amount (see in Fig.VI.1).

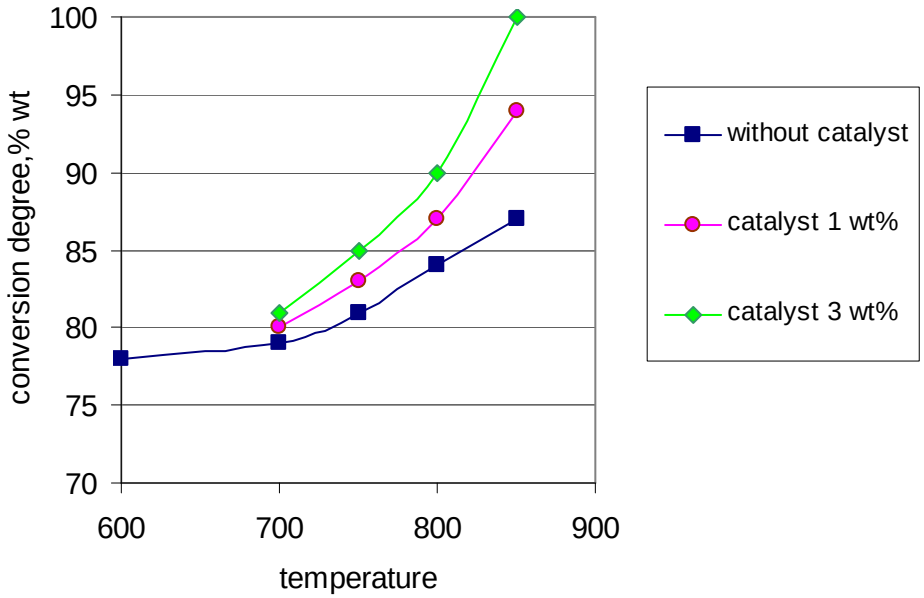


Fig.VI.1: Conversion degree in steam gasification: influence of the temperature

In the presence of 3 wt% of haematite and after 20 min, the conversion degree is close to 100 wt% at 850°C, sensibly higher to those without catalyst (87%). At the same time, the yield of liquid products decreases two times (see in Tab.VI.1).

Catalyst	Conversion degree wt%	Yield of liquids wt%
Steam gasification		
no	87	10,0
1 wt%	94	7,3
3 wt%	100	5,2
Pyrolysis in argon flow		
no	81	17,8
1 wt%	80	14,7
3 wt%	82	13,2

Tab.VI.1: Conversion and yields in liquids for the MxG pellets steam gasification and pyrolysis in argon atmospheres at 850°C

Reversely, for the pyrolysis process (under argon at 850°C) whatever the catalyst amounts no effect is evidenced on the conversion degree in our conditions (see in Tab.VI.1). Nevertheless, a decrease of the liquids amounts could be noted in this last case. This point will be discussed later. Taking into account that the conversion degree at 850°C is close to 100% in our conditions of gasification (20 min at 850°C), we will only discuss the results

obtained at this temperature.

The MS evolutions of some selected gases at 850°C are reported in Fig.VI.2 for steam gasification and in Fig.VI.3 for pyrolysis. The classical scheme of biomass thermal degradation producing gases, vapours and solid can be invoked to explain the results in both processes at low temperature (first peaks of gases evolution centred at 600°C for gasification and 610°C for pyrolysis).

