

Etude par couplage ATG - MicroGC de la pyrolyse catalytique de biomasse imprégnée de métaux

COLLARD F.X.¹, BLIN J.^{1,2}, VOLLE G.², BENSAXHRIA A.³

INTRODUCTION

La biomasse est une ressource prometteuse pour répondre aux besoins énergétiques croissants des pays industrialisés et en développement. Son utilisation accompagnée d'une stratégie de gestion durable de la ressource permet de restaurer les terres dégradées et en fait une énergie renouvelable et neutre au niveau des rejets de dioxyde de carbone. Les procédés de conversion thermo-chimique de la biomasse constituent une des voies prometteuses pour valoriser tous types de biomasse dans l'optique de produire des biocarburants de seconde génération. La gazéification en particulier permet une conversion thermo-chimique de la biomasse en un gaz de synthèse combustible, qui peut être valorisé pour produire de la chaleur, de l'électricité, de l'hydrogène ou des carburants liquides. La première étape de la gazéification de la biomasse est une réaction de pyrolyse, qui consiste en une conversion thermique de la biomasse sous atmosphère inerte conduisant à la formation d'un charbon et de matières volatiles. Certaines des molécules volatiles subissent des réactions en phase vapeur qui conduisent à la formation de produits organiques lourds et stables appelés goudrons. En plus d'être toxiques pour l'environnement, ces goudrons posent de nombreux problèmes au cours du procédé de gazéification. Ils encrassent les installations et leur concentration est trop élevée dans le gaz de synthèse pour la plupart des applications envisagées. Plusieurs méthodes ont été proposées pour diminuer la concentration des goudrons ou les détruire après la gazéification (Han and Kim 2008) . Une autre approche consiste à limiter leur production au cours de la pyrolyse.

La composition et les rendements des produits de pyrolyse dépendent des paramètres de réaction et également de la nature de la biomasse. Pour comprendre les différences de rendements des produits issus de la pyrolyse de différentes biomasses, le paramètre le plus pertinent à étudier est la proportion des principaux constituants de ces biomasses, c'est-à-dire de cellulose, d'hémicellulose et de lignine. En effet, chaque constituant a une composition spécifique ayant pour conséquence des différences au niveau des mécanismes et des rendements de pyrolyse. Par exemple, les rendements en charbon de la lignine peuvent être 4 fois plus élevés que ceux de la cellulose (Hosoya, Kawamoto et al. 2007). Les rendements des produits de pyrolyse peuvent également être modifiés par l'insertion dans la biomasse de molécules ayant une activité catalytique sur les réactions de pyrolyse. L'insertion de précurseurs catalytiques par imprégnation de la biomasse permet une bonne dispersion de ces précurseurs et un contact intime avec la matrice lignocellulosique (Richardson, Blin et al.). L'imprégnation dans la biomasse de métaux comme le fer et le nickel a permis une diminution de la quantité de goudrons produits lors de la pyrolyse (Bru, Blin et al. 2007). Cette diminution est la plus forte avec le fer et peut atteindre 50%. L'effet catalytique de ces métaux conduit également à une augmentation de la production d'hydrogène, plus forte avec le nickel qu'avec le fer. L'objectif de cette étude est de comprendre l'influence des métaux introduits sur les mécanismes des réactions et les rendements de pyrolyse, c'est-à-dire d'identifier les réactions catalysées et les températures auxquelles elles se produisent. Pour cela, de la bagasse de canne à sucre a été imprégnée de fer ou de nickel. L'évolution de la masse de biomasse et de la production des gaz au cours de la pyrolyse ont respectivement été suivies en direct par analyse thermogravimétrique (ATG) et Micro-GC.

¹ Institut International de l'Ingénierie de l'Eau et de l'Environnement (2iE), Laboratoire Biomasse Energie et Biocarburants, Rue de la Science 01BP594 Ouagadougou 01 Burkina-Faso, xavier.collard@2ie-edu.org

² CIRAD-PERSYST, UPR Biomasse Energie, TA B-42/16, 73 Avenue J.-F. Breton, 34398 Montpellier Cedex 5, France

³ Université de Technologie de Compiègne, Centre de Recherches de Royallieu, Génie des Procédés Industriels, BP 20529, 60205 Compiègne cedex, France

MATERIEL ET METHODES

La biomasse utilisée pour cette étude est la bagasse de canne à sucre. L'insertion de fer ou de nickel est réalisée par imprégnation de 25g de bagasse dans une solution de 250mL de nitrate de fer ou de nitrate de nickel à des concentrations de 0,1M, 0,5M et 1M. Un échantillon de référence est préparé par imprégnation dans une solution sans précurseur métallique. La pyrolyse des échantillons se déroule sous azote avec un gradient de température de 20°C/min jusqu'à une température de 600°C. La perte de masse est suivie par analyse thermogravimétrique (ATG). La dérivée de la courbe de la perte de masse en fonction du temps donne le signal dTG. Le maximum de la courbe dTG correspond à la température du maximum de décomposition. Les principaux gaz incondensables émis (CO, CO₂, CH₄ et H₂) sont analysés en direct par Micro-GC.

