

Effet des Conditions Chimiques sur la Thermohydrolyse de la Biomasse Lignocellulosique

A. Cheriti¹, B. Draoui²

¹Laboratoire de Phytochimie & Synthèse Organique, Fax (213)(0) 49 81 52 44, karimcheriti@yahoo.com

²Laboratoire d'Energétique et Thermique des Serres en Région Saharienne, Centre Universitaire de Béchar, 08000 Béchar, Algérie

Résumé - la biomasse lignocellulosique, telle que les pertes ou le bois agricoles, peut être efficacement convertie par un grand nombre de processus et techniques: Conversion biologique, gazéification et liquéfaction thermochimique (thermolyse, pyrolyse et Hydrothermolysis). Dans le processus de hydrothermolysis, l'huile produite a le bas soufre et le contenu d'oxygène une fois comparé aux techniques pyrolytiques et à cette huile est séparé facilement de la couche de l'eau et serait acceptable dans les travaux intensifs de recherches. Ces derniers ont été effectués dans le domaine essentiel du traitement de rebut pour rechercher de nouvelles et efficaces technologies de traitement. Ainsi, beaucoup de recherche est dirigé vers des hydrates de carbone en raison de leur disponibilité suffisante, purification facile et prix relativement bas. Pour étudier certaines des réactions se produisant dans le hydrothermolysis de la fraction d'hydrate de carbone des pertes agricoles, nous avons employé des matériaux plus simples, comme glucose et Cellubiose qui caractérisent la structure d'hydrate de carbone des pertes agricoles pour simuler certaines des réactions chimiques de la biomasse dans l'eau. Hydrothermolysis a été exécuté dans un réacteur continu de tube (Inox, complètement - vers le haut avec le morceau de quartz), les produits de hydrothermolysis ont été rassemblés en piège froid à - 50 °C (acétone / air liquide). Les mélanges de la réaction ont été quantitativement analysés par HPLC et CG, les structures des composés ont été déterminés par CG - la MME., ¹H, ¹³C RMN et analyses IRES de spectromètre. Les produits principaux identifiés et mesurés dans le hydrothermolysis sont l'acide de Laevulinic, Dihydroxyacetone, l'acide glycolique, l'acide acétique et l'acide formique. Nous avons observé que les rendements de produits formés ont été sensiblement influencés par l'état chimique tel que le pH du réactif aqueux d'hydrate de carbone. De petits aldéhydes et acides organiques ont été formés dans des conditions alcalines. Les analyses de gaz prouvent qu'en conditions alcalines la formation de l'anhydride carbonique (CO₂) et oxyde de carbone (CO) ont été augmentés

Abstract - Lignocellulosic biomass, such as agricultural wastes or wood, can be effectively converted by a large number of different processes and techniques: Biological conversion, Gasification and Thermochemical liquefaction (Thermolysis, Pyrolysis and Hydrothermolysis). In hydrothermolysis process the oil produced has low sulfur and Oxygen content when compared to pyrolytic techniques and this oil is easily separates from water layer and would be environmentally acceptable. An intensive research work has been done in the essential field of waste treatment to search a new and effective treatment technologies. Thus, a lot of research is directed to carbohydrates because of their ample availability, easy purification and relatively low price. To study some of the reactions occurring in the hydrothermolysis of the carbohydrate fraction of the agricultural wastes, We have used a simpler materials, as Glucose and Cellubiose that typify the carbohydrate structure of agricultural wastes to simulate some of the chemical reactions of biomass in water. Hydrothermolysis was performed in a continuous tube reactor (Inox, full - up with morsel of Quartz), the hydrothermolysis products were collected in cold trap at - 50 °C (Acetone / liquid air). The reaction mixtures were quantitatively analysed by HPLC and CG, the structures of compounds were determined by CG - MS, ¹H, ¹³C NMR and IR spectrometer analyses. The major products identified and quantified in the hydrothermolysis are Laevulinic Acid, Dihydroxyacetone, Glycolic Acid, Acetic Acid and Formic Acid. We observed, that the kind and yields of products formed were significantly influenced by the chemical condition such as PH of the aqueous carbohydrate reactant. Small aldehydes and organic acids were predominately formed under alkaline conditions. The gas analyses show that in alkaline conditions the formation of Carbon dioxide (CO₂) and Carbon monoxide (CO) was increased

Mots-clés : Biomasse, Déchet d'agriculture, Carbohydrate, thermohydrolyse, Environnement.

1. INTRODUCTION

La plus grande partie de notre énergie est obtenus à partir de ressources fossiles épuisables (le gaz et le pétrole) ce qui a conduit à des recherches effectuées au niveau mondiale afin de valoriser la biomasse végétale qui constitue un moyen naturel de stockage de l'énergie solaire inépuisable et une des solutions énergétique économique et écologique [1, 2]. Les ressources essentielles sont constituées de déchets d'agriculture et forestières en plus les pailles utilisées pour la litière des animaux peuvent contribuer à la production de l'énergie par procédé de méthanisation et pour la fertilisation des terres.