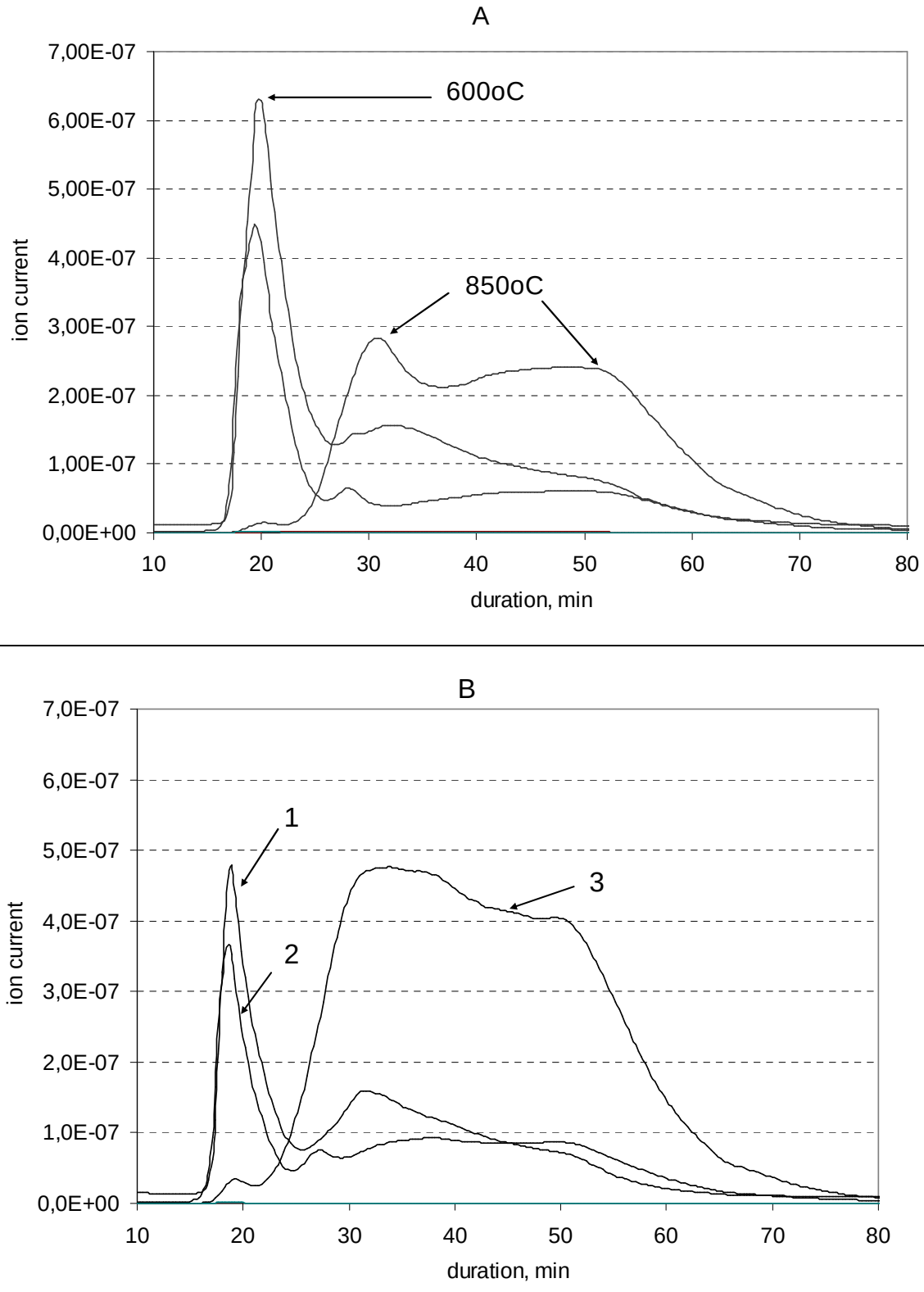


Fig.VI.2: MS data of gaseous products of MxG pellet steam gasification at 850°C: A- without catalyst, B- with 3 wt % catalyst, 1- m/z 28, 2- m/z 44, 3- m/z 2

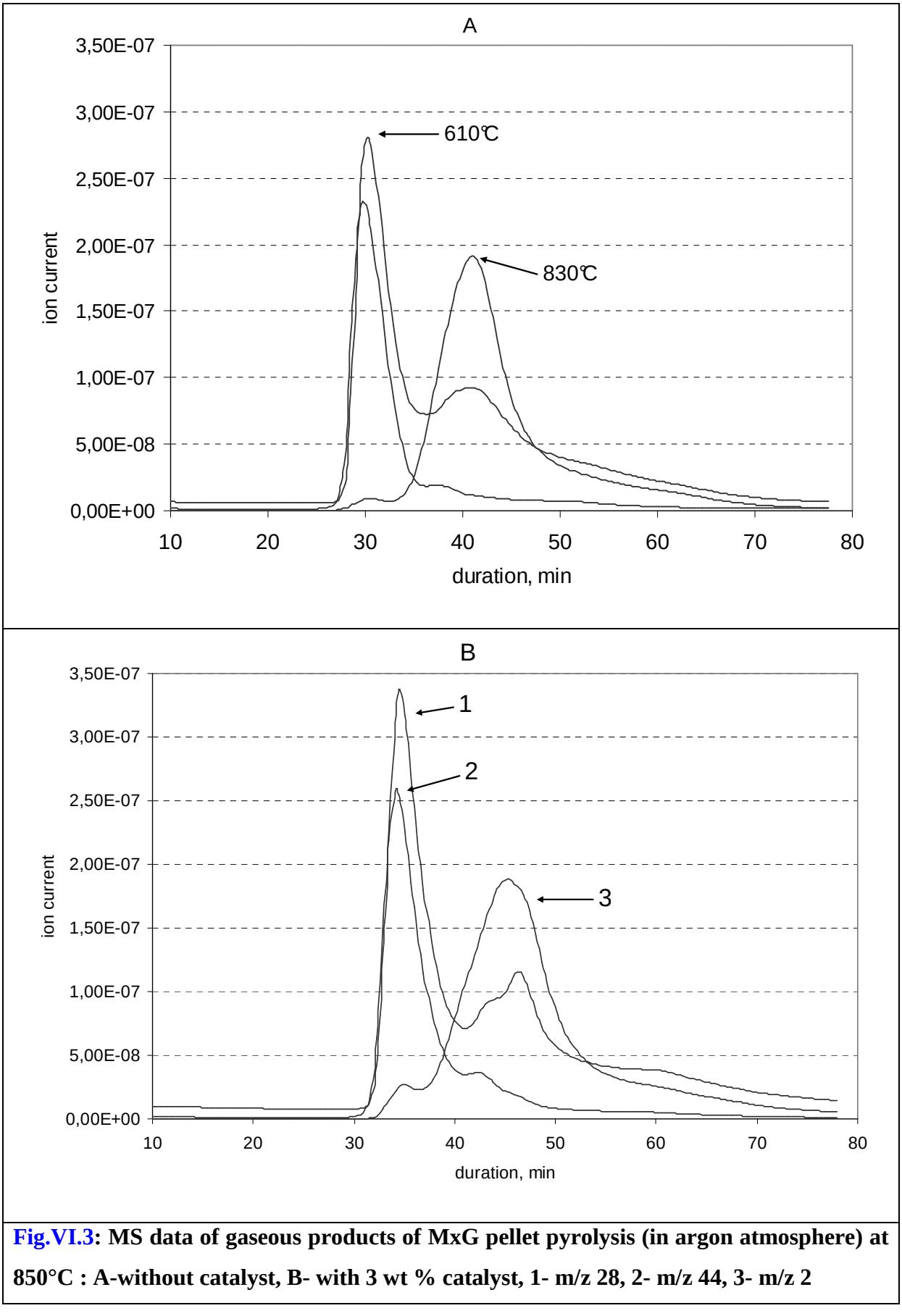


Fig.VI.3: MS data of gaseous products of MxG pellet pyrolysis (in argon atmosphere) at 850°C : A-without catalyst, B- with 3 wt % catalyst, 1- m/z 28, 2- m/z 44, 3- m/z 2

At higher temperature the aromatisation of the non-volatile residual materials leads to a notable hydrogen production. There are only slight differences in the different pyrolysis experiments (see in Tab.VI.2).