RESULTATS

La représentation graphique du signal dTG obtenu lors de la pyrolyse de l'échantillon de référence sans catalyseur métallique est composée de 2 pics (Figure 1). Le premier à une température de 333,5°C correspond à la conversion de l'hémicellulose. Le second, d'intensité plus forte et à une température de 381,9°C, correspond à la conversion de la cellulose. La conversion de la lignine se déroule sur une gamme de température très large. Ainsi, aucun pic lié à la lignine n'est observable sur le signal dTG.

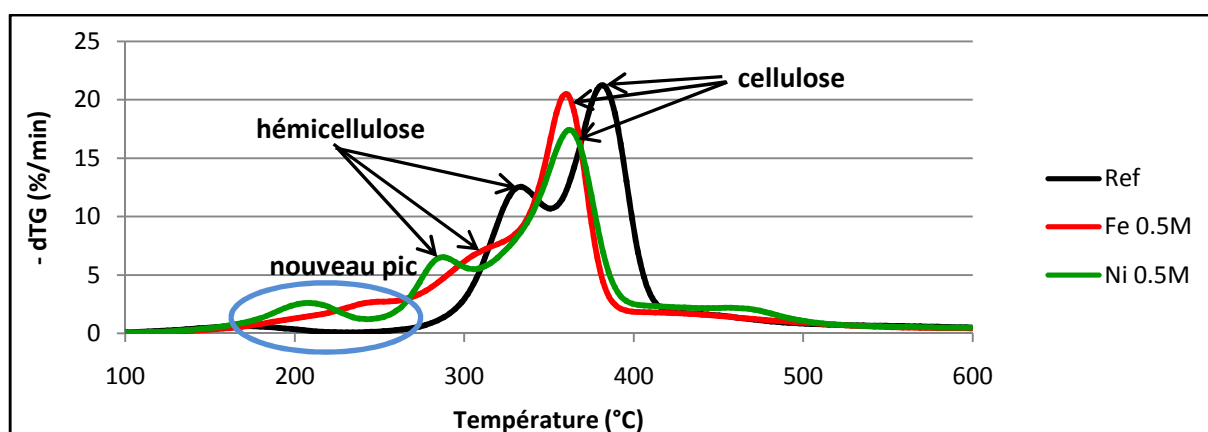


Figure 1 : Variation de la perte de masse en fonction de la température des échantillons de bagasse de référence et imprégnés de nickel ou de fer dans des solutions à 0.5M

Avec les échantillons de biomasse imprégnés de fer ou de nickel, les températures du maximum de décomposition de l'hémicellulose et de la cellulose sont plus faibles qu'à partir des échantillons de référence (Figure 1). Cette diminution est d'autant plus marquée que la concentration en métal dans la bagasse est élevée et peut atteindre 35°C dans le cas de la cellulose. La conversion de la biomasse à une température plus faible confirme que les métaux imprégnés catalysent des réactions thermo-chimiques. De plus, un nouveau pic apparaît sur le signal dTG à une température d'environ 210°C en présence de nickel et 250°C en présence de fer, ce qui indique que les métaux catalysent une réaction qui ne se produit pas dans l'échantillon de référence. En fin de pyrolyse, la masse de charbon obtenue à partir des échantillons imprégnés est plus élevée que pour les échantillons de référence (résultat non présenté), ce qui indique que les réactions catalysées par les métaux stabilisent la matrice lignocellulosique. Cet effet est plus marqué pour les échantillons imprégnés de fer dont les rendements en charbon peuvent augmenter de plus de 15%.