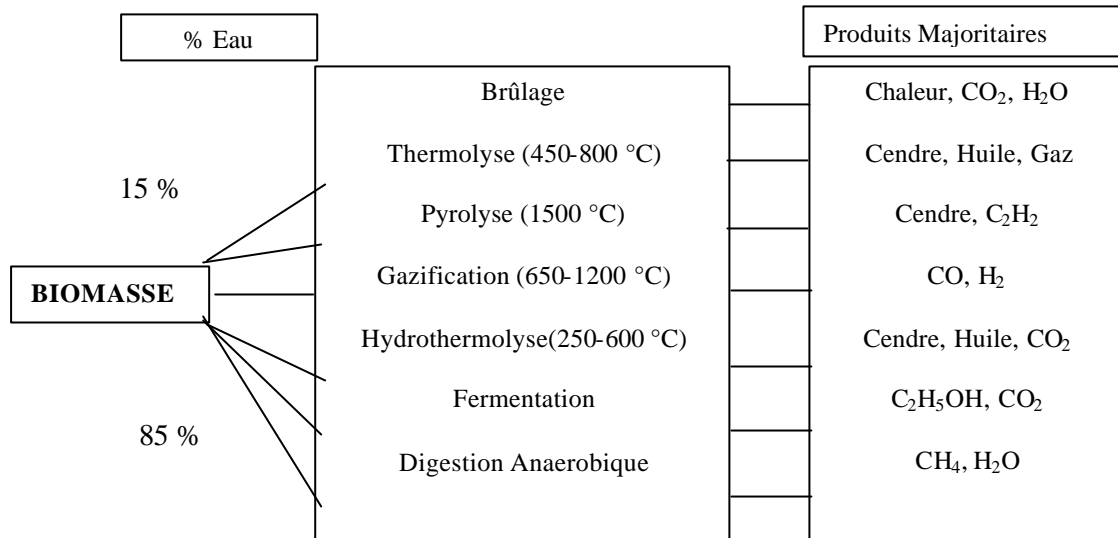


Fig. 1 : Procédés de la conversion de la *Biomasse*

Chimiquement la biomasse végétale est constituée de trois principaux composés lignocellulosique à savoir: Cellulose, Hémicellulose et Lignines qui sont intimement associées à l'état natif. Pour transformer ces composants on se rapportent à deux voies différentes: Thermochimique ou Biochimique: Conversion Biologique, Gazification, Liquefaction Thermochimique (Thermolyse, Pyrolyse et Hydrothermolysse) (Fig.1) [3,4,5,6]. Nous intéresserons dans ce qui suit au traitement Hydrothermique de la partie cellulosique de la biomasse.

2. RESULTATS ET DISCUSSION

Afin de dégager les paramètres chimiques qui influencent le traitement thermochimique, nous avons pris comme modèle d'étude deux types de glycosides : Glucose **1** et Cellobiose **2** deux maillons essentiels de la structure de la cellulose

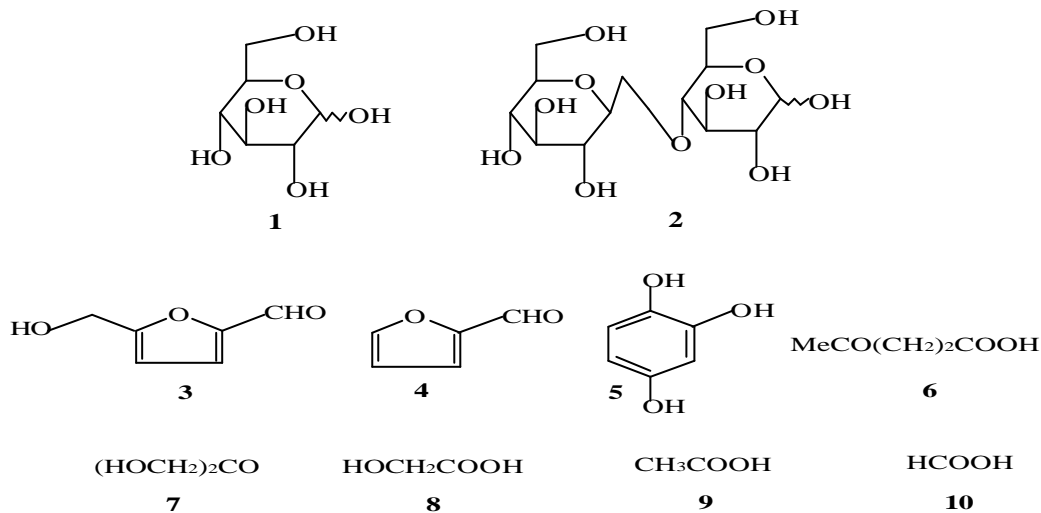


Fig. 2 : Composés formés dans l'hydrothermolysse du Glucose **1** et Cellobiose **2**

