

Pyrolyse catalytique de la biomasse imprégnée

Mémoire pour l'obtention du diplôme
d'ingénieur de l'eau et de l'environnement
Option : Energie

Présenté et soutenu publiquement le /06/2009 par

KABORE MADI

Travaux dirigés par :

Dr Joël Blin

enseignant chercheur

Dr Pabyam Sido Mariam

enseignant chercheur

Francois Xavier Collard

doctorant

Jury d'évaluation du stage

Président :

Membres et correcteurs :

Promotion 2008/2009

DEDICACE

A mes affectueuses et combattantes mères **Mariam Ganda Kabore ,Mme Tapsoba téné nellie**

A tous mes sœurs et cousins

A toute ma grande famille

A tous, je dédie ce travail pour m'avoir soutenu moralement et spirituellement

Remerciements

Ce travail a pu être réalisé grâce à la collaboration de certaines personnes. Ainsi, nous tenons à remercier sincèrement tous ceux qui nous ont apporté leur contribution tout au long de cette étude. Nous pensons particulièrement à :

M. François Xavier Collard trouve ici l'expression de notre reconnaissance pour leurs suggestions et leur disponibilité sans faille dont ils ont fait preuve tout au long de ce travail.

Le personnel du Laboratoire de Biomasse Energie et Biocarburant LBEB

Aux étudiants stagiaires du LBEB

Tous nos enseignants du 2IE, pour leur dévouement tout au long de ces années de formation.

Nous exprimons également nos remerciements à toute notre promotion.

TABLEAUX, FIGURES ET GRAPHIQUES

Tableaux

Tableau 1: liste de catalyseurs	15
Tableau 2: PH des solutions “blanches”	16
Tableau 3: analyse immédiate	21
Tableau 4 : répétitivité de la méthode d'imprégnation	22
Tableau 5 : homogénéité de la méthode d'imprégnation	22
Tableau 6: concentration en nickel des biomasses	23
Tableau 7: concentration en fer des biomasses	23
Tableau 8: concentration cuivre de l'eucalyptus	23
Tableau 9: concentration en nickel	26
Tableau 10: concentration en fer	27
Tableau 11: concentration en cuivre	27

Figures

Figure 1 : conversion énergétique de la biomasse	5
Figure 2 : classification des catalyseurs selon EI –rub	8
Figure 3: Représentation schématique d'une ATG.	20

Graphes

Graphique 1. Masse de cendre eucalyptus fer	21
Graphique 2 : signal TG, DTG de l'eucalyptus	24
Graphique 3 : signal TG, DTG de bagasse	24
Graphique 4 : comparaison des concentrations du nickel	27
Graphique 5 : comparaison des T° de perte de masse	28
Graphique 6 : comparaison des T° de perte de masse en fonction du catalyseur et de la biomasse	29
Graphique 7: influence du fer et du nickel sur les biomasses	29
Graphique 8: comparaison des signaux TG de l'eucalyptus imprégnée au nickel	30
Graphique 9: comparaison des signaux TG de B ni 0,5 B Fe 0,5	31
Graphique 10: comparaison perte de masse en fonction du catalyseur et de la biomasse	32

LISTE DES ABREVIATIONS

LBEB: Laboratoire de Biomasse Energie et Biocarburant

ATG : analyse thermogravimétrique

TG : thermogravimetric

DTG : derived thermogravimetric

DSC: Direct Scanning Calorimetry

CIRAD : Centre de coopération internationale en recherche agronomique pour le développement

ICP : couplage plasma inductif

SAA : Spectromètre d’Absorption Atomique

CCD : Coupled Charge Device

GLOSSAIRE

Pyranne : sucre C_5H_6O

Furanne : sucre C_4H_4O

Procédé Haber : procédé chimique destiné à synthétiser de l'ammoniac (NH_3) à partir du diazote (N_2) gazeux atmosphérique et du dihydrogène (H_2)

Catalyseur: Substance qui participe à la réaction mais il ne fait partie ni des produits, ni des réactifs et n'apparaît donc pas dans l'équation-bilan de cette réaction. Il contribue à la diminution de l'énergie d'activation ce qui augmente la vitesse de réaction

Sommaire

Remerciements	iii
TABLEAUX , FIGURES ET GRAPHIQUES.....	iv
LISTE DES ABREVIATIONS	v
GLOSSAIRE.....	vi
Sommaire	1
INTRODUCTION.....	2
I SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE.....	4
I-1 Conversion thermochimique de la biomasse.	4
I-2 La pyrolyse	6
I-3. Catalyseurs.....	7
I-4. Imprégnation.....	10
I-5 analyse thermogravimétrique.....	11
II MATERIELS ET METHODES	13
II-1 prétraitements de la biomasse.....	13
II.2 Caractérisation de la biomasse.....	13
II.3 Imprégnation de la biomasse	14
II-4 Dosage des catalyseurs dans la biomasse imprégnée	17
II-4-1 Dosage des catalyseurs insérés dans la biomasse.....	17
II-4-2 Dosages par spectrométrie	18
II-5 Etude de la pyrolyse catalytique par Analyse thermogravimétrique ATG-DSC.....	19
III RESULTATS	21
III-1 Analyse immédiate et élémentaire de biomasse.....	21
III-2 Concentrations des catalyseurs dans la biomasse	22
III-3 La pyrolyse catalytique.	23
IV ANALYSE ET DISCUSSION.....	26
IV-1 Estimation des quantités de catalyseurs dans la biomasse.....	26
IV-2 pyrolyse catalytique et analyse thermogravimétrique.....	28
CONCLUSION ET PERSPECTIVE	33
Bibliographies	34
ANNEXE 1	36
ANNEXE 2	37
RESUME.....	42
ABSTRACT	42

INTRODUCTION

Contexte

La demande en ressource énergétique est en perpétuelle augmentation. Ceci est dû à la croissance rapide de la population, de l'urbanisation et au développement industriel. Les ressources actuelles permettant de répondre à cette demande sont principalement des énergies conventionnelles comme la houille, le pétrole et le gaz naturel. Ces sources ne sont pas suffisantes, sont mal réparties, et pire elles sont en voies d'extinction. De plus l'utilisation des énergies conventionnelles est à la base des pollutions atmosphériques ayant des impacts irréversibles sur l'environnement comme le réchauffement climatique. A la vue de la demande sans cesse croissante et des impacts sur l'environnement, l'utilisation de ressources alternatives est indispensable. En effet il existe plusieurs ressources énergétiques ayant des impacts minimes sur l'écosystème comme l'éolienne, le solaire, l'eau et la biomasse.

Parmi toutes ces ressources dites renouvelables la biomasse est reconnue comme étant à même de répondre à la demande énergétique du monde et aux enjeux environnementaux[1]. En effet la biomasse est la troisième plus grande ressource primaire énergétique après la houille et le pétrole[1]. Pour les pays en voie de développement l'utilisation de la biomasse revêt une grande importance étant donné que leurs économies sont principalement agricoles et le tissu industriel est à majorité agroalimentaire. Mais pour ce faire des procédés biochimiques et thermochimiques doivent être développés pour transformer la biomasse en produits à haute valeur énergétique.

Dans cette étude nous nous intéresserons aux voies de conversions thermochimiques notamment la filière pyrolyse gazéification. En effet dans les procédés de conversion la pyrolyse occupe une place très importante car elle constitue la première étape lors de la combustion et de la gazéification. Ce procédé conduit à des produits solides (charbon), liquide et gazeux. Concernant les produits incondensables des travaux sont menés afin d'optimiser leur production, mais un problème subsiste au niveau de la présence des goudrons, qui limitent le rendement et encrasse les installations. Ce verrou technologique mobilise de nombreuses équipes de recherche qui aspirent à optimiser et/ou mettre au point de nouveaux

moyens de conversion. C'est dans ce contexte que le 2IE à travers le Laboratoire Biomasse Energie et Biocarburant (LBEB) veut donner sa contribution à cette marche universelle vers une valorisation efficace de la biomasse. Une des nouvelles idées pour l'élimination des goudrons est l'insertion dans la matrice lignocellulosique de métaux empêchant la formation ou catalysant la destruction des goudrons en vue d'avoir des gaz plus « propres ». Le LBEB envisage d'explorer cette nouvelle technologie à travers ce mémoire.

L'objectif de travail se résume en deux points :

- Optimiser la méthode d'insertion et le dosage des catalyseurs dans la biomasse
- Etudier par ATG la décomposition de la biomasse en présence des catalyseurs.

Ainsi nous avons organisé notre travail en 3 étapes :

- Revue bibliographique afin de connaître les avancés effectuées dans le domaine de la gazéification et de la pyrolyse catalytique
- Insertion par imprégnation et dosage de la quantité de catalyseur introduite dans la biomasse
- Etude du comportement de la biomasse imprégnée lors de la pyrolyse par analyse thermogravimétrique ATG

I SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

Introduction

La biomasse est une source d'énergie renouvelable ne conduisant à aucune accumulation de gaz à effet de serre. Elle représente 14% de l'énergie primaire dans le monde et plus de 35% dans les pays en voie de développement [2]. Elle peut être transformée thermiquement dans diverses filières de pyrolyse gazéification avec plusieurs objectifs possibles : bio-huiles, énergie, biocarburants, H₂,L'optimisation de ces filières se heurte à un certain nombre de verrous, notamment au niveau de la teneur en goudron des produits. Ainsi la littérature montre que les études reposent parfois sur des lois de décomposition de la biomasse établies dans des conditions de laboratoire très différentes (notamment conditions thermiques) de celles existant dans le réacteur réel et même que ces lois ne concernent qu'une biomasse donnée[3]. Notre étude portera sur la décomposition de deux biomasses africaines (l'eucalyptus et la bagasse de canne à sucre) imprégnées avec différents métaux par pyrolyse catalytique par ATG

I-1 Conversion thermochimique de la biomasse.

La biomasse peut être considérée comme un combustible et être utilisée dans plusieurs secteurs pour satisfaire les besoins énergétiques (production d'électricité et de chaleur). Elle peut également servir à la production de carburant pour les automobiles. Les gisements de biomasse sont nombreux et variés, permettant à tous les pays d'investir vers ces ressources. On peut schématiquement distinguer trois sources de biomasse : les cultures, le bois et les déchets.

D'après l'échelle établie par Hoogwijk et al., la production de biomasse peut être divisée en huit catégories [4] :

- biomasse produite par le surplus des terres agricoles, non utilisées pour l'alimentation humaine ou animale : cultures dédiées, appelées cultures énergétiques;

- biomasse produite par le déboisement (entretien de forêt) ou le nettoyage de terres agricoles;
- résidus agricoles issus des cultures de céréales, vignes, vergers, oliviers, fruits et légumes, résidus de l'agroalimentaire,... ;
- résidus forestiers issus de la sylviculture et de la transformation du bois ;
- résidus agricoles issus de l'élevage (fumier, lisier, litières, fientes,...) ;
- déchets organiques des ménages (papiers, cartons, déchets verts,...) ;
- biomasse directement utilisée à des fins non alimentaires et non énergétiques (bois pour le papier) ;
- -déchets organiques des déchets industriels banals (papiers, cartons, bois, déchets putrescibles,...).

C'est un mélange complexe de cellulose, hémicellulose et lignine. Concernant le bois les constituants changent suivants les espèces mais en générales on distingue le bois dur et le bois tendre. Les bois durs ont une proportion plus élevée de cellulose, hémicelluloses, et d'extractibles que des bois tendres, mais les bois tendres ont une proportion plus élevée de lignine. En moyenne, les bois durs contiennent 43% de cellulose, 35% d'hémicelluloses, et 22% la lignine, alors que les bois tendres contiennent 43% de cellulose, 28% d'hémicelluloses, et 29% de lignine. En analyse immédiate le bois présente en générale 80% de matière volatile, 19,4% de carbone fixe et de 0,65% de cendre[5].

La biomasse peut subir des conversions énergétiques via des procédés physiques, thermochimiques et biologiques. D'un rapprochement avec le but de notre étude il ressort que l'on peut produire de l'hydrogène à travers les voies thermochimiques et biologiques comme l'atteste la figure 1[2].

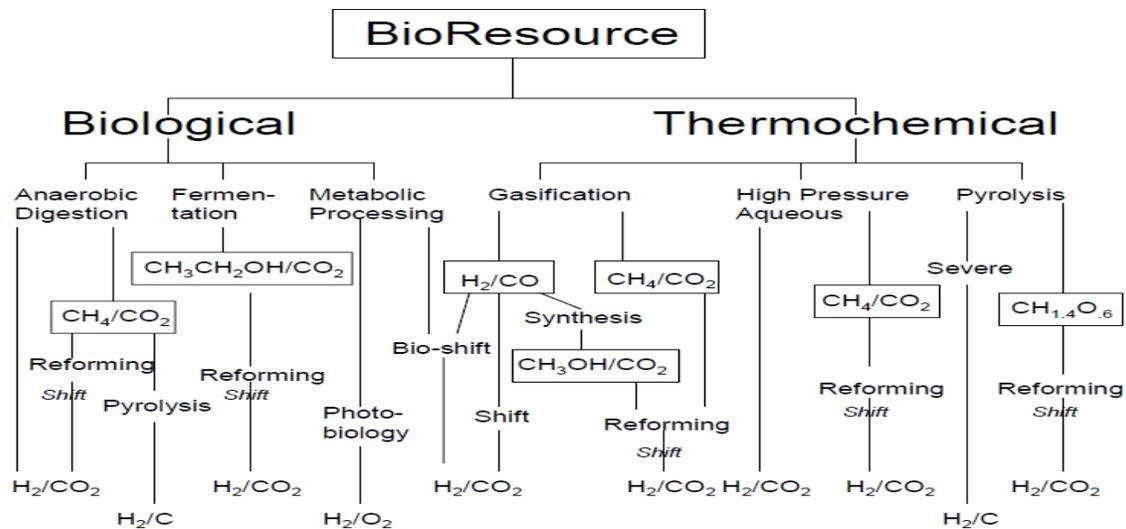


Figure 1 : conversion énergétique de la biomasse

Mais nous nous focaliserons sur l'étude de la pyrolyse catalytique.

I-2 La pyrolyse

La pyrolyse de la biomasse pour produire du charbon, du gaz et des produits chimiques ; est un procédé connu et utilisé par les premières civilisations. Durant l'Antiquité les égyptiens utilisaient déjà des produits de la pyrolyse de certaines biomasses comme embaumement[6]. La pyrolyse est la transformation thermo-chimique de la biomasse en absence d'oxygène. C'est un processus endoénergétique. Elle est aussi la première étape lors de la combustion et de la gazéification où elle est toujours suivie d'une oxydation partielle ou totale du produit obtenu.

Elle conduit à trois produits : Char (solides), l'huile de pyrolyse (liquide), les gaz incondensables.