L'analyse des gaz émis au cours de la pyrolyse (Figure 2) permet de constater qu'en présence de métal, la production de CO₂ débute pour des températures plus faibles que pour l'échantillon de référence et augmente

très fortement lors de la conversion de la cellulose pour les échantillons imprégnés au fer. Un effet catalytique sur la cellulose favorisant la formation de CO₂ est généralement accompagné de réaction de déshydratation et d'une augmentation de la production de charbon (Statheropoulos and Kyriakou 2000). Les métaux imprégnés catalysent donc des réactions qui produisent du CO₂ et stabilisent la matrice lignocellulosique, avec un effet plus prononcé avec le fer qu'avec le nickel. L'imprégnation de métal permet une augmentation très forte de la production d'hydrogène qui peut être décuplée. L'augmentation de la production d'hydrogène est essentiellement due à l'apparition de nouvelles réactions à des températures plus élevées (voir Figure 1). Avec les échantillons imprégnés de fer, un pic de formation d'hydrogène apparaît pour une température de 480°C. Avec les échantillons imprégnés de nickel, ce pic est maximal à 450°C et est accompagné d'une production de CO et de CO₂.

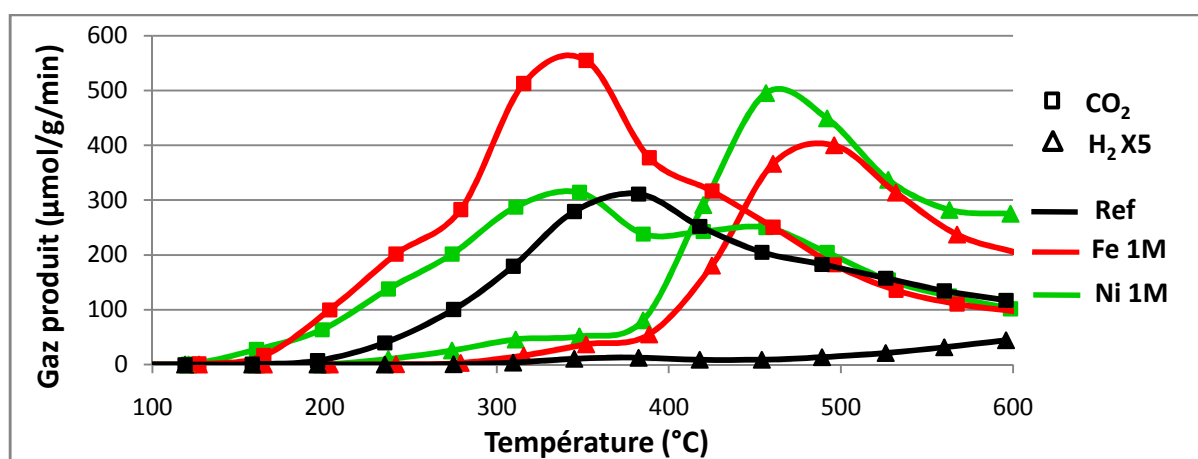


Figure 2 : Production de CO₂ et de H₂ des échantillons de bagasse de référence et imprégnés de fer ou de nickel dans des solutions à 1M

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

L'analyse par couplage ATG – MicroGC permet de progresser sur la compréhension de l'action des métaux lors de la pyrolyse catalytique de la biomasse. Dans un premier temps, pour des températures inférieures à 420°C, l'effet catalytique a pour conséquence des réactions qui produisent du CO₂ et conduisent à une conversion plus faible de la biomasse. Ensuite, pour des températures plus élevées, le fer et le nickel catalysent des réactions de déshydrogénation qui n'ont pas lieu dans les échantillons de référence et ont pour conséquence une forte augmentation de la production d'hydrogène. Pour une meilleure compréhension des mécanismes catalytiques, les mêmes expériences seront réalisées à partir de cellulose, d'hémicellulose et de lignine imprégnés de métaux.

BIBLIOGRAPHIE

- Bru, K., J. Blin, et al. (2007). "Pyrolysis of metal impregnated biomass: An innovative catalytic way to produce gas fuel." *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 78(2): 291-300.
- Han, J. and H. Kim (2008). "The reduction and control technology of tar during biomass gasification/pyrolysis: An overview." *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 12(2): 397-416.
- Hosoya, T., H. Kawamoto, et al. (2007). "Pyrolysis behaviors of wood and its constituent polymers at gasification temperature." *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 78(2): 328-336.
- Richardson, Y., J. Blin, et al. "In situ generation of Ni metal nanoparticles as catalyst for H₂-rich syngas production from biomass gasification." *Applied Catalysis A: General* 382(2): 220-230.
- Statheropoulos, M. and S. A. Kyriakou (2000). "Quantitative thermogravimetric-mass spectrometric analysis for monitoring the effects of fire retardants on cellulose pyrolysis." *Analytica Chimica Acta* 409(1-2): 203-214.