Catalyst	**Yield wt%**					
	H_2	CO	CO_2	CH_4	$\sum$ C2-C4 [(a)]	$\sum$ gas [(b)]
Steam gasification						
No	2,1	47,3	15,6	4,9	3,2	73,1
1wt %	3,6	56,7	21,1	3,8	2,2	87,3
3wt%	4,1	58,0	29,0	3,1	1,9	96,1
Pyrolysis						
No	0,5	29,2	13,1	8,4	4,5	55,7
1wt %	0,6	33,5	15,8	7,9	3,6	60,8
3wt%	0,6	35,1	18,3	7,5	3,6	64,5

(a) sum of the C2 to C4 hydrocarbons (wt %)
(b) sum of the analyzed gases (wt %)

Tab.VI.2: Influence of the catalyst amount on the yield of gaseous products during MxG pellets water steam gasification and pyrolysis (in argon flow) at 850°C

Logically, in steam gasification conditions the hydrogen production is continuous and more intense. In this case, the influence of haematite is evidenced noteworthy by the significant increases of hydrogen (see in Fig.VI.2). Hydroxy acetaldehyde, model of light oxygenated volatiles issued from the biomass degradation [17] is clearly observed in pyrolysis and in non catalytic steam gasification experiments but only at trace levels in the case of catalytic gasification (results not shown here).

It could be assumed that the vapour and liquid productions occur mainly during the thermal degradation step of MxG [9]. Examining the results of steam gasification and pyrolysis, we note in both cases the decrease of the liquids yields according to the increasing of haematite amounts (much more pronounced in steam gasification see in Tab.VI.1). Furthermore, pyrolysis leads in all cases to higher yields in liquids. Consequently, it could be concluded that haematite is not only active in steam gasification but has a catalytic effect during the thermal degradation of biomass. It is demonstrated [18,19], that metallic iron (contained in our experimental conditions in the oxide form) acts as a tar breakdown catalyst in biomass gasification and this can explain the observed decreases of liquids and the parallel increases of gases. Furthermore, we note that the tar breakdown to gases is enhanced by the presence of the steam as observed recently [19,20-22].

GC-MS analysis of the liquids (Tab.VI.3) affords supplementary data. For clarity reason, we only have reported in the Tab.VI.3 the results of non-catalytic pyrolysis

experiment. In this case, if the amounts of liquids decrease with increasing concentration of haematite (see in Tab.VI.1) nevertheless their compositions in catalytic (or not) conditions are comparable and only slight differences are observed. This demonstrates that haematite has only a limited influence in the absence of steam.

On the contrary, radical changes are observed in the case of steam gasification. Aliphatic acids (mainly acetic acid), acetaldehyde and furan derivatives concentrations strongly decrease with increasing catalyst amounts. On the other side, ketons and esters remain unchanged. As reported by several authors [19-21], the catalytic decomposition of tar proceeds via adsorption and oxidation of adsorbed species by labile -O or -OH species of the support. This suggests selective mechanisms of tar breakdown like for example the selective adsorption (and oxidation) of acids. The large increase of phenol derivatives and notably alkoxy phenols and diols can be explained by, at least, two reasons. Firstly, the catalytic degradation of non aromatic oxygenated volatiles to gases logically increases the proportion of the heavy residual fraction (mainly phenols from lignin) in the analysed liquids. Secondly, as reported previously phenols adsorbed on the catalyst as phenoxy surface species [20] are oxidised via the attack of atomic oxygen or -OH groups on the aromatic cycle [21,22] leading in our conditions to the formation of diols.