Selon les conditions de pyrolyse on peut améliorer la proportion de tel ou tel constituants.

Ainsi on a trois types de pyrolyse[8]:

- La pyrolyse lente (5-7°C/min) qui conduit majoritairement à un produit solide (avec des taille des particules utilisées de +/- de l'ordre de dizaine de millimètre

- La pyrolyse rapide (autour de 300°C/mn) qui conduit à une plus grande quantité de produit liquide. Ce processus donne de grand rendement en lit fluidisé. (taille de particules utilisées +/- de l'ordre du millimètre)
- La pyrolyse flash (températures très élevées de l'ordre de 1000°C/s) qui conduit à des rendements en liquide très élevés (la tailles des particules est de l'ordre de centaines de micromètre)

La pyrolyse est constituée de trois réactions primaires de dégradation selon A khelfa et al[3] :

- la déshydratation (induisant la formation de solide)
- l'ouverture de cycle (avec formation de gaz et vapeurs légères)
- la dépolymérisation (avec formation de sucres, pyranes (C_5H_6O) et furannes(C_4H_4O))

Concernant la valorisation des gaz de pyrolyse, il subsiste un verrou technologique qui est la présence de goudron. C'est durant la moitié du 19^{ème} que des procédés de raffinages des produits condensables ont été développés. Des technologies de purification de ces gaz sont alors utilisées. Les goudrons peuvent être ainsi extraits par des procédés non catalytiques (craquage thermique), physiques (lavage), et catalytique. Le procédé catalytique est l'approche la plus intéressante tant sur le plan économique et que technologique. En effet ce procédé permet d'augmenter le rendement de la conversion tout en éliminant la phase de collecte de goudrons comme déchet [9]. De la littérature il ressort l'existence de deux approches [9, 10] :

- Une approche primaire : ou le catalyseur est directement mélangé avec la biomasse avant passage au réacteur. C'est ce qu'on appelle **pyrolyse ou gazéification catalytique**.
- Une approche secondaire : ou le catalyseur sera utilisé pour traiter la phase gazeuse.

Notre étude se portera sur le premier point à savoir la pyrolyse catalytique. Un certains nombres de travaux ont déjà été effectués dans ce domaine et présentent des résultats prometteurs [11-16].

I-3. Catalyseurs

Les chercheurs ont eu un intérêt pour le craquage catalytique de la biomasse depuis le milieu des années 1980 car les catalyseurs permettaient la conversion des goudrons en gaz utile [17, 18]. C'était une technique utilisée essentiellement dans la pétrochimie.

Des travaux de D.Sutton [18], il ressort qu'un catalyseur doit répondre aux critères suivants :

- Le catalyseur doit être efficace dans la réduction des goudrons
- Si le produit souhaité est le gaz de synthèse, le catalyseur doit être capable de reformer le méthane
- Il doit être de régénérescence facile
- Etre résistant aux conditions thermiques et l'effet de la coke
- Le catalyseur doit être peu coûteux

Les catalyseurs furent utilisés dans un premier temps pour le craquage reformage de produits pétroliers. Dans la littérature on retrouve plusieurs essais de classification des catalyseurs. D Sutton [18] regroupe les catalyseurs en trois classes. Ce sont entre autres les dolomites, les métaux alcalins et les catalyseurs à base de nickel.

D.Dayton[19] quand à lui les classifia comme suit : Les métaux alcalins, les oxydes non-métalliques et les oxydes métalliques. Selon cet auteur les oxydes métalliques sont plus efficaces que les autres.

El Rub dans sa thèse de doctorat [9] propose selon nous une des classification les plus complètes. Il regroupe les catalyseurs en 2 grandes familles ; à savoir les catalyseurs naturels et ceux dites de synthèse. La figure 2 est une illustration de ce classement.

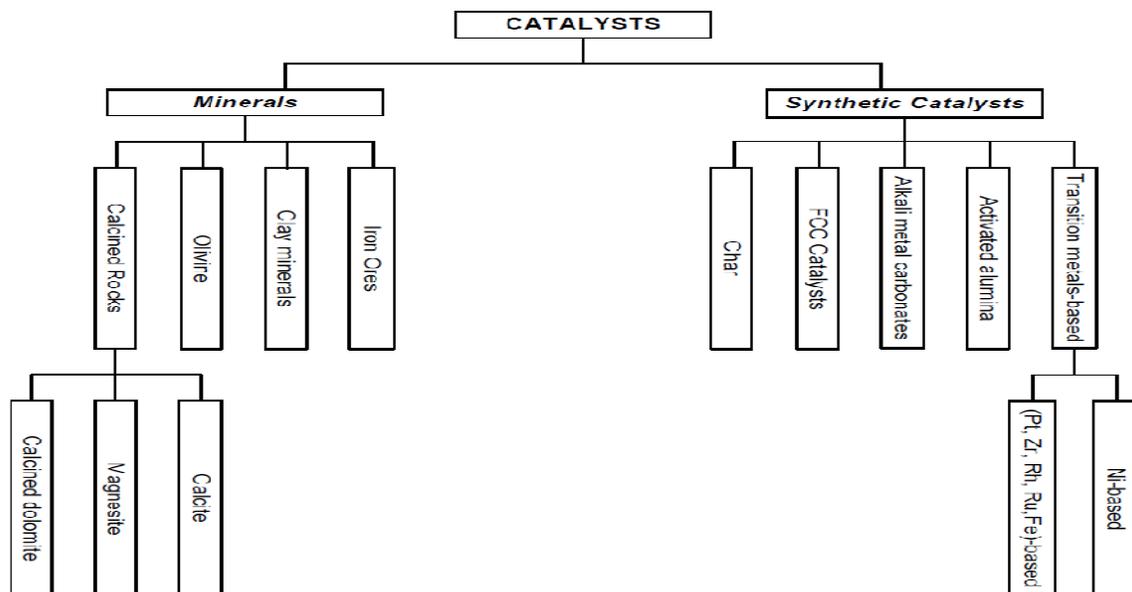


Figure 2 : classification des catalyseurs selon El –rub

Il faut dire que compte tenu de nos équipements en laboratoire nous nous intéresserons aux catalyseurs que l'on peut imprégner par voie humide. Ce qui nous permet de retenir les familles des alcalins et alcalino-terreux d'une part et des métaux de transitions.

- **Alcalin et Alcalino-terreux**

Cette famille peut être utilisée comme catalyseurs in situ par imprégnation directe, ou durant la phase gazeuse en utilisant un métal de support [9]. Ils peuvent catalyser la vapogazéification aussi bien que la gazéification simple.

Dermibas [20] effectua la pyrolyse catalytiques de trois types de biomasses en utilisant des métaux alcalins tels que, K_2CO_3 et le Na_2CO_3 . Il obtint respectivement des gaz riches en hydrogène à des températures de 775, 925, 975K contre 1025 K pour l'échantillon sans catalyseur. De plus, il constata que l'effet du K_2CO_3 et du Na_2CO_3 sur le rendement en hydrogène dépend de la nature de la biomasse.

- **Les métaux de transitions**

Ce sont des catalyseurs qui ont été longtemps utilisés en pétrochimie pour le reformage du méthane. Un intérêt de ces catalyseurs réside dans le fait qu'ils empêchent la formation des NOx. Les catalyseurs à base de nickel catalysent 8 à 10 fois plus en comparaison à la dolomite. En effet Certains métaux de transition forment de bons catalyseurs homogènes et hétérogènes. Par exemple, le fer est un catalyseur dans le procédé Haber, le nickel est utilisé dans l'hydrogénation des alcènes.

K.Bru et al [14]. ont travaillé sur le nitrate de fer $[Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O]$ et le nitrate de nickel $[Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O]$. Ils obtinrent une augmentation du rendement en gaz de l'ordre de 20 à 33% et particulièrement une envolée du pourcentage de dihydrogène par rapport à l'échantillon non imprégné soit 260%.

Des travaux d'A. Khelfa et al.[3] il ressort que les minéraux naturels ou ajoutés influencent sensiblement le comportement thermique de la biomasse. Selon le minéral ils montrent qu'il est possible de favoriser certaines réactions primaires. Ainsi le $MgCl_2$ catalyse la déshydratation et $ZnCl_2$ catalyse les trois réactions étudiées. En revanche, $NiCl_2$ et H_2PtCl_6 ne catalysent pas ces réactions primaires mais modifient sensiblement la composition des gaz et vapeurs produits.

En général, l'influence des minéraux sur la dégradation thermique des mono constituants suit l'ordre : Cellulose > hémicellulose >> lignine.

Compte tenu de notre intérêt pour la catalyse in situ le protocole d'imprégnation se révèle capital.

I-4. Imprégnation.

Dans la littérature, on rencontre peu de travaux effectués sur la réduction des goudrons en empêchant leur formation ou en les détruisant dès la matrice lignocellulosique. Cette partie se veut être un inventaire des méthodes d'imprégnation de la biomasse. Nous nous intéressons au mélange catalyseurs biomasse excluant certaines techniques comme la coprécipitation, dépôt-précipitation.

Yoshikage et al. [21] utilise de la biomasse broyée entre 210 et 510 μ m qu'il sèche sous vide à 110°C pendant 24h. Cette biomasse est ensuite imprégnée avec des solutions aqueuses de FeCl₂, FeCl₃, et Fe(NO₃)₃ à différentes concentrations allant de 0,3 à 3 M. Ils ont préparé plusieurs mélanges à titre comparatif. Ainsi on a

- Un mélange de 20ml de solution avec 1g de biomasse agité pendant 2h à la température ambiante
- Un dosage de 12ml pour 1g de biomasse agité à la température ambiante
- Un dosage de 20ml pour 1g de biomasse agité dans un bain chaud de 70°C

Les solutions sont filtrées et la biomasse imprégnée est encore séchée sous vide à 110°C pendant 24h. Et qu'est ce que ça donne ?

Chez A. Khelfa et al [3], les imprégnations sont réalisées de manière à ajouter 1% (ou 15%) en masse de cation. La quantité de sel nécessaire est dissoute dans 30mL d'eau distillée, puis versée sur la biomasse (sèche) contenue dans un bécher. L'eau est évaporée doucement par chauffage et sous agitation, le bécher étant recouvert d'un verre de montre jusqu'à obtention d'une boue (durée 7 heures). Cette boue est placée dans une étuve à 100°C pendant au moins une nuit pour éliminer l'eau résiduelle. Les imprégnations ont été optimisées pour chaque type de biomasse et/ou de catalyseur. En effet, plusieurs essais ont été nécessaires pour trouver des températures d'évaporation sans dégradation de la biomasse. Les températures optimales d'imprégnation sont : 75°C pour la cellulose et l'hémicellulose, 50°C pour la lignine imprégnée par des sels de Ni, Mg, et Zn (durée: plusieurs jours), la température ambiante (25°C) pour KCl, (durée : plusieurs jours).

K.Bru, J.Blin et al [14] ont broyé la biomasse à des diamètres compris entre 0.4 et 1.6 mm et séché à 105°C pendant 5 jours puis imprégnée dans des solutions de $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ et de $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$. Le dosage est à raison est de 22g de biomasse pour 250ml de solution à des concentrations de 0,17 ; 0,35 et 0,52 mol/l. les mélanges ainsi obtenus sont laissés sous agitation température ambiante pendant 3 jours. Les particules sont alors filtrées et séchées pendant 5 jours à 105°C. À titre de comparaison la biomasse est imprégnée dans une solution acide de ph 2,8.

Richardson Yohann thésard au CIRAD a optimisé ce dernier protocole : Des copeaux de bois de hêtre préalablement tamisés entre 1,4 et 1,6 mm puis séchés 24 h à 105°C, ont été imprégnés avec des solutions aqueuses de nitrate de fer ou de nitrate de nickel à 0,2 M et 1 M. 50 g de copeaux de bois sont mis en contact avec 500 ml de la solution du précurseur métallique. Le bécher est placé dans une enceinte où il est maintenu sous vide pendant 15 mn ; puis on le laisse à la température ambiante pendant 2h. Les copeaux de bois imprégnés sont ensuite lavés à l'eau dé ionisée, récupérés par filtration puis séchés à 60°C pendant 24 h. Compte tenu des équipements présents en laboratoire, ce dernier protocole est celui qui retient notre attention.

I-5 analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique est une des techniques généralement utilisée pour étudier les événements thermique comme la pyrolyse. Les courbes thermogravimétriques (TG) présentent deux phases caractéristiques de la décomposition thermique de la biomasse nommées phases active et passive.

La phase active correspond à la partie située avant 400°C. Cette phase est caractérisée par les pics du DTG. Le premier pic du DTG qui correspond au séchage (perte d'eau) se trouve entre 100 et 129°C. Le second pic qui se situe entre 250 et 300°C caractérise la décomposition exothermique de l'hémicellulose. Cela s'explique par la complexité mineure de la molécule d'hémicellulose. Le troisième pic représente la dégradation de la cellulose dont les molécules sont de longues chaînes de glucose. C'est ce qui explique sa décomposition assez tardive. Sa réaction se manifeste aussi par une perte de masse très élevée sur un intervalle de température étroit.

La phase passive se résume essentiellement à la décomposition de la lignine. La complexité de sa molécule explique sa dégradation sur une plage de température très étendue. La lignine n'engendre pas de perte de masse significative car elle se décompose au profit du charbon. La réaction de la lignine s'étale tout au long de la phase passive.

Conclusion

Parmi les nouvelles technologies la filière biomasse est celle qui est la plus pratique et la plus viable à court et moyen terme pour la production d'énergie « propre » [2]. Ainsi cette étude entre dans le cadre de la recherche et développement de cette filière. Ce rapport bibliographie nous permet d'être au parfum des dernières avancées et des difficultés de la filière pyrolyse gazéification catalytique.

.

II MATERIELS ET METHODES

II-1 prétraitements de la biomasse.

Pour étudier l'effet des catalyseurs sur les biomasses, notre choix s'est porté sur une ressource relativement abondante et bien répartie dans le monde entier d'une part et sur un déchet industriel dans un second temps. Il s'agit de l'eucalyptus et de la bagasse de canne à sucre. L'eucalyptus est une plante à croissance rapide ; en général on peut les couper après 7 ans, en plus ils ont l'avantage de repousser sur le même plan. La bagasse est un résidu industriel des entreprises sucrières dont le cycle de vie peut être allongé.

Introduits en Afrique durant la colonisation, les eucalyptus ont pris une grande importance dans le quotidien des africains. Ils contribuent pour une part non négligeable dans l'alimentation en bois de chauffe des grandes villes. Ainsi au Burkina Faso on rencontre une sorte d'eucalyptus hybride dont la surface occupée était estimée en 1995 à 42000 ha.