Les produits majoritaire identifiés et quantifiés dans l'hydrothermolysse du Glucose **1** et du Cellobiose **2** sont: l'acide Laevulinique **6**, Dihydroxyacetone **7**, les acides Glycolique **8**, Acétique **9** et Formique **10** (Fig. 2). La formation des produits **5** - (hydroxyméthyl) - 2 - Furfural (HMF) **3**, 2 - Furaldehyde **4** et l'Hydroxyhydroquinone **5**, sont fortement inhibés par l'addition d'une base NaOH (0.01 M), par contre l'analyse des composés gazeux (H₂, CO, CO₂, CH₄) montre une augmentation du rendement des gaz dans le milieu basique [6, 7, 8].

Afin de déterminer l'influence de la nature du milieu réactionnel nous avons réalisé le traitement dans différents pH (Acide, neutre et basique), nous remarquons que le milieu basique (présence de NaOH) inhibe la formation des produits à masse moléculaire importante comme les composés **3**, **4** et **5** (Tableau 1), par contre la formation des molécules de faible masse moléculaire est favorisée en milieu à pH basique. Les produits gazeux (H₂, CO, CO₂, CH₄) à pouvoir énergétique sont considérablement conditionnés par la présence d'un milieu basique, comme est indiqué dans le résultat présenté dans la figure 3 qui exprime le rendement en produits gazeux en fonction du pH du milieu réactionnel. Nous avons suivi l'influence de la température sur le traitement des deux glycosides **1** et **2** dans deux milieux différents (neutre et basique).

Tableau 1: Effet du milieu sur la formation des composés **3**, **4** et **5**

Substrats	Glucose 1		Cellobiose 2	
	H ₂ O	NaOH	H ₂ O	NaOH
Conversion (%)	98	100	97	100
Composés (Rdt %)	(%)	(%)	(%)	(%)
3	8.6	-	10.2	-
4	3.5	-	7.2	-
5	3.8	-	2.0	-

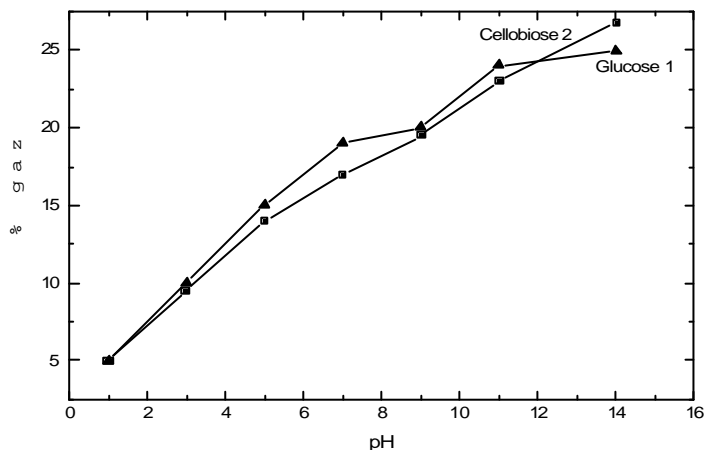


Fig. 3 : Effet du pH sur la formation des produits gazeux

Les courbes représentées sur la figure 4 pour le Glucose **1** et sur la figure 5 pour le Cellobiose **2** expriment le taux de conversion des substrats **1** et **2** en fonction de la température.

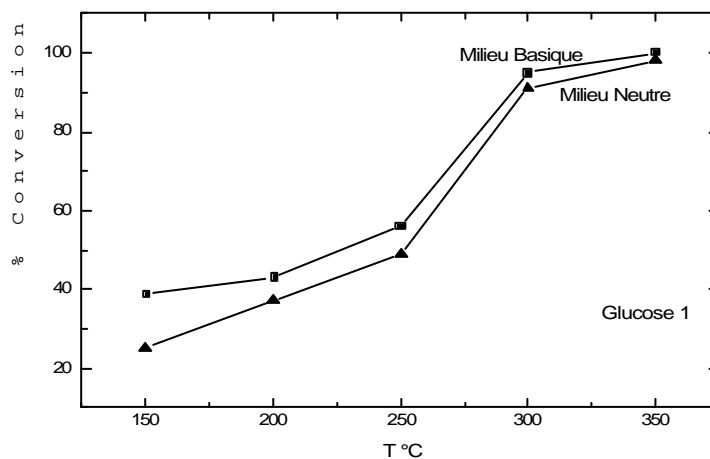


Fig. 4 : Effet de la température sur la conversion du Glucose **1**

L'étude de ces résultats expérimentaux permet de constater que le taux maximum de conversion (100 %) est obtenu en milieu basique à 350 °C , en milieu neutre la conversion est de l'ordre de 98 % pour le Glucose **1** et 97 % pour le Cellobios**2**.