Area %[(a)]				Compounds
I	**II**			
no catalyst	**no catalyst**	**1 wt% catalyst**	**3 wt% catalyst**	
10,64	3,44	1,53	1,65	Acetic acid
0,63	0,78	0,35	0	Butanoic acid
0,29	1,47	1,21	0,25	Other
11,56	**5,69**	**3,09**	**1,90**	**Sum of aliphatic acids**
3,59	2,68	2,68	2,91	Acetic acid, methyl ester
0,44	0,47	0,91	0,95	Hexanedioic acid, diethyl ester
0,51	0,01	0,01	0	Other
4,54	**3,16**	**3,60**	**3,86**	**Sum of aliphatic esters**
0	2,08	4,03	2,39	3-Pentanone
0,69	0,92	0,57	0,45	2-Butanone
0,97	0,34	0,31	0,78	3-Penten-2-one, 4-methyl-
1,98	2,52	1,45	1,58	Different alkyl derivatives of 2-Cyclopenten-1-one
5,34	8,98	8,11	10,16	2-Cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-
5,74	5,05	3,20	3,84	2-Propanone, 1-hydroxy-
1,71	1,60	1,22	0	1-Hydroxy-2-butanone
2,40	0,63	0,47	0,88	2-Pentanone, 4-hydroxy-4-methyl-
1,58	1,30	0,63	0,31	2-Propanone, 1-(acetyloxy)-
3,40	3,05	2,07	2,33	Other hydroxy-ketons
0,80	1,97	2,80	1,81	Other ketons
24,61	**28,89**	**24,86**	**22,77**	**Sum of aliphatic ketons**
4,53	0	0	0	Acetaldehyde, hydroxy-
2,37	2,82	2,93	4,09	Propanal
0,12	0,09	0	0	Butanal, 3-methyl-
0	0,14	0,16	0	2-Butanol
0,79	0	0	0	Cyclobutanol
3,18	0	0	0	Ethanol, 2,2-diethoxy-
1,79	3,60	2,27	0,32	2-Furanmethanol
2,46	2,23	0,85	0,66	Furfural
1,54	1,89	1,19	1,01	Butyrolactone
1,68	0,13	0,25	1,13	Different derivates tetrahydrofurane
1,79	0,37	0,27	0	Different derivates dihydrofurane
0,85	0,46	0,21	0,49	Others
10,12	**8,66**	**5,14**	**3,61**	**Sum of furan derivatives**
4,02	7,45	2,55	1,36	Phenol
2,14	4,60	2,06	2,26	Phenol, 4-methyl-
1,46	2,68	1,43	0,84	Phenol, 2-methyl-
1,36	2,69	1,92	3,05	Phenol, 2-ethyl-
0,79	1,44	0,39	0,54	Phenol, 2,4-dimethyl-
0,27	0,94	1,20	1,19	Others alkylphenols
10,04	**19,80**	**9,55**	**9,24**	**Sum of alkylphenols**

1,27	1,12	0,49	0	Phenol, 2-methoxy-
0,70	1,25	3,14	3,67	Phenol, 2,6-dimethoxy-
0,77	1,95	3,25	2,64	2-Methoxy-4-vinylphenol
0,11	0,99	1,08	1,39	Phenol, 2-methoxy-4-(1-propenyl)-
0,11	0,29	0,87	1,05	Vanillin
2,69	4,48	6,02	6,19	others oxyphenols
5,65	**10,08**	**14,85**	**14,94**	**Sum of oxyphenols**
0,72	1,13	3,34	3,83	1,2-Benzenediol
0,06	0,50	2,40	2,19	1,2-Benzenediol, 3-methoxy-
0,09	0,50	1,36	1,69	1,2-Benzenediol, 4-methyl-
0	0,21	0	0,41	1,2-Benzenediol, 3-methyl-
0	0	1,22	2,28	3,4-Dihydroxyacetophenone
0,19	0,30	0,39	0,69	2,5-Dihydroxybenzaldehyde
0	0,68	1,05	0	Ethanone, 1-(2,5-dihydroxyphenyl)-
1,06	**3,34**	**9,75**	**11,10**	**Sum of diols**
1,29	0,91	0,51	0	Isobutane
0,25	1,51	1,76	1,33	Other hydrocarbons
0,94	0,44	0	0	Naphthalene
0,61	0,26	0,26	0,36	Biphenylene
1,74	4,94	9,28	9,80	Benzofuran, 2,3-dihydro-
4,32	0	0	0	Bis(2-ethylhexyl) phthalate
0,03	0,37	0,61	1,47	1,2-Benzenedicarboxylic acid, b..
0,35		0,39	0,66	2-Propyltetrahydropyran
0,38		0,25	0,50	2H-Pyran-2-one, 5,6-dihydro-
0,45	0,76	0,94	1,07	Maltol
3,46	0	0	0	d-Allose
0,40	0,64	1,00	0,96	2,3-Anhydro-d-mannosan
0,40		0	0	2-Methoxyresorcinol
0,33		0,40	0,36	2-Fluoro-4-methylanisole

(a) Area % = 100(Area of the compound/ $\sum$ areas of all detected compounds)

Tab.VI.3: GC-MS analysis of the liquids recovered in pyrolysis (I) and steam gasification (II) at 850°C

Conclusions

We demonstrate in this work the potential of the Miscanthus x Giganteus for hydrogen gas rich production. In our best conditions, steam gasification at 850°C in the presence of 3 wt% haematite leads to 94.8 wt% of gases (5,2% liquids and 100% conversion in 20 min). The gases composition (vol.%) is: H_2 : 45,7 ; CO : 34,1 ; CO_2 : 14,7 ; CH_4 : 4,2 and others : 1,3.

In the presence of steam, haematite is active as a catalyst for the gasification and increases sensibly the rate of hydrogen production. Haematite is also able to breakdown the tar produced during the thermal degradation of the biomass and more especially light organic

acids and furan derivatives. Furthermore, we clearly observe the evolutions of the phenol fractions in the liquids according to the processes and catalyst amounts. In catalytic steam gasification the majority of the phenol derivatives are found as alkoxy phenols or diols. This demonstrates the potential of haematite for the partial oxidation of phenols (in our conditions).

In pyrolysis conditions, haematite has a limited influence on the MxG conversion. Nevertheless, the decrease of liquids formation in the catalytic experiments suggests a non negligible influence of haematite on the tar breakdown.

Acknowledgment

This work is supported by the French Minister of Research (ACI "Biomasters"), the Crédit Mutuel (projet Miscanthus) and the University of Paul Verlaine-Metz.