L'intérêt de notre choix était aussi de travailler avec des biomasses peu denses afin de comparer les résultats à des expériences réalisées à partir de bois du Nord.

La réalisation des différentes manipulations nécessite des copeaux de biomasse de différentes dimensions. La biomasse a été broyée à l'aide d'un broyeur à couteaux Retsch Type SM100 Comfort. Les copeaux ont ensuite été répartis selon leur taille (moins de 1mm pour l'analyse immédiate et entre 1mm et 1,6mm pour les tests d'imprégnation et de pyrolyse) par tamisage. La biomasse a été broyée en utilisant un tamis de 4mm dans l'enceinte de broyage et les copeaux obtenus passés dans un tamis de 1.6mm. Le tamisât est passé sur un tamis de 1mm. C'est ainsi que nous sommes parvenus à avoir des échantillons de diamètre compris entre 1mm et 1,6mm.

II.2 Caractérisation de la biomasse

La valorisation de la biomasse comme source d'énergie dépend de sa nature ainsi que des ses propriétés ; qui sont étudiées notamment par l'analyse immédiate.

-analyse immédiate

Elle a pour objectif de déterminer les propriétés de la biomasse comme biocombustible. Pour cela, à l'aide de particules de diamètre inférieur à 1mm, on étudie son contenu en humidité, en matières volatiles, en cendres, et en carbone fixe.

- Le taux d'humidité

L'échantillon est séché dans une étuve Heraeus à une température de 105°C et maintenu à cette température jusqu'à obtention d'une masse constante. La teneur en humidité est calculée à partir de la masse perdue de l'échantillon.

- . Teneur en cendre

Les cendres sont les résidus (matières minérales) qui proviennent du biocombustible après la combustion. L'échantillon est chauffé à l'air à 250°C et ensuite à 550°C. Il est maintenu à cette température jusqu'à obtention d'une masse constante. Le pourcentage de cendre est calculé à partir de la masse du résidu après incinération.

- Taux de matière volatile

La teneur en matières volatiles est déterminée par la perte de masse, déduite de celle provoquée par l'humidité, lorsque le biocombustible solide est chauffé sans contact avec l'air dans des conditions normalisées. L'échantillon est chauffé à 900°C pendant 7min
Le taux de carbone fixe est déduit à partir des valeurs ci-dessus.

II.3 Imprégnation de la biomasse

Catalyseurs

Les catalyseurs proviennent du fabricant VWR. Ce sont des nitrates de différents métaux, plutôt que des carbonates qui auraient modifiés le bilan carbone lors des expériences.

Nous disposons des métaux tels que le fer, le cuivre, le nickel et l'argent dont les formes sont présentées dans le tableau suivant.

Tableau 1: liste de catalyseurs

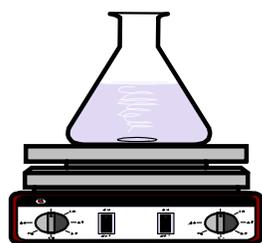
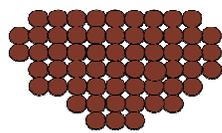
Métal	FER	NICKEL	ARGENT	CUIVRE
précurseur	[Fe(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O]	[Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O]	[AgNO ₃]	[Ni(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O]
Degré d'oxydation	3	2	1	2
Masse molaire	404	290,81	169,87	241,6
Impact environnement	Nocif pour le milieu aquatique	Nocif pour le milieu aquatique	Nocif pour le milieu aquatique	Nocif pour le milieu aquatique

Les imprégnations ont été effectuées avec des solutions aqueuses de ces catalyseurs à différentes concentrations.

🚦 Imprégnation

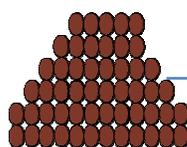
Pour limiter la formation de goudrons il existe deux approches [2, 9, 10]. Nous avons adopté l'approche primaire comme le spécifie notre thème. Cette approche consiste à l'insertion du catalyseur avant l'étape de la pyrolyse.

BIOMASSE

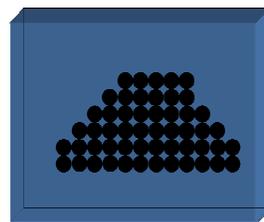


Imprégnation dans solution de sels métalliques

KABURE MADI



Séchage



Four

La méthode d’insertion des catalyseurs dans la matrice lignocellulosique retenue est celle résultant de notre étude bibliographique. Ce protocole comporte les étapes suivantes :

- 50 g de copeaux de biomasse ayant des diamètres compris entre 1mm et 1,6mm préalablement sont séchés à l’étuve.
- La biomasse est transférée dans un bécher de 1L où on insère une grille métallique afin de maintenir la biomasse bien au fond du bécher. Un objet lourd est posé sur la grille.
- On verse alors 250ml d’une solution aqueuse du catalyseur dans le bécher.
- Le bécher est placé dans une enceinte où il est maintenu sous vide pendant 15 mn
- Puis on le laisse à la température ambiante pendant 2h.
- Les échantillons sont filtrés à l’aide d’un Büchner puis rincer à l’aide de 250ml d’eau distillée.
- La dernière étape consiste à un séchage à l’étuve pendant 48h à 60°C.

Des solutions aqueuses des catalyseurs à différentes concentrations (0,1M et 0,5M) ont été préparées. Afin d’avoir une référence pour s’assurer de l’effet du catalyseur, des échantillons de biomasse ont suivi le même protocole sans catalyseur aux mêmes pH que les solutions d’imprégnation (voir tableau 2).

Pour optimiser l’adsorption des métaux, il faut noter que pour toutes les solutions de nickel le pH a été relevé entre 6 et 7 à l’aide d’une solution d’ammoniaque. Cette étape n’a pas été réalisée avec les solutions de fer pour éviter la formation de précipités. Les échantillons seront référencés de la manière suivante : par exemple l’eucalyptus imprégnée au nitrate de fer 0,1 M portera le nom E FER 0,1M et celle au nickel sera E Ni 0,1M. Il en sera de même pour le cuivre (Cu) et l’argent (Ag). Pour la bagasse le changement intervient au niveau de la première lettre (B FER 0,1M). Enfin, les échantillons EM et BM ont été imprégnés avec une solution à 0,25M de fer et 0,25M de nickel.

Tableau 2: PH des solutions “blanches”

	FER		NICKEL		ARGENT		CUIVRE	
SOLUTION	0,1 M	0,5 M	0,1 M	0,5 M	0,1 M	0,5 M	0,1 M	0,5 M
PH	1,5	1,5	6	6	5,83	5,71	3,97	3,88

II-4 Dosage des catalyseurs dans la biomasse imprégnée

La connaissance de la quantité de catalyseurs dans la biomasse est une phase très importante de notre étude. Cette étude permet déjà d'évaluer le protocole d'imprégnation. En ce sens que nous pourrions juger l'efficacité et la reproductibilité de la méthode. Pour ce faire, suite à la combustion complète des échantillons à 500°C, les métaux ont été mis en solution et quantifiés selon 2 protocoles différents, l'un utilisant un spectromètre d'absorption atomique et l'autre la spectrométrie d'émission plasma à couplage inductif (ICP).

II-4-1 Dosage des catalyseurs insérés dans la biomasse

Deux méthodes d'analyse ont été utilisées afin de pouvoir confronter les résultats. Dans les deux cas, le principe consiste à mettre en solution les cendres obtenues par combustion de la biomasse en vue de les doser par spectrométrie. La masse de cendre obtenue permet d'estimer la quantité de catalyseurs imprégnés et de prévoir les dilutions à réaliser pour que les échantillons soient dans la gamme d'étalonnage des appareils d'analyse.

La première est la méthode analytique de dosage par absorption atomique des tissus végétaux[22]. La seconde consiste en une mise en solution des cendres suivant la méthode de référence pour la détermination des minéraux dans les végétaux de Pinta[23] suivie d'une quantification par analyse ICP.

Préparation de la solution de métal à analyser

Méthode de référence pour la détermination des minéraux dans les végétaux

Une quantité connue (de 0,05 à 1 g) de matériel végétal préalablement séchée est introduite dans une capsule en platine. La capsule est placée dans un four dont la température est augmentée progressivement jusqu'à 500°C puis maintenue pendant 2 heures. Après refroidissement, les cendres sont humectées avec quelques gouttes d'eau désionisée puis 2 ml d' HCl concentré. On évapore à sec sur plaque chauffante à environ 100°C. 2 ml d' HCl concentré sont à nouveau ajoutés et laissés en contact 10 minutes. Le mélange est filtré dans des fioles jaugées de 50 ml. Le papier filtre contenant le résidu est incinéré à 500°C. De l'acide fluorhydrique est ajouté sur les cendres puis évaporé sur plaque chauffante à 100°C, la silice contenue dans les cendres est alors volatilisée sous forme de SiF₆. Le résidu est repris

par 1 ml d' HCl concentré puis filtré dans la même fiole de 50 ml qui est alors complétée au trait de jauge avec de l'eau désionisée. En fonction de la gamme d'étalonnage utilisé pour le dosage ICP, la solution obtenue peut être diluée avant d'être analysée.

Méthode analytique de dosage par absorption atomique des tissus végétaux

Environ 1g de biomasse est introduit dans un four à moufle à 500°C pendant au moins douze heures. Les cendres sont refroidies et dissoutes dans une solution de HCl 20% à raison de 5mg de cendres pour 10 ml d'acide, le tout étant sous agitation magnétique et chauffage si la dissolution des cendres n'est pas totale. La solution obtenue est filtrée à travers un papier filtre et récupérée dans une fiole de 50 ml. Le filtre est lavé et on dilue le filtrat jusqu'au trait de jauge avec de l'eau désionisée. En fonction de la gamme d'étalonnage utilisé pour le dosage par absorption atomique, la solution obtenue peut être diluée avant l'analyse.

II-4-2 Dosages par spectrométrie

Après l'étape de minéralisation il faut alors doser les différents métaux introduits dans la biomasse pour pouvoir étudier l'efficacité du protocole d'imprégnation. Les échantillons ont été analysés à l'aide de deux spectromètres différents. Le premier est le spectromètre Varian Vista du CIRAD Montpellier, et le second le spectromètre Perkin Elmer AAnalyst 200, instrument du laboratoire de chimie des eaux de l'UTER GVEA 2IE

Perkin Elmer AAnalyst 200 Instrument

La spectroscopie d'absorption atomique (SAA) est basée sur le principe que les atomes libres peuvent absorber la lumière d'une certaine longueur d'onde. L'absorption de chaque élément est spécifique, la longueur d'onde d'étude d'un métal est sélectionnée de manière à ce qu'aucun autre élément n'absorbe de manière significative. C'est une méthode utilisée pour reconstituer l'analyse des métaux d'échantillons biologiques, métallurgiques, pharmaceutiques et atmosphériques par exemple. La détermination spectroscopique des métaux est réalisée à partir d'un échantillon à l'état gazeux, dans lequel les atomes individuels sont nettement séparés les uns des autres. Pour ce faire on dispose d'une flamme alimentée par de l'acétylène et de l'air pour nébuliser l'échantillon. La source de mesures est une lampe à décharge sans électrode, qui contient un sel de l'élément ou l'élément à mesurer. Pour les

mesures il faut au préalable passer des étalons de l'élément à mesurer. Les échantillons testés sont ceux obtenus à partir de la méthode analytique de dosage par absorption atomique des tissus végétaux.

- **Varian vista**

Le spectromètre Varian vista permet le dosage des éléments minéraux par spectrométrie d'émission plasma à couplage inductif (ICP). Il est plus précis que le premier spectromètre car les sources de plasma courant offrent une méthode de manipulation des échantillons liquides et gazeux beaucoup plus facile. Des spectres relatifs à des douzaines d'éléments peuvent être enregistrés en même temps, ce qui est important lorsque l'échantillon est très petit. Il est équipé du détecteur CCD (Coupled Charge Device) qui permet la détermination simultanée, à plusieurs longueurs d'ondes, de tous les éléments de la classification périodique à l'exception des corps gazeux. La teneur en élément est déterminée par interpolation de la droite d'étalonnage préalablement réalisée. Cet appareil est utilisé pour doser les échantillons préparés à partir de la méthode référence de détermination des minéraux dans les végétaux

II-5 Etude de la pyrolyse catalytique par Analyse thermogravimétrique ATG-DSC.

L'analyseur thermogravimétrique du LBEB permet de suivre les étapes de décomposition de la biomasse lors de la pyrolyse.

L'analyse thermogravimétrique a pour objectif la caractérisation des matériaux par la mesure directe de la variation de leur masse en fonction de la température et (ou) du temps. Cette technique d'analyse est le plus souvent couplée avec d'autres méthodes d'analyse effectuées simultanément. Ces autres méthodes sont la Direct Scanning Calorimetry (DSC), l'analyse thermique différentielle (ATD) et des technologies de séparation tel que la spectrométrie de masse MS et la chromatographie. L'appareil présent au 2IE est l'ATG setsys évolution 16/18 de marque SETARAM couplé avec l'extension DSC et des possibilités d'extension pour les modules complémentaire. Voir représentation schématique dans la figure ci après.

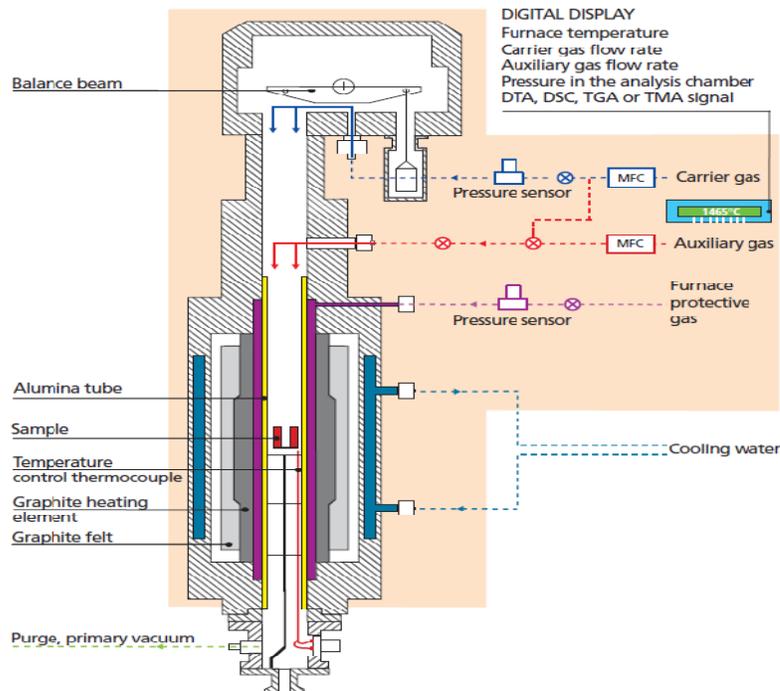


Figure 3: Représentation schématique d'une ATG.