References

[1]: S. Collura, B. Azambre, J-V. Weber, Thermal behaviour of Miscanthus grasses, an alternative biological fuel, Environmental Chemistry Letters 3 (2005) 95-99

[2]: S. Collura, B. Azambre, G. Finqueneisel, T. Zimny, J-V. Weber, Miscanthus × Giganteus straw and pellets as sustainable fuels Combustion and emission tests, Environmental Chemistry Letters 4 (2006) 75-78

[3]: I.H. Rowlands, The European directive on renewable electricity: conflicts and compromises, Energy Policy 33 (2005) 965-974

[4]: A.C. Caputo, M. Palumbo, P.M. Pelagagge, F. Scacchia, Economics of biomass energy utilization in combustion and gasification plants: effects of logistic variables, Biomass & Bioenergy 28 (2005) 35-51

[5]: G. W. Huber, J. A. Dumesic, An overview of aqueous-phase catalytic processes for production of hydrogen and alkanes in a biorefinery, Catalysis Today 111 (2006) 119-132

[6]: G. Fischer, S. Prieler, H. van Velthuizen, Biomass potentials of miscanthus, willow and poplar: results and policy implications for Eastern Europe, Northern and Central Asia, Biomass & Bioenergy 28 (2005)119-132

[7]: M. Khanna, B. Dhungana, J. Clifton-Brown, Costs of producing miscanthus and switchgrass for bioenergy in Illinois, Biomass & Bioenergy 32 (2008) 482-493

[8]: A. Sørensen, P.J. Teller, T. Hilstrøm, B. K. Ahring, Hydrolysis of *Miscanthus* for bioethanol production using dilute acid presoaking combined with wet explosion pre-treatment and enzymatic treatment, Bioresource Technology 99 (2008) 6602-6607

[9]: B.M. Jenkins, L.L. Baxter, T.R.Jr Miles, T.R. Miles, Combustion properties of biomass, Fuel Processing Technology 54 (1998) 17-46

[10]: S. Yorgun, Y.E. Şimşek, Catalytic pyrolysis of Miscanthus × giganteus over activated alumina, Bioresource Technology 99 (2008) 8095-8100

[11]: Y.Matsumura, T. Minowa, B. Potic, S.R.A. Kersten, W.Prins, W.P.M. Swaaij, B. Beld, D.C. Eliott, G.G.Neuenschwander, A. Kruse, M.J. Jr Antal, Biomass gasification in near- and super-critical water: Status and prospects, Biomass & Bioenergy 29 (2005) 269-292

[12]: L.Wei, S. Xu, J. Liu, Ch. Lu, Sh. Liu, Ch. Liu, A Novel Process of Biomass Gasification for Hydrogen-Rich Gas with Solid Heat Carrier: Preliminary Experimental Results, Energy & Fuels 20 (2006) 2266-2273

[13]: M. Baratieri, P. Baggio, L. Fiori, M. Grigiante, Biomass as an energy source: Thermodynamic constraints on the performance of the conversion process, Bioresource Technology 99 (2008) 7063-7073

[14]: V.I. Sharypov, B.N. Kuznetsov, N.G. Beregovtsova, O.L. Reshetnikov, S.V. Baryshnikov, Modification of iron ore catalysts for lignite hydrogenation and hydrocracking of coal-derived liquids, Fuel 75 (1996) 39-42

[15]: V.I. Sharypov, N.G. Beregovtsova, B.N. Kuznetsov, S.V. Baryshnikov, V.L. Cebolla, J.V. Weber, S. Collura, G. Finqueneisel, T. Zimny, Co-pyrolysis of wood biomass and synthetic polymers mixtures: Part IV: Catalytic pyrolysis of pine wood and polyolefinic polymers mixtures in hydrogen atmosphere, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 76 (2006) 265-270

[16]: V.I. Sharypov, B.N. Kuznetsov, A.V. Golovin, V.N. Sidelnicov, A.N. Doroginskaya, N.G. Beregovtsova and S.V. Baryshnikov, Chem. Sustain. Develop. 5 (1996) 201-209

[17]: T. Hosoya, H. Kawamoto and S. Saka, Pyrolysis behaviors of wood and its constituent polymers at gasification temperature, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 78 (2007) 328-336

[18]: T. Nordgreen, T. Liliedahl, K. Sjöström, Elemental Iron as a Tar Breakdown Catalyst in Conjunction with Atmospheric Fluidized Bed Gasification of Biomass: A Thermodynamic Study, Energy & Fuels 20 (2006) 890-895

[19]: A. Uddin, H. Tsuda, S. Wu, E. Sasaoka, Catalytic decomposition of biomass tars with iron oxide catalysts, Fuel 87 (2008) 451-459

[20]: M. Nakazawa, G.A. Somorjai, Coadsorption of water and selected aromatic molecules to model the adhesion of epoxy resins on hydrated surfaces of zinc oxide and iron oxide, Applied Surface Science 84 (1995) 309-323

[21]: K. Polychronopoulou, A. Bakandritos, V. Tzitzios, J.L.G. Fierro, A.M. Efstathiou, Absorption-enhanced reforming of phenol by steam over supported Fe catalysts, Journal of Catalysis 241 (2006)132-148

[22]: K. Polychronopoulou, C.N. Costa, A.M. Efstathiou, The role of oxygen and hydroxyl support species on the mechanism of H_2 production in the steam reforming of phenol over metal oxide-supported-Rh and -Fe catalysts, Catalysis Today 112 (2006) 89-93

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Notre travail a été réalisé dans le cadre du projet « *Biomasters* ». Les objectifs de ce projet ont été : l'étude des mécanismes primaires de dégradation thermique des constituants de la biomasse ; la prévision du comportement thermique d'une biomasse à partir des comportements thermiques de ses constituants et la mise en évidence de l'influence de minéraux sur les mécanismes de dégradation thermique. Les échantillons ont été définis par les laboratoires faisant partie du projet. Les échantillons imprégnés par les minéraux ont été préparés par Maud Auber. Nous avons schématiquement étudié le comportement thermique des échantillons par deux techniques. D'une part par l'analyse thermogravimétrique à vitesse de montée en température lente (10°C/min) et d'autre part par pyrolyse couplée à la spectrométrie de masse. Dans ce dernier cas deux vitesses de montée en températures extrêmes ont été appliquées (10°C/min et 10°C/ms).