L'appareil se compose d'une enceinte étanche permettant de contrôler l'atmosphère de l'échantillon, d'un four permettant de gérer la température, d'un module de pesée (microbalance), d'un thermocouple pour mesurer la température et d'un ordinateur permettant de contrôler l'ensemble et d'enregistrer les données. La microbalance est sous atmosphère inerte (azote) L'argon est utilisé comme gaz protecteur du résistor. L'appareil dispose d'un système de refroidissement à circulation d'eau, afin de limiter les parties chaudes.

La pyrolyse s'est faite suivant le protocole ci-dessous:

- Une période de balayage d'azote à 200ml/min de 10min pour permettre l'évacuation de l'oxygène résiduel du four.
- 1^{ère} phase : un balayage d'azote de 20ml/min pendant 3min permet de retrouver les conditions d'analyse après la période de balayage à 200ml/min.
- 2nd phase. La réaction de pyrolyse se fait avec un balayage en azote de 20ml/min, et un gradient de température de 20°C/mn de 30°C à 700°C, puis un palier de 10mn à 700°C. C'est lors de cette phase qu'on étudie la décomposition de la biomasse.
- 3^{ème} phase le refroidissement de 700°C à 30°C avec un gradient de température de 14°C/min.
- Ainsi des échantillons de masse comprise entre 19mg et 26mg ont été analysés en suivant ce programme de température.

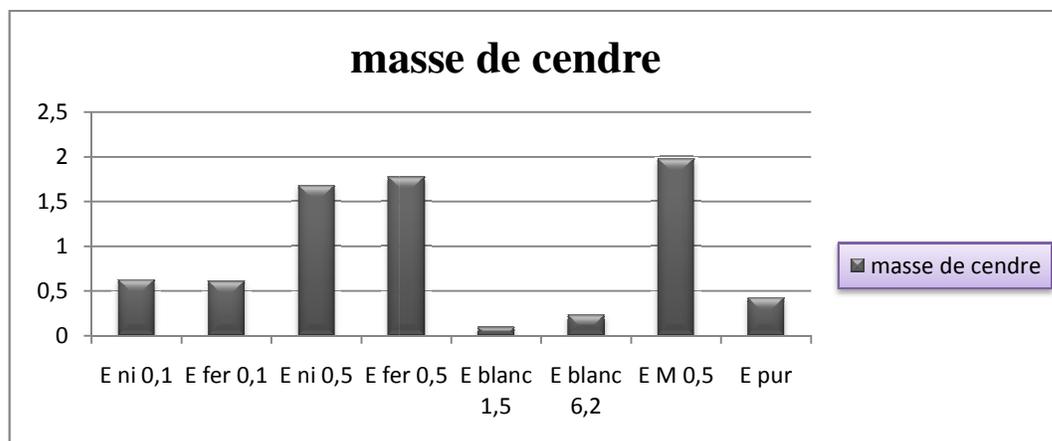
III RESULTATS

III-1 Analyse immédiate et élémentaire de biomasse

	humidité	matières volatiles	cendres	carbone fixe
eucalyptus	8,141	83,187	0,428	16,385
bagasse	7,026	88.804	0,525	10.671

Tableau 3: analyse immédiate

Il est apparu intéressant de voir la teneur en cendre de la biomasse une fois imprégnée, on obtient les résultats du tableau 4. Ce premier constat sur l'augmentation des masses de cendres donne l'information d'un échange ionique lors de l'imprégnation et nous permet de déterminer la dilution à effectuer pour le dosage au spectromètre. . Ce tableau présente les exemples du nickel et du fer. Avec tous les catalyseurs étudiés, on a bien constaté une augmentation du taux de cendre.



Graphique 1. Masse de cendre eucalyptus fer

La faiblesse du taux de cendre des échantillons blancs indique alors que le ph de la solution a un effet certains sur l'imprégnation.

Ces valeurs peuvent permettre d'estimer la quantité de métaux introduits dans la biomasse. Une valeur plus précise doit nous être fournie par les analyses spectrométriques.

III-2 Concentrations des catalyseurs dans la biomasse

Après l'étape de minéralisation où les cendres ont été mises en solution, les analyses spectrométriques permettent d'estimer la concentration des catalyseurs introduits dans la biomasse. Des tests de répétitivité et pour caractériser l'homogénéité de l'imprégnation ont été effectués. Cette étude a été faite sur le nickel les tableaux suivants illustrent ces analyses.

Tableau 4 : répétitivité de la méthode d'imprégnation

	E ni 0,5 1	Ecart type	CV 1 (%)			
Teneur en mg/g	12,870	14,149	11,838	10,765	1,446	11,654

Ce tableau représente plusieurs échantillons imprégnés suivant le même protocole mais à des instants différents.

Tableau 5 : homogénéité de la méthode d'imprégnation

	E ni 0,5 A	E ni 0,5 B	E ni 0,5 C	E ni 0,5 D	Ecart type	CV 2 (%)
Teneur en mg/g	10,765	8,967	9,028	9,687	0,835	8,688

Le tableau ci-dessus est le résultat de l'analyse homogénéité de l'imprégnation. Pour un échantillon nous avons effectué quatre minéralisations. Au-delà des valeurs obtenues c'est la répétitivité de la méthode qui importe plus. Étant donné que toutes les manipulations ont été faites dans les mêmes conditions alors ces résultats sont représentatifs de l'homogénéité de nos échantillons.

Les analyses ICP sont une prestation de service du CIRAD Montpellier, dans le but de comparer les résultats aux analyses SAA du laboratoire. La comparaison a été effectuée pour les imprégnations au fer et au nickel

Les tableaux ci après donnent les concentrations de catalyseurs dans les deux biomasses pour des imprégnations réalisées dans des solutions de nitrate de métaux à 0,1M, 0,5M et un mélange de nickel-fer avec une concentration de 0,5M pour chaque métal

- **Pour le nickel**

Tableau 6: concentration en nickel des biomasses

	E Ni 0,1 (mg/g)	E Ni 0,5 (mg/g)	EM 0,5 (mg/g)	B ni 0,1 (mg/g)	B ni 0,5 (mg/g)	B M 0,5 (mg/g)
AA	5,69	9,44	5,43	21,61	32,72	13,69
ICP	3,7	13,59	6,13	7,56	33,78	18,71

- **Pour le fer**

Comme pour le nickel on a les résultats avec les deux types de spectromètre. Il apparaît nettement que l'ordre de l'imprégnation est le suivant :

E fer 0,1 < E M 0,5 < E fer 0,5

Tableau 7: concentration en fer des biomasses

	E fer 0,1 (mg/g)	E fer 0,5 (mg/g)	E M 0,5 (mg/g)	B fer 0,1 (mg/g)	B fer 0,5 (mg/g)	B M 0,5 (mg/g)
AA	5,41	12,76	7,24	14,48	42,05	13,13
ICP	4,19	13,18	8,89	9,76	36,58	26,26

- **Cuivre**

Les échantillons imprégnés au cuivre n'ont été dosés que par la méthode d'AA

	Teneur en mg/g
CU 0,1 M	4,225
CU 0,5 M	17

Tableau 8: concentration cuivre de l'eucalyptus

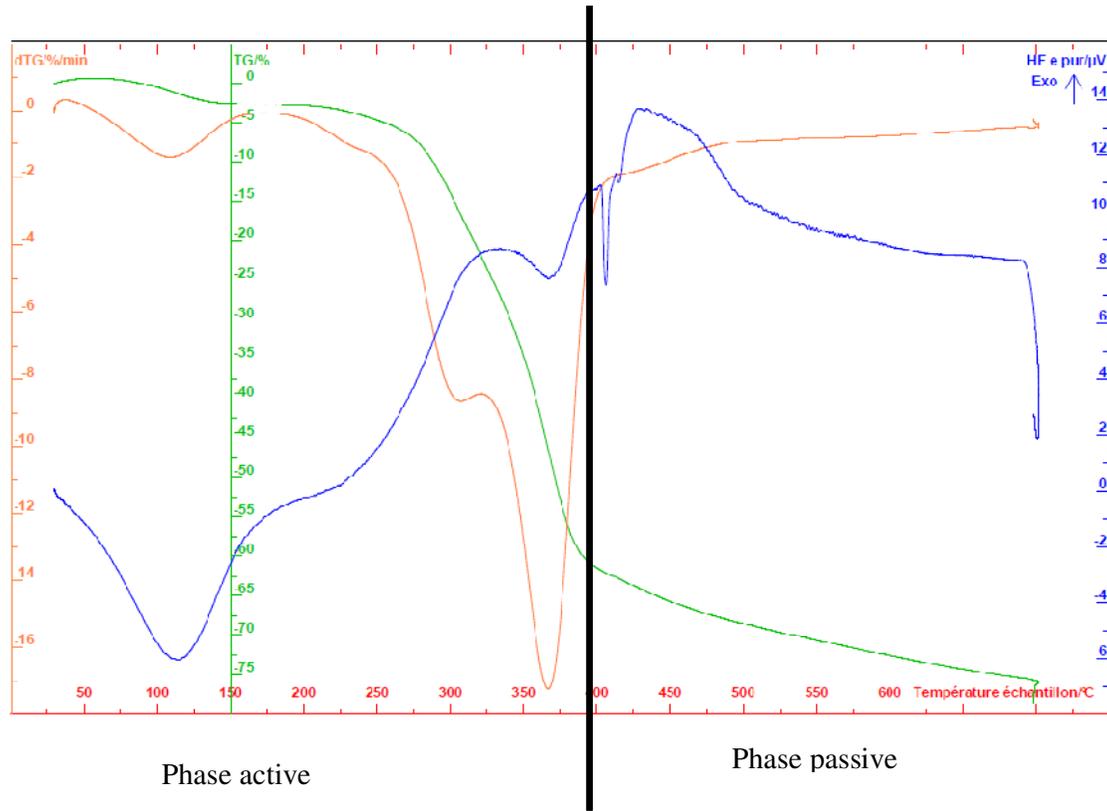
- **Argent**

Les analyses spectrométriques n'ont pas pu être effectuées car dans tous les essais effectués, on a constaté la présence d'un précipité qui fausse les résultats.

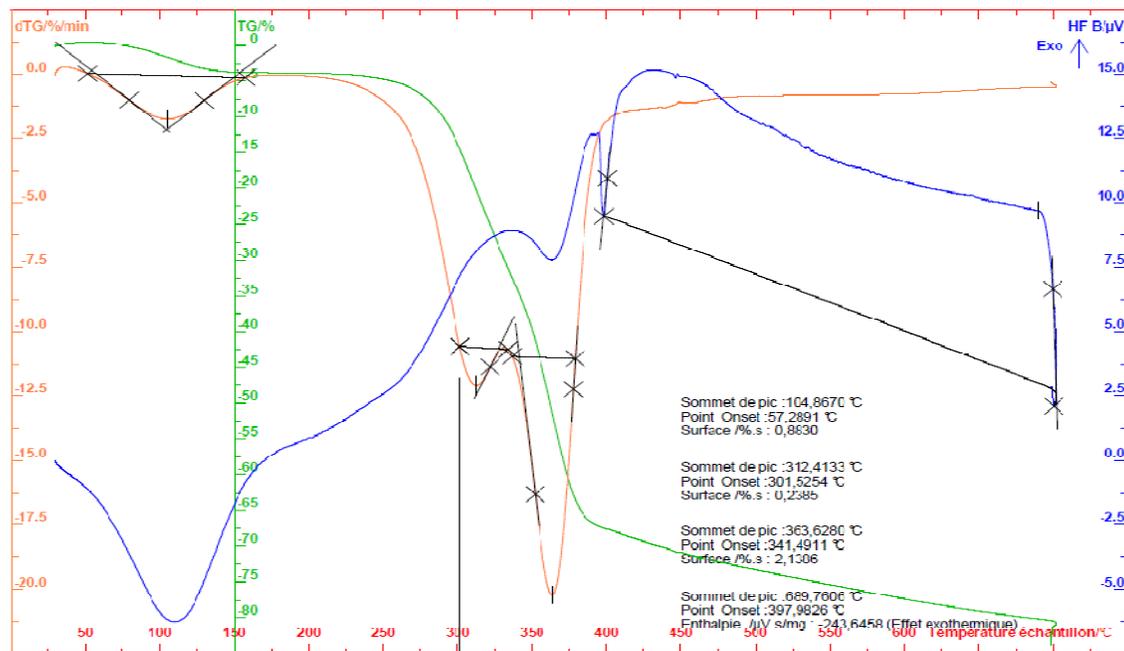
III-3 La pyrolyse catalytique

Les figures suivantes représentent le comportement au cours du temps de quelques échantillons. Il s'agit de l'eucalyptus (E brut) et de la bagasse (B brut) non imprégnés. Voir annexe 2 pour les graphiques des échantillons.

Graphique 2 : signal TG, DTG de l'eucalyptus



Graphique 3 : signal TG, DTG de bagasse



Les courbes en vert représentent la perte de masse en pourcentage au cours du temps. Celles en orange (DTG) sont les dérivées des courbes de perte de masse (TG). Les sommets des pics correspondent donc aux températures de perte de masse maximum. Les courbes en bleues (heat flow) sont fournis par l'option DSC, elles donnent l'information sur les échanges de flux d'énergie entre l'échantillon et son environnement. On constate que les courbes des deux types de biomasse ont la même allure. Ces allures sont conformes aux résultats obtenus dans la littérature. Les courbes DTG présente trois pics mais pour la bagasse le second pic est nettement plus visible. La perte d'eau intervient autour de 104°C pour la bagasse et 108°C pour l'eucalyptus. Les pics suivants sont caractéristiques des décompositions des hémicelluloses (vers 300°C) et de la cellulose (vers 360°C). Pour les lignines, aucun pic n'est assez intense pour pouvoir repérer leur température de décomposition. On remarque que l'insertion de catalyseur fait baisser la température du max de perte de masse.

IV ANALYSE ET DISCUSSION

IV-1 Estimation des quantités de catalyseurs dans la biomasse

Le fait d'avoir évalué la teneur en catalyseur nous permet de comparer deux spectromètres et deux méthodes d'analyse. Les résultats de l'ICP nous séduisent plus pour les raisons suivantes :

- Avec le Perkin Elmer lors de la minéralisation plusieurs problème on été constaté. En effet lors de l'agitation magnétique on remarque un dépôt sur les barreaux aimantés et ceci du au fait que le fer comme le nickel sont des matériaux ferromagnétiques.
- Les analyses à l'ICP ont été réalisées à partir d'un protocole plus complet car il permet de récupérer les métaux déposés sur le filtre lors de l'étape de filtration. De plus, le spectromètre ICP est réputé comme donnant des résultats plus précis que celui d'absorption atomique.

Dans la suite nous accorderons une plus grande considération sera accordée aux résultats de l'ICP.

- Les essais de répétitivité et homogénéité.

Il apparaît que l'on a une valeur moyenne de teneur en nickel de 12,405 mg avec un écart type de 1,446 et un coefficient de variation de 11,654% concernant la répétitivité. Ces valeurs constituent de résultats acceptables quand à la répétitivité de l'imprégnation. La valeur moyenne pour l'homogénéité est de 9,611mg avec un écart type de 0,835 et un coefficient de variation 8,688%. L'information la plus importante sur la qualité de nos manipulations vient de la comparaison de CV1 et CV2. Les analyse montrent que CV1>CV2. Ce qui est statistiquement prévisible.

- Concentration en catalyseurs

Des résultats, une étude comparative sur les quantités de catalyseurs absorbées en fonction de précurseur et de la biomasse a été effectuée. Les tableaux suivants représentent les concentrations molaires.

Tableau 9: concentration en nickel

	E Ni 0,1 (mg/g)	E Ni 0,5 (mg/g)	EM 0,5 (mg/g)	B ni 0,1 (mg/g)	B ni 0,5 (mg/g)	B M 0,5 (mg/g)
AA	1,96E-05	3,25E-05	1,87E-05	7,43E-05	1,13E-04	4,71E-05
ICP	1,27E-05	4,67E-05	2,11E-05	2,60E-05	1,16E-04	6,43E-05
CV(%)	29,97	25,48	8,56	68,12	2,25	21,94

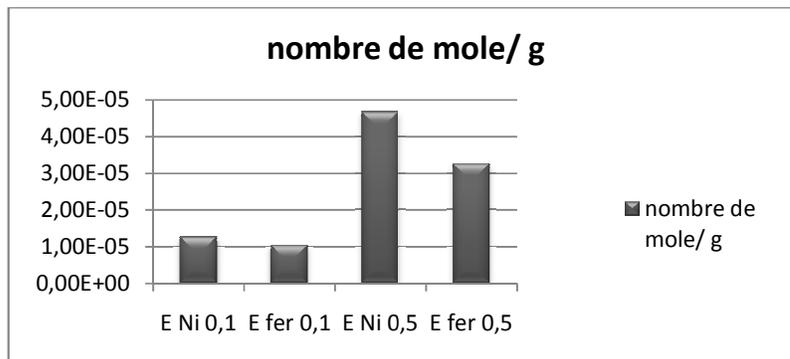
Tableau 10: concentration en fer

	E fer 0,1 (mg/g)	E fer 0,5 (mg/g)	E M 0,5 (mg/g)	B fer 0,1 (mg/g)	B fer 0,5 (mg/g)	B M 0,5 (mg/g)
AA	1,34E-05	3,16E-05	1,79E-05	3,58E-05	1,04E-04	3,25E-05
ICP	1,04E-05	3,26E-05	2,20E-05	2,42E-05	9,05E-05	6,50E-05
CV(%)	17,97	2,29	14,47	27,54	9,84	47,14

	Teneur en mol/g
CU 0,1 M	1,75E-05
CU 0,5 M	7,04E-05

Tableau 11: concentration en cuivre

A travers ces tableaux on remarque que ce soit à l'ICP ou à l'AA les mêmes ordres de grandeurs sont observés. Les concentrations molaires augmentent avec la concentration de catalyseur en solution. Le graphique suivant en témoigne. Mais on remarque une variabilité du coefficient de variation qui peut être dû au fait que l'on a utilisé deux méthodes de minéralisation différentes.



Graphique 4 : comparaison des concentrations du nickel

Il apparaît que pour les concentrations de 0,1M aussi bien que 0,5M le nickel s'imprègne plus que le fer alors qu'en masse la teneur en fer est plus élevée. Ceci peut s'expliquer par l'inertie des atomes de fer par rapport aux atomes de nickel.

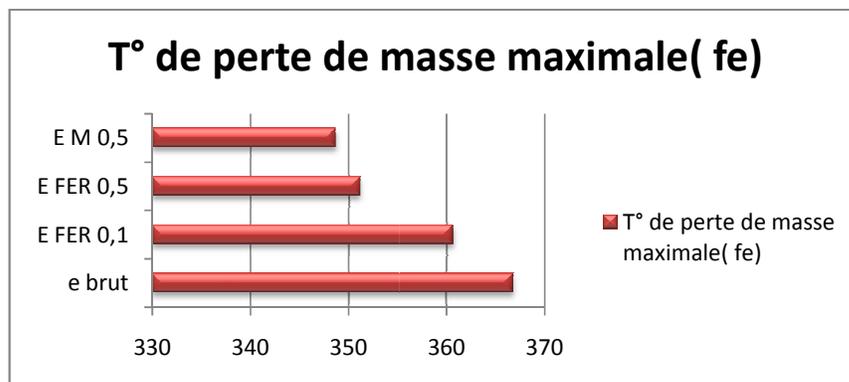
Mais lorsqu'on les met en concurrence comme c'est le cas dans l'échantillon E M 0,5 on remarque que le fer l'emporte sur le nickel (voir tableau 10 et 9). La différence vient sûrement du fait qu'on est au pH d'imprégnation du fer.

IV-2 pyrolyse catalytique et analyse thermogravimétrique

Les essais de pyrolyse se sont effectués en milieu inerte suivant un programme de température bien défini en vue de connaître les différents paramètres pyrolytiques de l'eucalyptus imprégné. Les courbes ont à priori la même apparence, mais une analyse plus poussée fait apparaître les points suivants :

- Température de perte maximale de masse

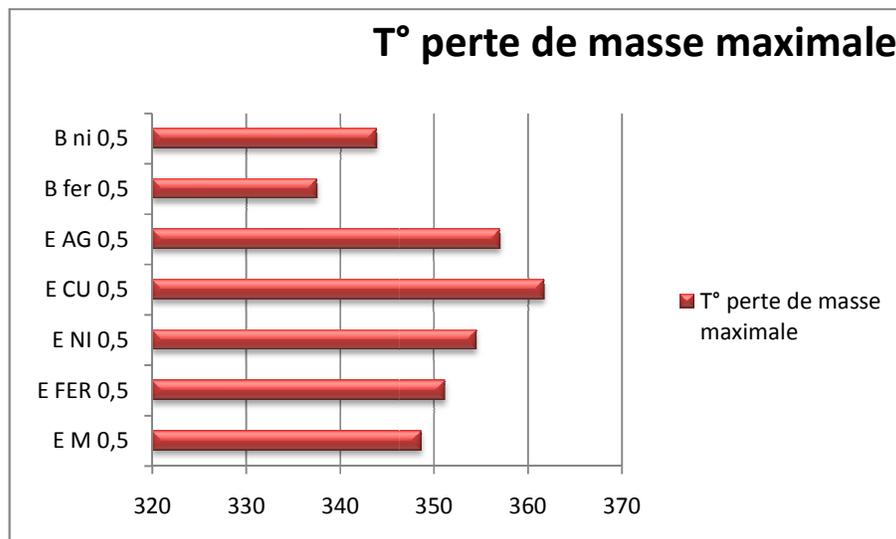
Pour chaque catalyseur, la température de perte de masse maximale dépend de la concentration et du type de catalyseur. Par exemple pour le nitrate de fer on arrive au graphique suivant.



Graphique 5 : comparaison des T° de perte de masse

Entre l'échantillon blanc E brut et l'E M 0,5 on observe une variation de température de 18,11°C. Cette variation est très significative quand on imagine un procédé et le gain énergétique que pourrait présenter ces 18°C. Avec les autres catalyseurs on observe aussi ces types de variations (voir annexe 1). Ce qui conduit à une comparaison entre les différents catalyseurs et les deux biomasses utilisées. Pour tous les catalyseurs la température de perte de masse maximale diminue au fur et à mesure que la concentration augmente. La concentration 0,5 M correspond à la température la plus faible. Pour connaître le catalyseur

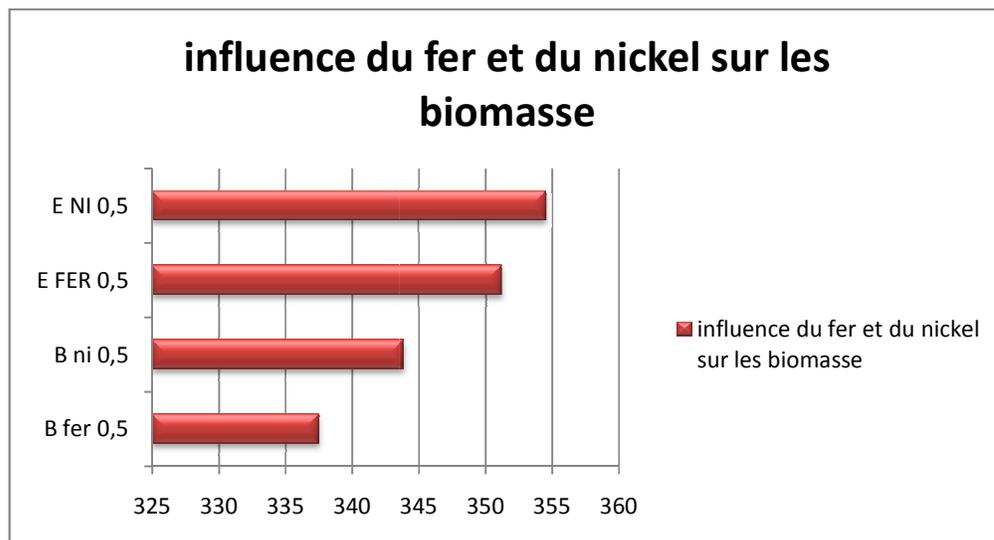
qui induit une baisse de température de réaction une comparaison de toutes les imprégnations à 0,5 M à été effectuée (graphique 6).



Graphique 6 : comparaison des T° de perte de masse en fonction du catalyseur et de la biomasse

C'est d'abord le fer, puis le nickel qui présentent les effets catalytiques les plus importants. Il est intéressant de remarquer qu'avec la même concentration molaire de solution d'imprégnation, le mélange fer-nickel permet d'abaisser encore plus la température de perte de masse maximale. Cela est sans doute dû au fait que la biomasse avait adsorbé plus de moles de métaux du mélange que de la solution de fer 0,5M.

Le graphique suivant montre l'influence de ces 2 catalyseurs pour 2 biomasses différentes.



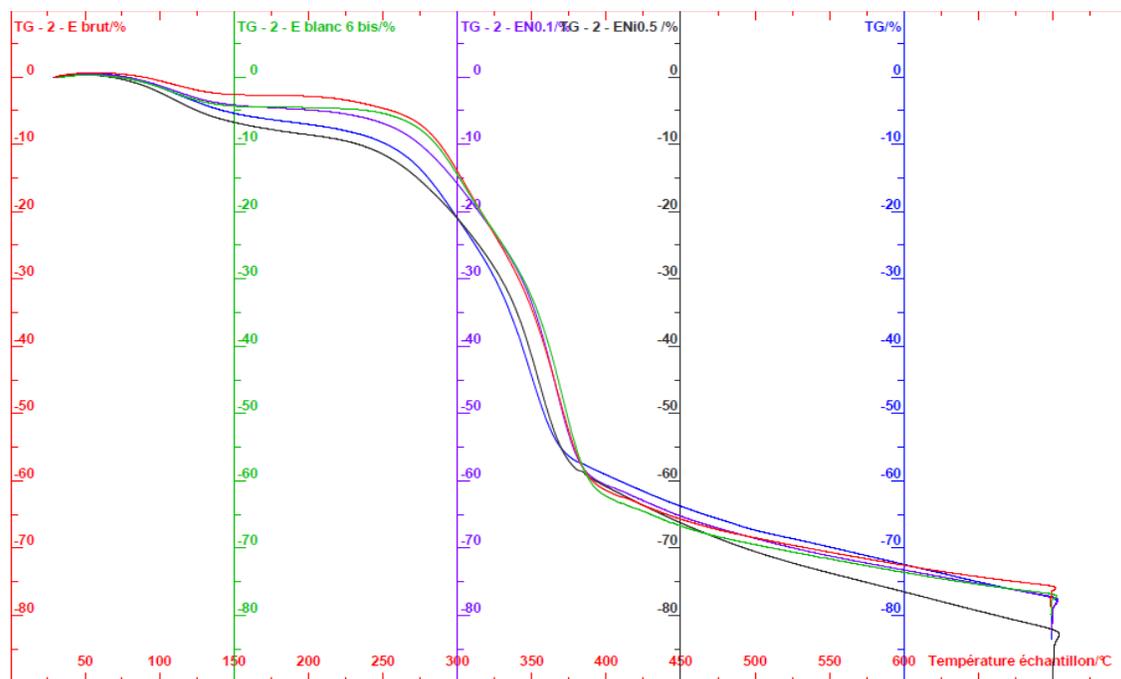
Graphique 7: influence du fer et du nickel sur les biomasses

On constate que la température de perte de masse maximale est plus faible pour la bagasse. Une des raisons est du au faite que ce dernier à une capacité d'absorption nettement supérieur à l'eucalyptus (tableau 11 et 12). Par contre, on constate le même effet catalytique que pour l'eucalyptus. La nature de la biomasse à un effet sur les températures de pertes de masse maximales. La décomposition de la biomasse imprégnée nécessite moins d'énergie.

- Perte de masse

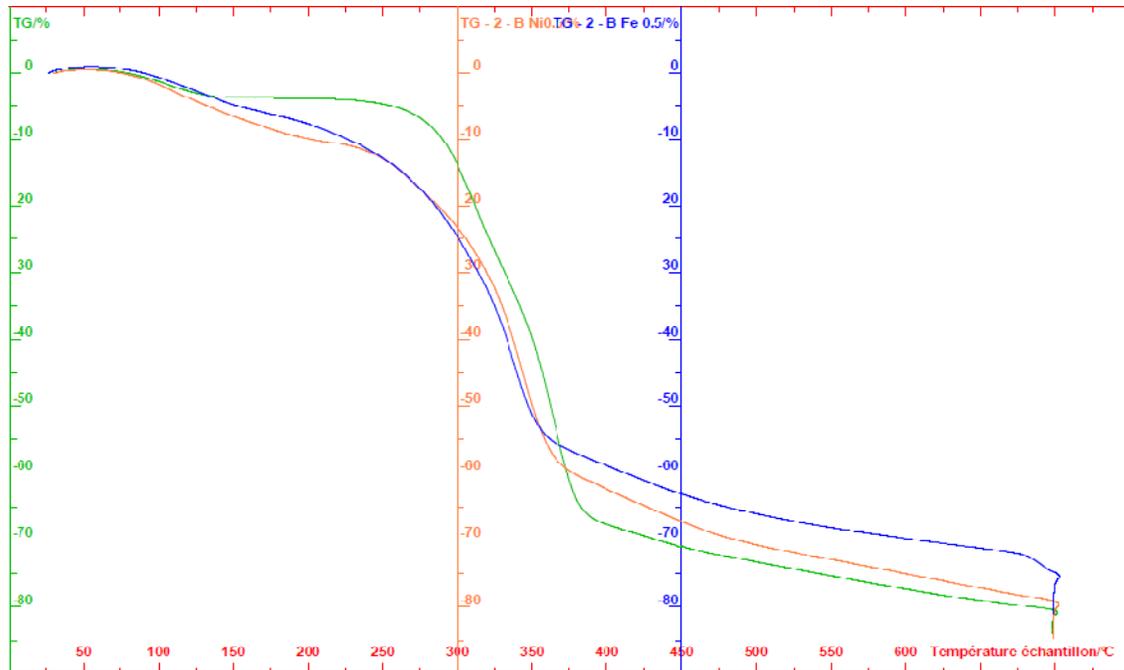
En comparant les courbes TG de chaque catalyseur à différentes concentrations, on observe une influence du catalyseur au niveau de la phase active. Le graphique suivant montre une différence nette entre les échantillons imprégnés à différentes concentrations et l'échantillon brut.