Dans un premier temps, nous avons utilisé l'analyse thermogravimétrique. Cette technique est adaptée à l'étude de la dégradation thermique des matériaux dans des conditions de vitesse de montée en température lente (au maximum et selon les cas, de quelques dizaine de °C/min). Plusieurs grandeurs caractéristiques importantes du comportement thermique d'un échantillon peuvent être déterminées simplement en exploitant les résultats de l'ATG. Ce sont les températures de début de dégradation, les températures de maximum de vitesse de perte de masse, les pourcentages de pertes de masse (ou % de résidu carboné) et en général les vitesses de perte de masse (courbes dérivées de l'évolution de la masse en fonction de la température). Toutes ces grandeurs sont évidemment liées aux mécanismes de dégradation thermique. L'ATG cependant présente aussi des inconvénients comme la reproductibilité moyenne des résultats, les effets des transferts de masse et de chaleur qui peuvent être importants ou encore l'absence d'analyse de la composition des volatils responsables des pertes de masse. Dans ce dernier cas, le couplage ATG-spectrométrie de masse a apporté très récemment un progrès décisif. C'est d'ailleurs la raison de nos études de pyrolyse-spectrométrie de masse.

Quels sont les principaux résultats obtenus par l'étude ATG ?

Nous avons adopté la méthodologie discutée en commun dans « Biomasters ».

- Analyse des constituants seuls: cellulose, hémicellulose (ou xylane), lignine.
- Etude de biomasses reconstituées par mélange de 2 et 3 constituants et effet des méthodes de mélangeage.
- Influence des minéraux ajoutés (Mg^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}, Pt^{3+}, K^{+})
- Evaluation de lois prédictives empiriques

L'analyse des constituants seuls conduit classiquement aux résultats bien connus : Les constituants seuls présentent des comportements thermiques sensiblement différents. Il est cependant utile de rappeler que les caractéristiques déduites de l'ATG de plusieurs échantillons d'origines différentes (différentes celluloses par exemple), varient significativement en dépit de la prise en compte des erreurs expérimentales observées. L'étude des mélanges binaires de constituants (cellulose-xylane, cellulose-lignine et lignine-xylane) a permis de préciser deux points intéressants :

- La lignine a un rôle stabilisant dans la dégradation thermique du mélange. Ceci se traduit par une augmentation de plusieurs dizaines de °C de la température de début de perte de masse. Il est possible d'expliquer ceci par la fusion (au moins partielle) de la lignine avant le début de la décomposition de l'autre constituant conduisant à l'inhibition des mécanismes primaires de dégradation thermique. La propriété de donneur d'hydrogène de la lignine est démontrée.

- Le xylane a un rôle différent conduisant à une diminution des solides résiduels. Nous reviendrons sur ce point dans la suite. Retenons cependant que les vapeurs produites par le xylane stabilisent les vapeurs de l'autre constituant présent dans le mélange diminuant dans les conditions de l'ATG les recombinaisons vapeurs-solides et vapeurs–vapeurs conduisant à la production des solides.

L'effet de la méthode de mélangeage peut conduire à des variations des caractéristiques déduites de l'ATG très significativement supérieures aux erreurs expérimentales. Par exemple, et selon le protocole utilisé (mélangeage simple, pressage-broyage etc…), il est possible d'observer des variations (augmentation ou diminution) de plusieurs dizaines de °C sur la température de vitesse maximale de perte de masse d'un constituant. Le rôle de la phase vapeur du xylane sur la dégradation de la cellulose a été dans ces manipulations clairement démontré dans deux expériences simples. L'étude de deux mélanges cellulose-xylane réalisés par superposition de l'un sur l'autre dans les deux sens conduit à des résultats sensiblement différents. La cellulose en dessous – xylane dessus conduit à des résultats qui sont simplement la somme des résultats des constituants de ce mélange. En revanche, le xylane dessous conduit à des résultats tout à fait différents. Ceci

peut s'expliquer par deux raisons : le xylane se dégrade avant la cellulose. Placé sur la cellulose, il disparaît donc avant que ne commence la dégradation de celle-ci et le comportement thermique du mélange est additif dans ce cas. Placé sous la cellulose, le xylane génère des vapeurs vont interagir avec la cellulose et modifier son comportement thermique. En résumé, il semble très risqué d'utiliser une méthode de prévision basée sur l'additivité des comportements thermiques. Nous montrons dans ce travail, sur des mélanges ternaires et des biomasses réelles, qu'en général l'additivité des propriétés n'est pas observée tant sur les vitesses de pertes de masse, sur les températures caractéristiques que sur les pourcentages de pertes de masse (en fonction de la température). Des phénomènes de compensation liés aux effets antagonistes des constituants peuvent sans doute expliquer les rares résultats positifs obtenus avec des erreurs raisonnables par la méthode d'additivité.

L'ATG est une méthode adaptée pour la mise en évidence simple et rapide de l'influence d'un minéral (ajouté ici par imprégnation) sur le comportement thermique de la biomasse. Les résultats de l'ATG, complétés par ceux de la pyrolyse couplée à la spectrométrie de masse, apportent des informations essentielles sur les modifications des mécanismes de la dégradation. Par exemple, dans le cas de la cellulose, l'addition de $MgCl_2$ induit des réactions de déshydratation dans un domaine de températures bien inférieures à la température de début de la dégradation thermique. La cellulose anhydre résultante peut présenter des liaisons éthers de réticulations inter chaînes conduisant à augmenter sensiblement la proportion de solides formés. Dans ce travail, nous avons discuté et décrit les influences des minéraux étudiés.