Graphique 8: comparaison des signaux TG de l'eucalyptus imprégnée au nickel



- TG E brut
- TG E blanc
- TG E ni 0,1
- TG E ni 0,5
- TG E M 0,5

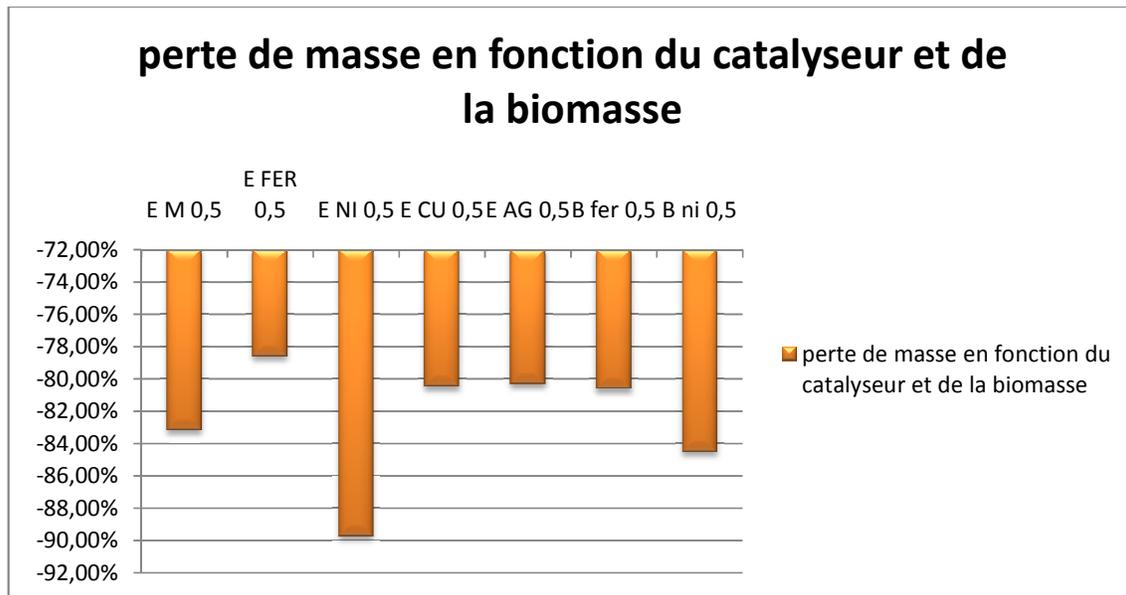
Il ressort que lors de la pyrolyse de l'eucalyptus entre 30°C et 300°C la perte de masse est plus élevée pour l'échantillon E ni 0,5 puis au E M 0,5 ; E ni 0,1 le blanc et enfin l'échantillon brut. Entre 300 et 350°C on a un changement d'ordre entre E ni 0,5 le E M 0,5. Pour les autres échantillons, les courbes se confondent. Pour la bagasse nos observations restent valables. En comparant les TG de deux catalyseurs on obtient le graphique 6



Graphique 9: comparaison des signaux TG de B ni 0,5 B Fe 0,5

-  TG B brut
-  TG B ni 0,5
-  TG B Fe 0,5

La superposition des deux graphes (orange et bleue) permet de voir trois parties. La première partie entre 30°C et 250°C montre que le B ni 0,5 sèche plus rapidement. La seconde partie entre 250°C et 350°C c'est le B Fe 0,5 qui est au dessous avec une petite différence. Au niveau de la troisième partie c'est le B ni 0,5 qui est au dessous. Cela traduit le mécanisme par lequel les échantillons imprégnés au nickel engendrent de plus grande perte de masse.



Graph 10: comparaison perte de masse en fonction du catalyseur et de la biomasse

Au regard des pertes de masse le nickel est celui qui entraîne la plus forte décomposition avec -89.79% pour l'eucalyptus et -84% pour la bagasse. Ces informations cadrent avec la littérature car les catalyseurs à base de nickel sont reconnus comme étant les plus catalysants au niveau du rendement en gaz [4, 9, 18]. Ces pertes de masse s'expliquent par le fait que le taux de matière volatile a augmenté c'est-à-dire qu'une grande partie de la matrice lignocellulosique s'est volatilisée.

Les points que nous avons relevé viennent en apport à l'activité catalytique des catalyseurs et peuvent être très utiles dans la mise en place de réacteur de pyrolyse conventionnel ou de gazéification.

CONCLUSION ET PERSPECTIVE

Les travaux effectués dans le cadre de ce projet confirment l'intérêt de la communauté scientifique sur l'utilisation des catalyseurs lors des procédés de pyrolyse gazéification. Notre travail s'est porté sur l'étude comparative des échantillons imprégnés et plus particulièrement sur leurs décompositions thermiques au moyen d'un analyseur thermogravimétrique. Au terme de ce mémoire des caractéristiques concernant le comportement de l'eucalyptus et de la bagasse de canne à sucre face aux catalyseurs d'une part et son comportement pyrolytique d'autre part ont été mises en évidence.

Un protocole innovant pour l'imprégnation de métaux dans la biomasse a été testé au laboratoire et une méthode pour doser la quantité de catalyseur adsorbé a été mise au point. Les essais de répétitivités et les tests sur l'homogénéité de l'imprégnation ont donné des résultats acceptables. Pour ce qui est de la répétitivité, l'écart type sur la méthode d'analyse des métaux présente un coefficient de variation de 8,7. Pour l'homogénéité l'écart type relatif est de 11,6%. D'autres essais devront être effectués pour tenter d'optimiser la répétitivité de ces résultats encourageants. Concernant le rendement de l'imprégnation avec nos conditions opératoires, nous sommes arrivés à la conclusion que le nickel s'imprègne mieux que le fer dans les biomasses testées et que la bagasse adsorbe mieux les catalyseurs que l'eucalyptus.

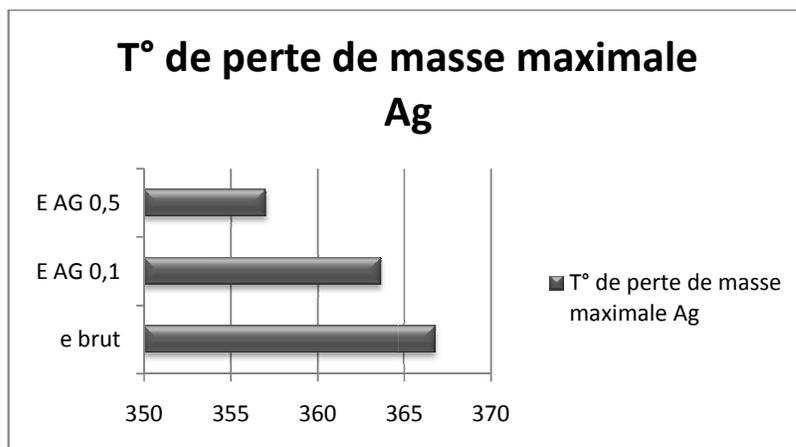
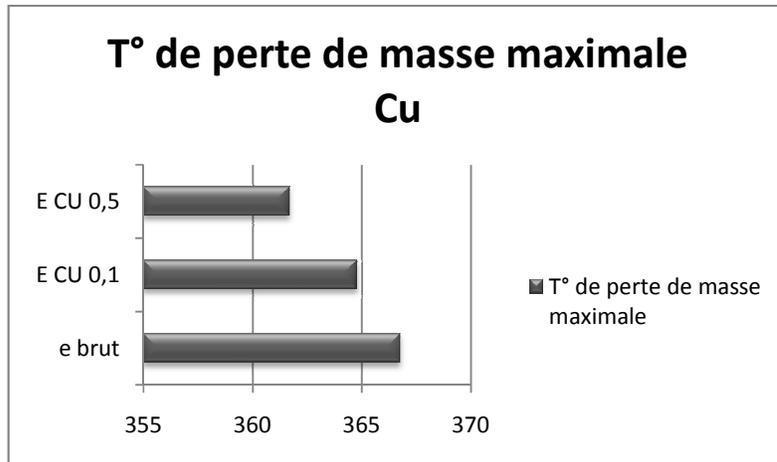
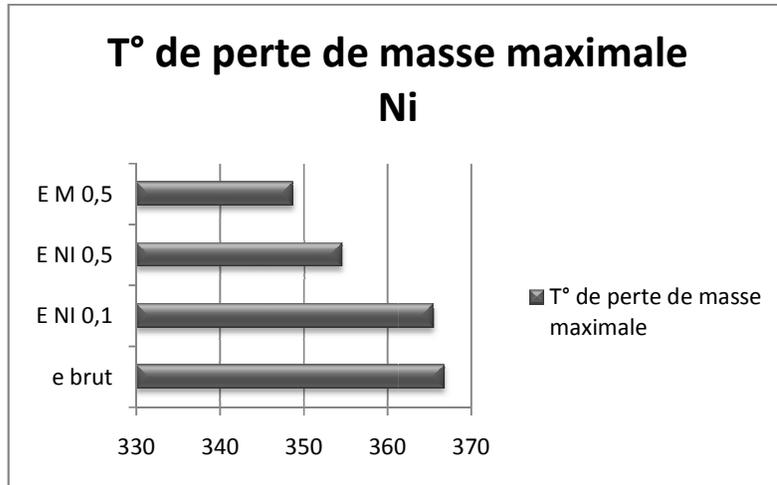
L'analyse thermogravimétrique a été employée pour étudier la pyrolyse catalytique. Pour l'ensemble des échantillons on observe une variation des températures de décomposition des constituants de la biomasse. L'effet catalytique se manifeste par la baisse des températures d'activation des réactions et surtout une perte de masse plus rapide lors de la phase active. L'imprégnation de métaux dans la biomasse, préalablement aux conversions thermiques, est donc une voie prometteuse pour optimiser les procédés énergétiques renouvelables. Pour compléter cette étude il serait très intéressant de déterminer l'impact de l'effet catalytique sur la composition des produits volatiles.

Bibliographies

1. V .Sricharoenchaikul, (2009) Thermal decomposition study on *Jatropha curcas* L. waste using TGA and fixed bed reactor. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*.
2. T.A. Milne, C.C.E.R.J.E, N.R.E. Laboratory, and C.U. Golden, A Report for the International Energy Agency ,Agreement on the Production and Utilization of Hydrogen. Task 16, Hydrogen from Carbon-Containing Materials.
3. J .LEDE (LSGC-CNRS Nancy), Rapport de synthèse finale du projet BIOMASTERS (ECD079).
4. C .Couhert (2007) Pyrolyse flash à haute température de la biomasse ligno-cellulosique et de ses composés - production de gaz de synthèse.
5. Balat.M, (2008) Mechanisms of Thermochemical Biomass Conversion Processes. Part 1: Reactions of Pyrolysis. *Energy Sources*.
6. D .Elliot, Analysis and comparison of biomass pyrolysis/gazeification condensates,Final Report.
7. A .Bridgwater,(2001) thermal conversion of biomass and waste. bioenergy research group Aston university Birmigham.
8. H.B. Goyal, D.Seal, R.C. Saxena, (2006) Bio-fuels from thermochemical conversion of renewable resources: A review. p. 504–517. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*
9. Z.A .El-Rub, (2008) thesis biomass char as in situ catalyst for tar removals in gazeifications systems.
10. T.A. Milne , and R.J.Evans, N. Abatzoglou.(1998) Biomass Gasifier “Tars”:Their Nature, Formation, and Conversion.
11. M. A. Jackson , D.L. Compton , A. Boateng,(2008) Screening heterogeneous catalysts for the pyrolysis of lignin.
12. L .Garcia, M.L.S.Jesus Arauzo, and R.Bilbao,(1998) Influence of Catalyst Weight/Biomass Flow Rate Ratio on Gas Production in the Catalytic Pyrolysis of Pine Sawdust at Low Temperatures.
13. L .Garcia, M.L.S. J. Arauzo, R. Bilbao,(2001) Catalytic pyrolysis of biomass: influence of the catalyst pretreatment on gas yields.
14. K. Bru , J.B., A. Julbe , G. Volle (2006) Pyrolysis of metal impregnated biomass: An innovative catalytic way to produce gas fuel,. 10: p. 291–300.
15. J.M. Encinar a, J.F. Gonzalez , G. Martinez , S. Rom,(2008) Catalytic pyrolysis of exhausted olive oil waste.
16. Anissa Khelfa , V.Gisele Finqueneisel , Jean Victor Weber (2008) Catalytic pyrolysis and gasification of *Miscanthus Giganteus*: Haematite (Fe₂O₃) a versatile catalyst.
17. H.K Jun Han (2006) The reduction and control technology of tar during biomass gasification/pyrolysis: An overview. p. 397–416.
18. D. B.K Sutton , Julian R.H. Ross, (2001)Review of literature on catalysts forbiomass gasification. . 19: p. 155–173.
19. D .Dayton, (2002) A Review of the Literature on Catalytic Biomass Tar Destruction. Milestone Completion Report.
20. A. Demirbas, (2002).Gaseous products from biomass by pyrolysis and gasification: effects of catalyst on hydrogen yield. *elsevier*, 13: p. 897-909.

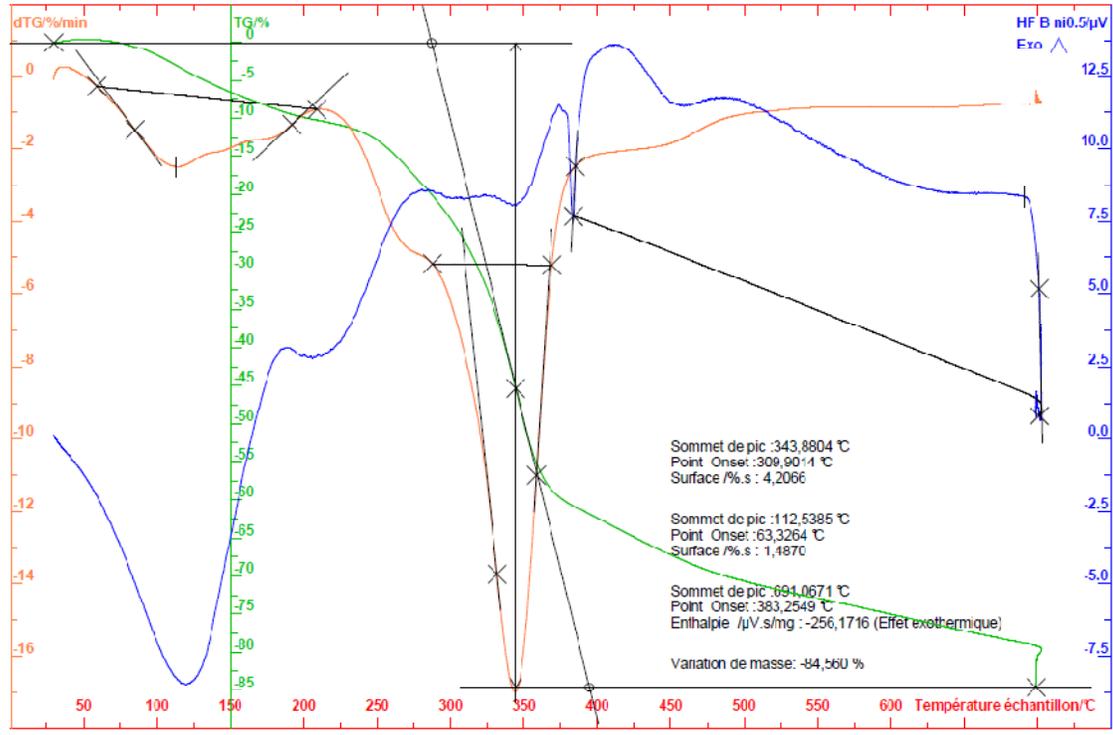
21. O. Yoshikage , H. Fujisawa, O.Okuma, (2008) Production of an iron-loaded carbonaceous material through pyrolyzing biomass impregnated with FeCl₂.: p. 2041–2049.
22. PERKIN-ELMER, ed. Analytical Methods for Atomic Absorption Spectroscopy. 1996.
23. A. PINTA, (1978) Methode référence pour la détermination des minéraux dans les vegetaux

ANNEXE 1

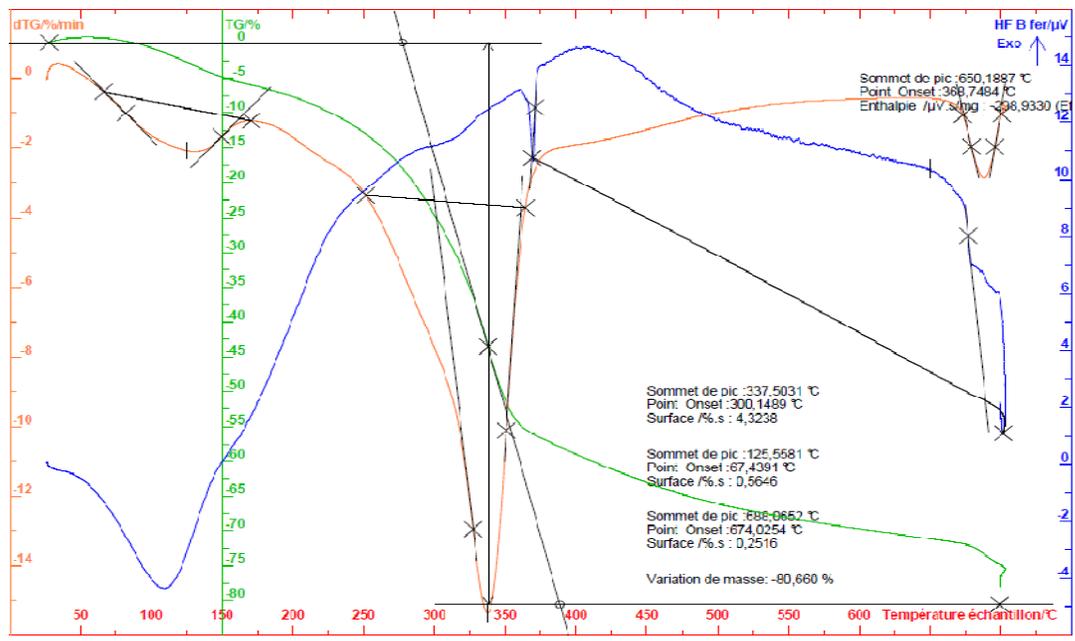


ANNEXE 2

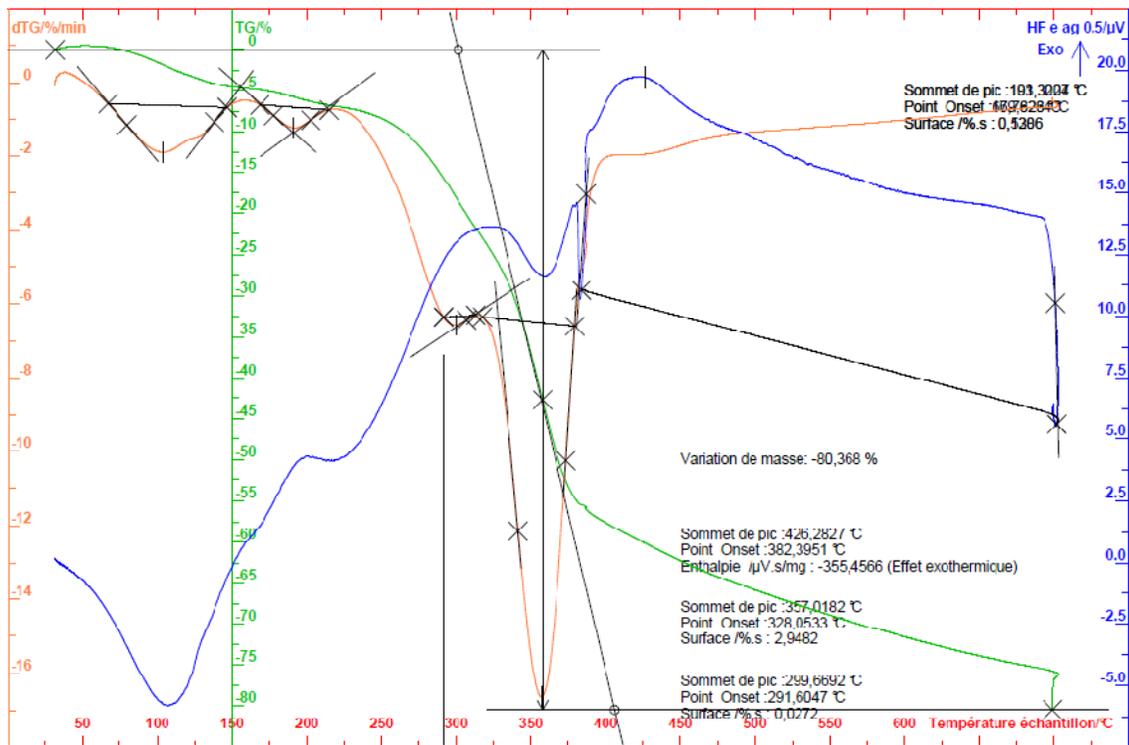
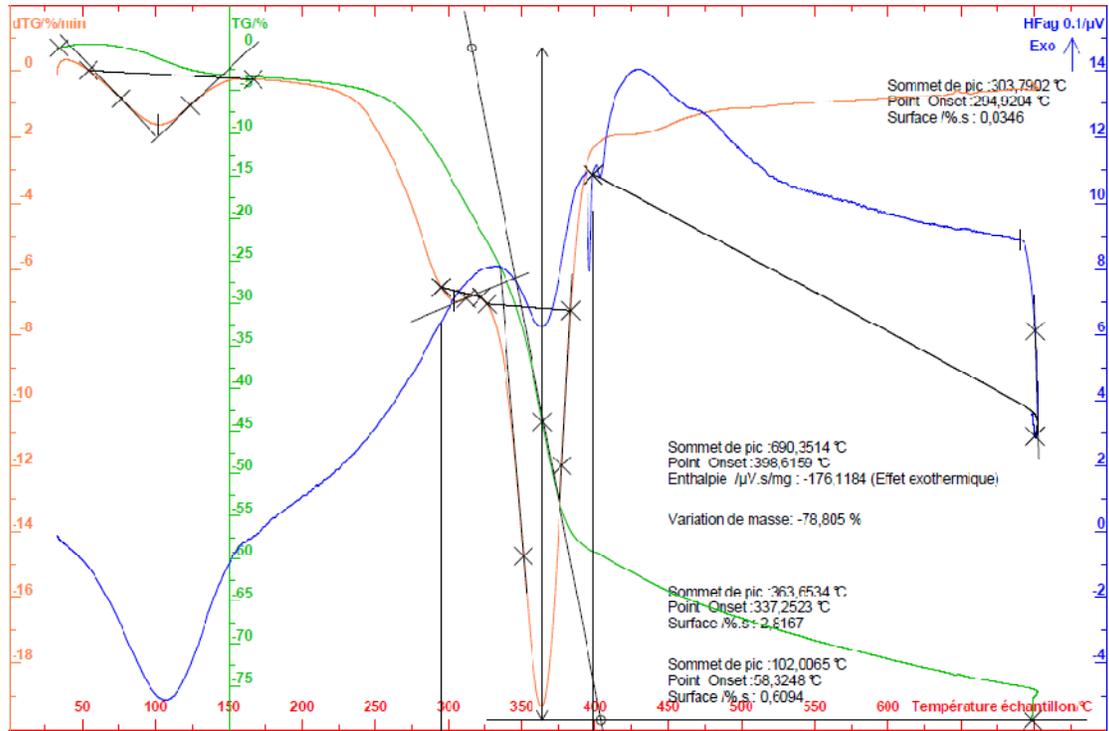
Bagasse ni 0.5



Bagasse fer 0.5

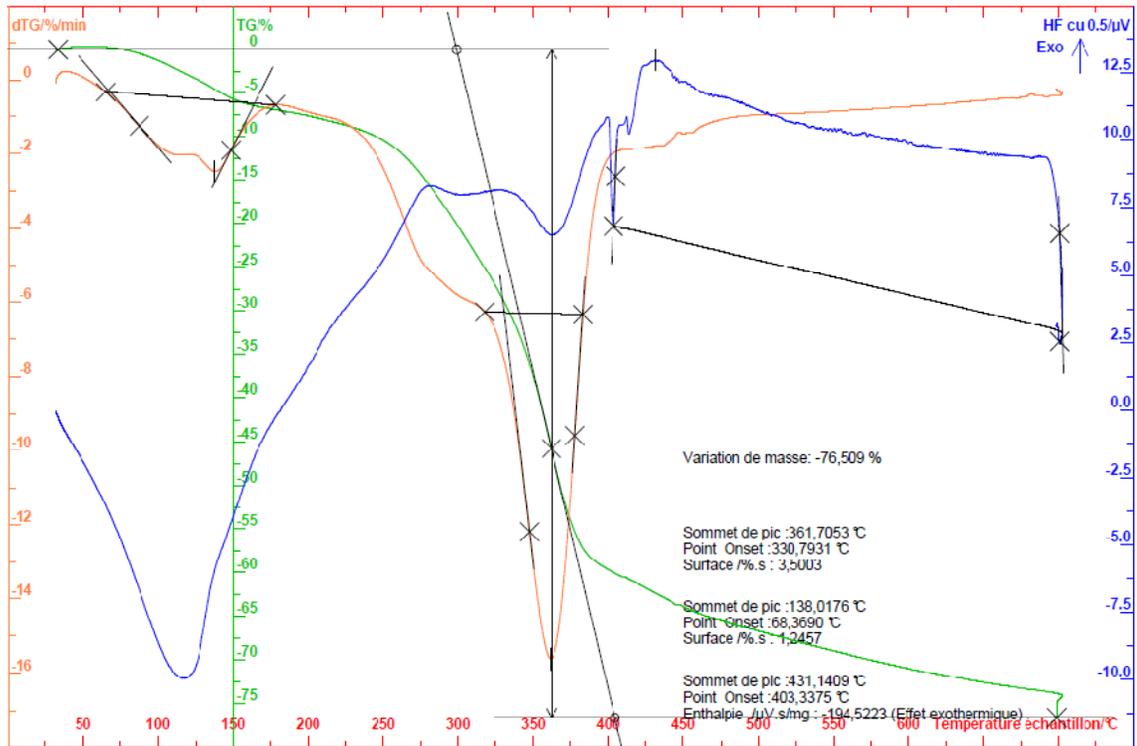
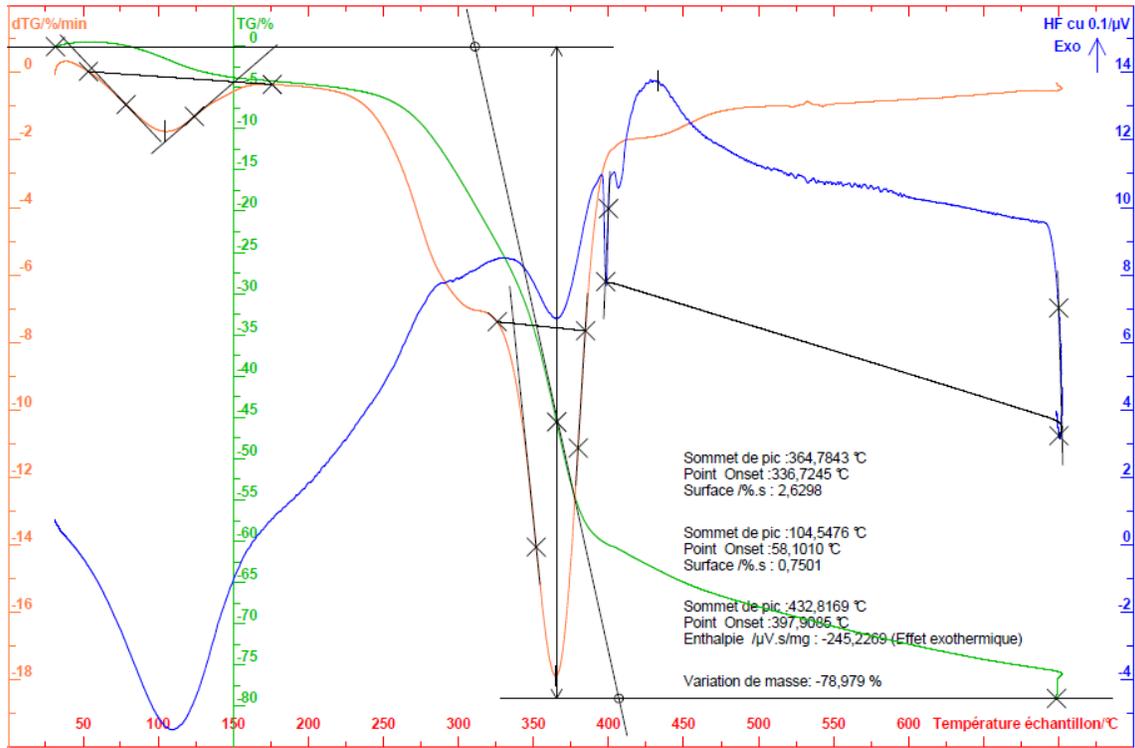