Résultats de la pyrolyse-spectrométrie de masse (Py-SM) et de la Pyrolyse-chromatographie gazeuse-SM (Py-CG-SM)

Ces techniques de couplage permettent la détermination de la composition chimique des fragments et molécules émis lors de la pyrolyse. Dans un premier temps, nous avons comparé les résultats obtenus, représentés par le courant ionique total (somme des intensités de tous les fragments en fonction du temps), avec les résultats de l'ATG (en considérant la courbe dérivée). Cette comparaison nous a permis de préciser les compositions chimiques de certaines molécules responsables des pertes de masse observées en ATG et notamment de préciser les influences des minéraux.

Dans un deuxième temps, nous avons étudié en pyrolyse lente (10°C/min de 25 à 400°C) les constituants seuls, les mélanges binaires et ternaires, le bois de bouleau et les échantillons correspondants imprégnés par les sels de magnésium et de nickel. Chaque

manipulation conduit à mesurer les évolutions en fonction de la température (et du temps) de plusieurs centaines de fragments issus des produits formés. C'est la raison pour laquelle nous avons adopté l'analyse en composante principale (ACP) pour l'exploitation des résultats. Cette méthode est déjà décrite dans la littérature pour le traitement thermique de la biomasse. L'application de l'ACP sur les résultats de Py-SM des échantillons étudiés nous conduit aux remarques suivantes :

* les distributions des produits formés (gaz et vapeurs) sont spécifiques à chaque constituant. Ceci à l'évidence, est pour le moins bien connu.

* la biomasse reconstituée et la biomasse réelle ont des comportements thermiques sensiblement différents (dans les conditions de l'analyse). La biomasse reconstituée présente un comportement intermédiaire entre ceux de ses constituants. Ceci montre la difficulté de la définition de méthodes prévisionnelles simples (additivité par exemple) basées sur des constituants modèles pour prévoir le comportement thermique de la biomasse réelle.

* plus intéressant, nous montrons que l'influence de l'imprégnation par des minéraux est faible et plus particulièrement sur la cellulose et la lignine. Pour expliquer ce résultat il faut tout d'abord remarquer que ces deux constituants sont très différents chimiquement et structurellement. Il semble donc peu probable que les raisons physiques et chimiques mises en cause dans la pyrolyse de ces deux composés soient similaires. Il a été démontré que l'imprégnation de la cellulose se fait en surface des fibres et par conséquent affectait peu le comportement thermique global de la cellulose. D'autre part, il existe un consensus pour considérer que la cellulose (notamment) passe par un état liquide avant sa dégradation. Il a été montré très récemment par Mamleev et al. que la dégradation thermique de la cellulose procède par la formation de cavités dans les fibres et progresse par des réactions de transglycosylation conduisant à des sucres anhydres (mono, bi, tri …) aux interfaces liquides/chaînes. Ceci explique l'influence modérée des minéraux dans notre cas.

* tous les mélanges artificiels contenant du xylane et la biomasse naturelle (contenant de l'hémicellulose) sont les plus sensibles à l'influence de l'imprégnation par les minéraux. Ceci peut s'expliquer simplement comme suit : contrairement à la cellulose, le xylane et l'hémicellulose sont des polymères complexes mais de faible degré de polymérisation ; par conséquent, ils sont donc plus accessibles aux réactions d'échange par les minéraux. Nous pensons donc que l'imprégnation d'une biomasse réelle va conduire principalement à introduire des minéraux dans l'hémicellulose. De plus, il faut souligner la possibilité que l'hémicellulose (et le xylane) soit chimiquement modifiée dans les conditions de l'imprégnation.

Nous n'avons pas pu étudier tous les échantillons par pyrolyse flash-spectrométrie de masse, seule la cellulose Aldrich et les échantillons de cellulose imprégnés par le chlorure de magnésium et le chlorure de nickel ont été étudiés. Nous observons nettement l'effet connu de la vitesse de chauffe. La pyrolyse lente favorise la production d'eau et de gaz, par contre en pyrolyse rapide les proportions des vapeurs augmentent au détriment des gaz (les légers) et de l'eau. Ainsi, les rapports Py-SM flash/ Py-SM lente des proportions du fragment m/z 126 représentatif (notamment) du lévoglucosénone sont de 5,20 pour la cellulose, 3,92 pour la cellulose imprégnée avec Mg et 3,25 pour la cellulose-Ni. En revanche, pour la production de CO_2 ces rapports sont respectivement de 0,35 (*C.Ald*), 0,33 (*Cell-Mg*) et 0,34 pour *Cell-Ni*. Encore une fois, ainsi que remarqué précédemment en pyrolyse lente, l'effet des deux minéraux étudiés n'est pas important. Nous notons cependant deux phénomènes :

* l'addition des minéraux induit une augmentation des sucres anhydres dans les vapeurs.

* la composition des vapeurs varie légèrement en fonction du minéral ajouté. Cependant, il est difficile d'attribuer, dans nos conditions, ce phénomène à la modification des mécanismes primaires de dégradation ou à aux mécanismes secondaires d'évolution des vapeurs.