E Ag 0.1



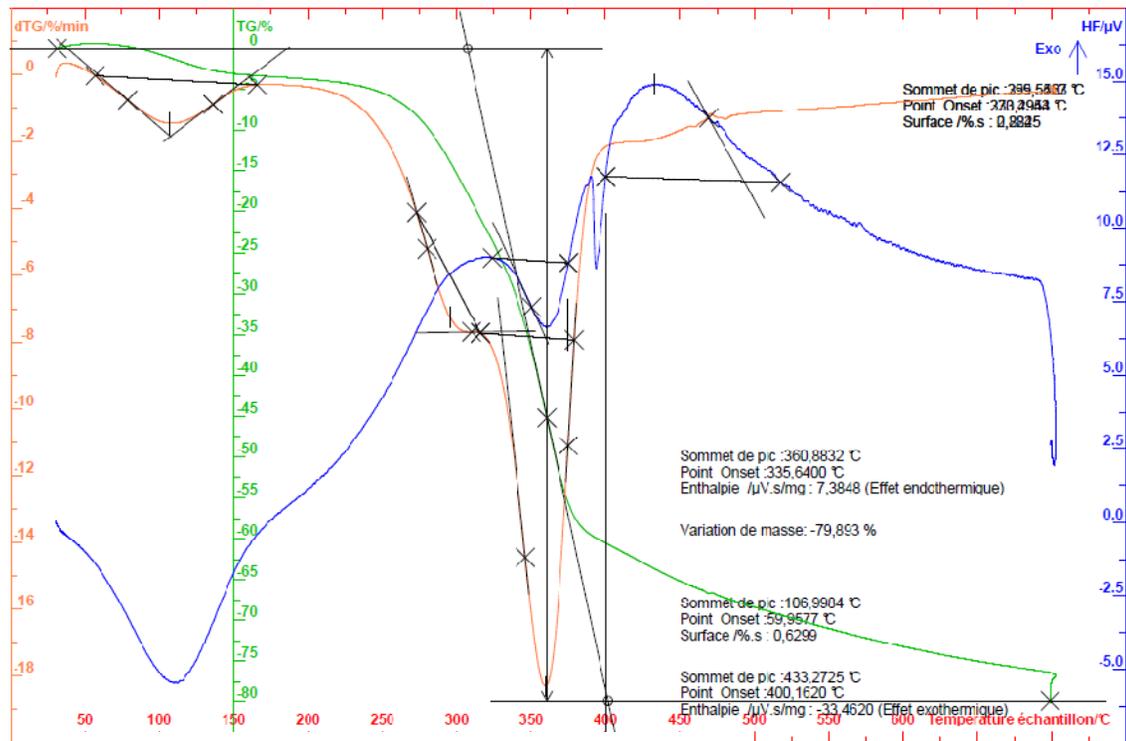
E Ag 0.5

E Cu 0.1

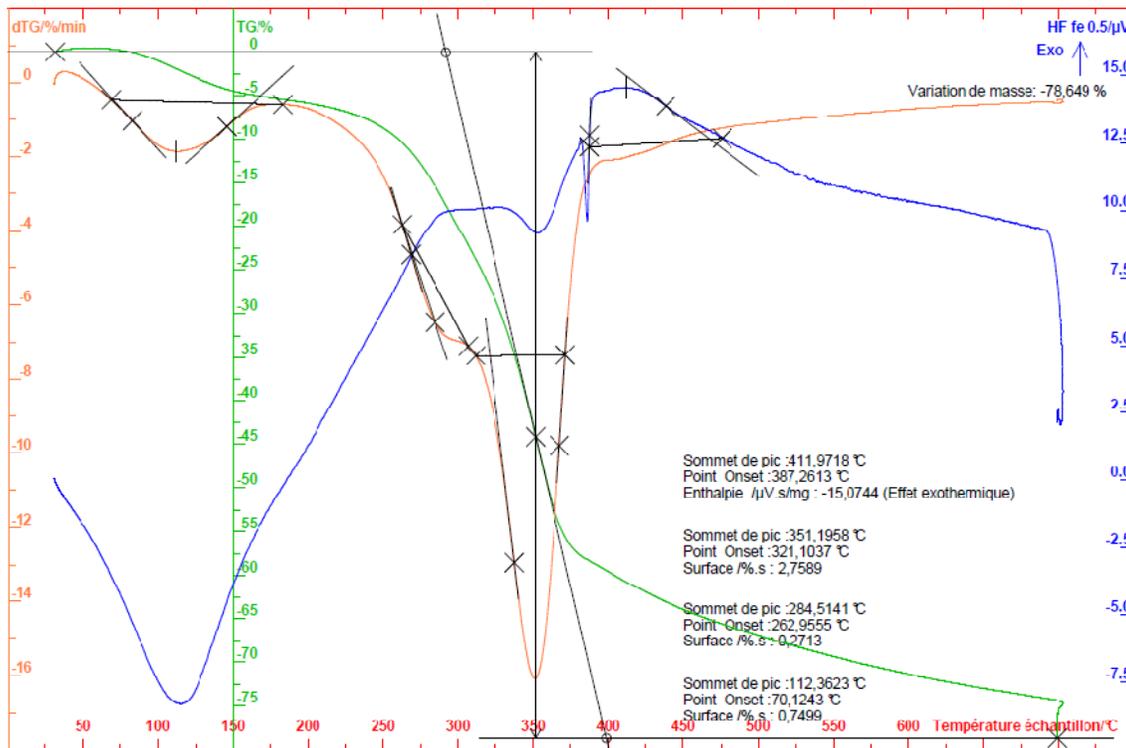


E Cu 0.5

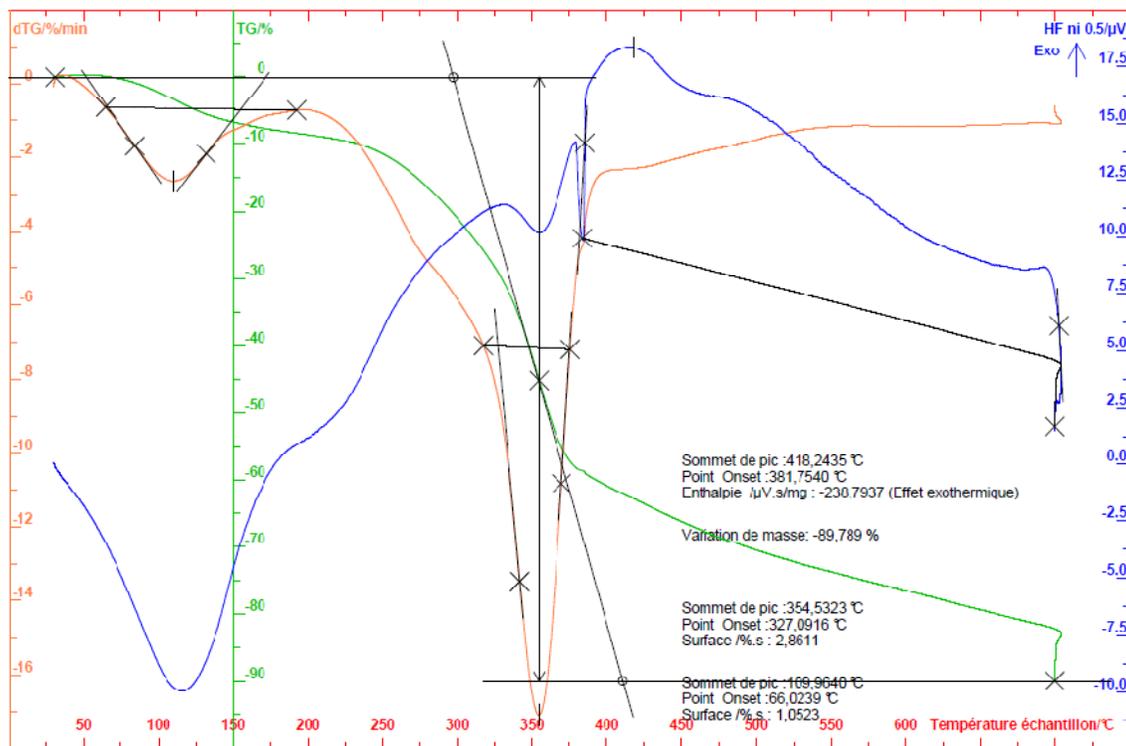
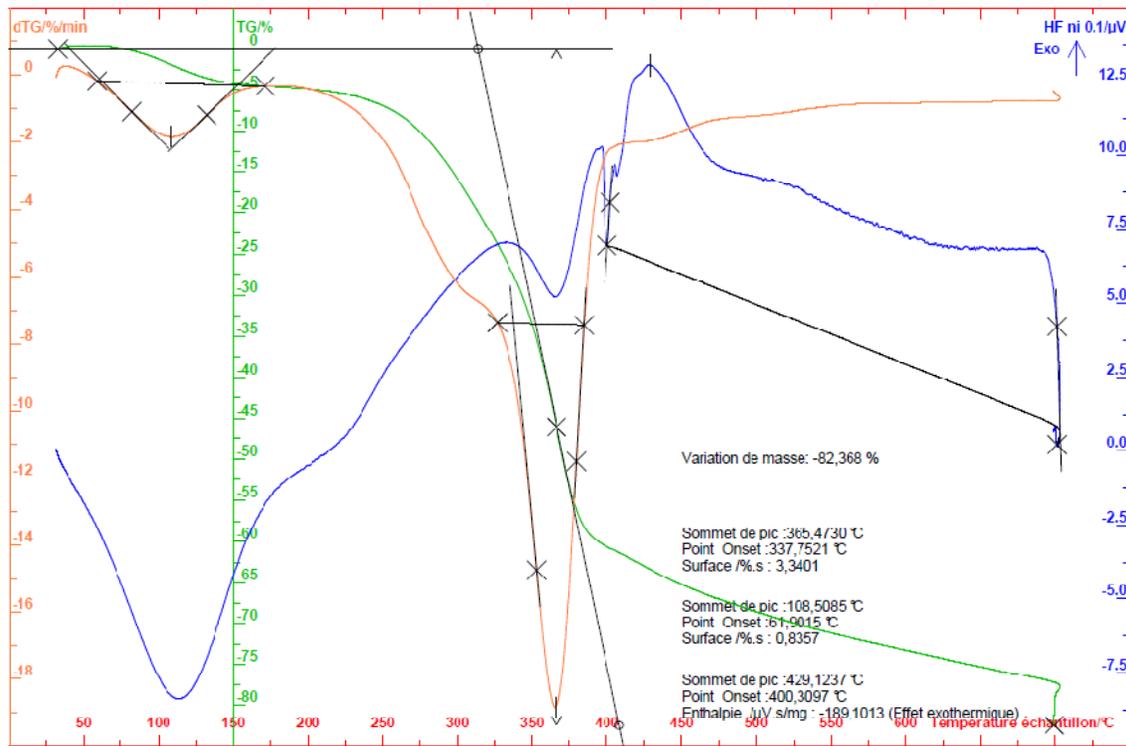
E Fe 0.1



E Fe 0.5



E ni 0.1



E ni 0.5

RESUME

La pyrolyse gazéification est une voie prometteuse de valorisation énergétique de la biomasse, mais reste confrontée aux problèmes de présence de goudron. L'approche primaire de réduction des goudrons qui consiste à l'insertion de catalyseurs dans la biomasse (biomasse imprégnée) suscite beaucoup d'espoir à travers la littérature. Dans cette étude une attention particulière est portée sur l'optimisation de l'adsorption des catalyseurs dans la biomasse et leur influence sur la décomposition thermique.

Les biomasses que sont l'eucalyptus et la bagasse ont été imprégnées dans des solutions aqueuses de $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$, $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$, $[\text{AgNO}_3]$ et de $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ à différentes concentrations. Un comparatif des méthodes de dosage par absorption atomique et par ICP a été effectué. Il ressort de ces analyses que la bagasse qui est une espèce herbacée s'imprègne mieux que l'eucalyptus qui un bois tendre et que ces deux biomasses adsorbent mieux le nickel que le fer.

La décomposition thermique dans des conditions de pyrolyse a été étudiée par ATG avec une montée de température jusqu'à 700°C. L'effet des catalyseurs se manifeste au niveau de la réduction des températures de réaction et de la perte de masse. De l'étude comparative des catalyseurs il ressort que le fer à l'effet le plus catalysant pour la réduction de la température et le nickel pour la perte de masse.

Mots clés : pyrolyse ; catalyseurs ; ATG; eucalyptus ; bagasse de canne à sucre

ABSTRACT

Pyrolysis gasification is a promising way for energy valorization of the biomass, but remains confronted with the problems of presence of tar in the products. The primary approach of reduction of the tar which consists to insert catalysts in the biomass (impregnated biomass) causes more hope through the literatures. In this study a particular attention is paid on the behavior of the biomass vis-a-vis catalysts adsorption and thermal degradation after impregnation.

The biomasses which are the eucalyptus and sugar cane bagasse were impregnated in aqueous solutions of $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$, $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$, $[\text{AgNO}_3]$ and $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ with various concentrations. A comparative study of quantification by atomic absorption and ICP spectroscopy was done. It arises that the bagasse what is an herbaceous species reacts to impregnation better than the eucalyptus which is a tender wood. Both of them prefer the nickel as a catalyst.

The thermal decomposition was carried out using a thermogravimetric analysis TGA with an increasing temperature until 700°C. The effect of catalysts appears in reduction of the reaction temperatures and mass losses. Comparative study of catalysts shows that iron has the most catalyst effect on the reduction of temperature and nickel on the mass losses.

Keywords: pyrolysis; catalysts; TGA; eucalyptus; sugar cane bagasse