La pyrolyse flash (10°C/ms jusqu'à 400°C) couplée à la chromatographie gazeuse avec la détection par spectrométrie de masse (Py-CG-SM) a ensuite été employée pour étudier la composition chimique des vapeurs (et des gaz). Nous avons cherché à mettre en évidence les effets des interactions entre constituants (dans le mélange reconstitué, binaire ou ternaire) en suivant les évolutions des phases vaporisées et d'autre part à identifier plus finement les effets des minéraux. Dans ce dernier cas nous n'avons étudié que la cellulose Aldrich et la cellulose Aldrich imprégnée par tous les minéraux choisis dans « Biomasters». Les compositions des vapeurs dans les mélanges binaires ou le mélange ternaire sont, aux erreurs expérimentales prés, proches de lois d'addition simples sur la base des résultats des constituants seuls. Il doit cependant être signalé que l'effet stabilisateur du xylane est observé par inhibition des réactions de dégradation secondaires et de polymérisation des sucres anhydres (pertes de masse importantes) et autorisant donc leurs séparations dans la colonne chromatographique. Ceci se remarque notamment sur la non-additivité des pertes de masse en présence du xylane. Les mélanges binaires (ou le ternaire) ont toujours dans nos conditions des pertes de masse significativement supérieures à la perte prévue par simple addition (pondérée).

Nous avons observé qu'en vitesse de montée en température lente, l'effet des catalyseurs est en général modéré sur la dégradation de la cellulose. En conditions de pyrolyse flash (10°C/ms) les résultats obtenus sont plus nuancés. Rappelons ici que nous n'avons étudié que la cellulose Aldrich et la cellulose imprégnée par Mg^{2+}, Ni^{2+}, Pt^{3+} et Zn^{2+}. En présence de catalyseurs deux tendances sont observées :

- les rendements en composés furaniques augmentent sensiblement et deviennent majoritaires dans les produits de pyrolyse.
- Les échantillons de cellulose imprégnée produisent plus de sucres anhydres. Ceci se remarque sur les chromatogrammes par l'apparition de pics aux temps de rétention élevés. *Cell-Zn* par exemple, produit 5 fois plus de lévoglucosénone que la cellulose non imprégnée.

Les dérivés furaniques sont majoritaires en général dans les vapeurs analysées, leurs proportions varient sensiblement selon les minéraux ajoutés. Par exemple, le furfural et le 2-(propane-2-one) tétrahydrofurane sont en quantités supérieures dans les celluloses imprégnées par $MgCl_2$ ou $ZnCl_2$ (par rapport à la cellulose seule). Ceci n'est pas le cas pour les celluloses imprégnées par $NiCl_2$ ou H_2PtCl_6. Nous pouvons noter aussi une diminution des acides organiques en présence de $NiCl_2$ et H_2PtCl_6.

Mécanismes primaires de dégradation, interactions et effets des minéraux

Sur la base des nombreux travaux de la littérature et des résultats obtenus dans « Biomasters», il nous semble intéressant de constater que les mécanismes primaires de dégradation thermique sont spécifiques à chaque constituant. Ceci peut-être justifié simplement par l'étude des thermogrammes (ATG) des constituants seuls ou il est facile de noter des différences de l'ordre de la centaine de °C sur les températures de début de dégradation donc des mécanismes de décomposition thermique conduisant à la production de molécules vaporisables (dans nos conditions) différents.

Nous avons discuté dans ce manuscrit quelques mécanismes primaires compatibles avec nos résultats et spécifiques au constituant considéré, nous ne reviendrons pas ici sur ce point. Dans une biomasse reconstituée et *à fortiori* dans une biomasse réelle, les interactions entre constituants sont certaines. Dans ce cas, notons les effets particuliers de la lignine et de l'hémicellulose. Le rôle de donneur d'hydrogène de la lignine et sa fusion (au moins partielle) avant la dégradation des autres constituants, entraîne une stabilisation de ces constituants en inhibant les réactions radicalaires. L'hémicellulose a un rôle stabilisateur de la phase vapeur des autres constituants en mélange. Ces deux effets peuvent être antagonistes et conduire dans

certains exemples (rares) à vérifier des lois simples de prévision des comportements thermiques. Ce n'est malheureusement pas le cas général !

Nous estimons que les minéraux ajoutés influencent plus particulièrement le comportement thermique du xylane (et de l'hémicellulose) en favorisant sa dégradation thermique. Au vu de la quasi-absence de mécanismes décrits dans la littérature, il nous est difficile de préciser quelle(s) réaction(s) sont catalysées dans ce cas. La lignine présente un comportement thermique complexe et l'influence des minéraux est plus difficile à mettre en évidence au vu des faibles effets observés tant par ATG que par pyrolyse couplée à la spectrométrie de masse. Pour la cellulose dont les mécanismes chimiques de la dégradation sont mieux connus, nous constatons d'une part que $MgCl_2$ et $ZnCl_2$ catalysent la déshydratation inter et intra chaînes. Ceci se traduit dans la pyrolyse lente par un abaissement significatif de la température de ces réactions (environ 50°C). D'autre part, nous avons constaté que la composition chimique des vapeurs variait sensiblement selon le minéral ajouté. Ceci est certainement dû à la catalyse de certains mécanismes primaires de formation des cycles furaniques et pyraniques. Cependant, la quantité de minéraux utilisée pour l'imprégnation dans cette étude est faible (1% en masse) pour induire des effets significatifs observables avec nos techniques. Ce qui nous conduit à remarquer que pour la cellulose et dans nos conditions l'effet des minéraux n'est pas clair. De plus, des réactions secondaires impossibles à étudier avec nos montages expérimentaux ne sont pas à exclure.