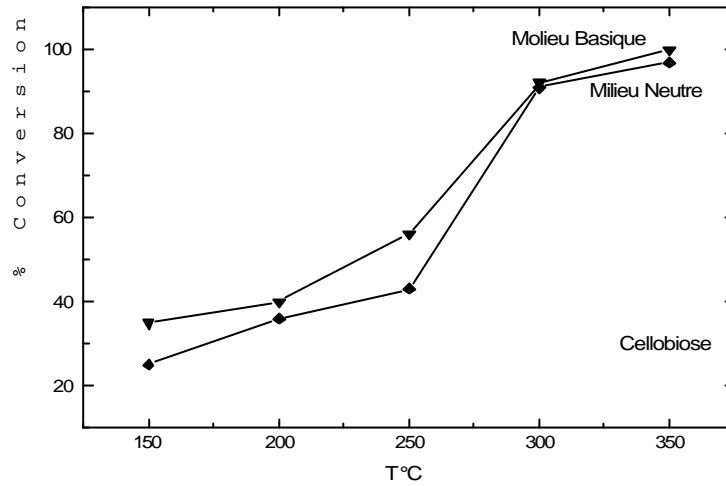


Fig. 5: Effet de la température sur la conversion du Cellobiose **2**

L'effet du solvant est nettement observé ainsi l'utilisation de l'eau dans le procédé n'intervient pas uniquement pour la solvation des substrats mais à un rôle primordiale dans le déroulement de la thermohydrolyse, ainsi la présence de l'eau catalyse le phénomène d'hydrolyse des glycosides constituant la partie cellulosique de la biomasse.

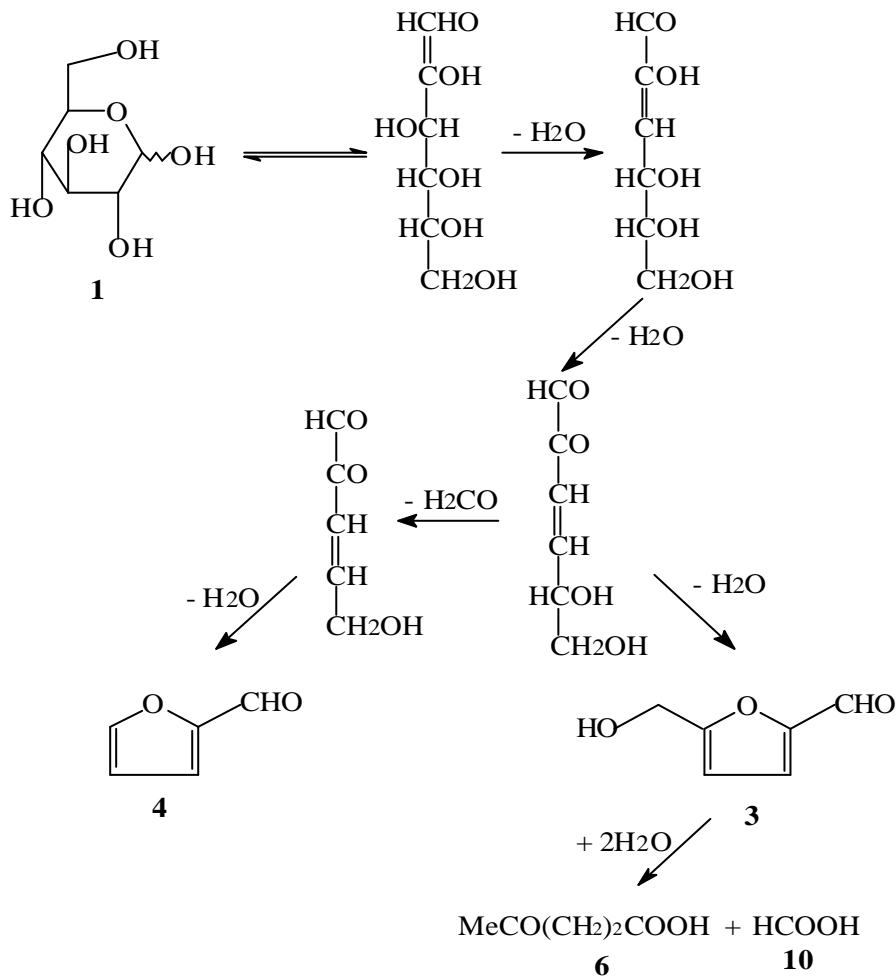


Fig. 6 : Mécanisme de la déshydratation du Glucose **1** lors de l'hydrothermolyse

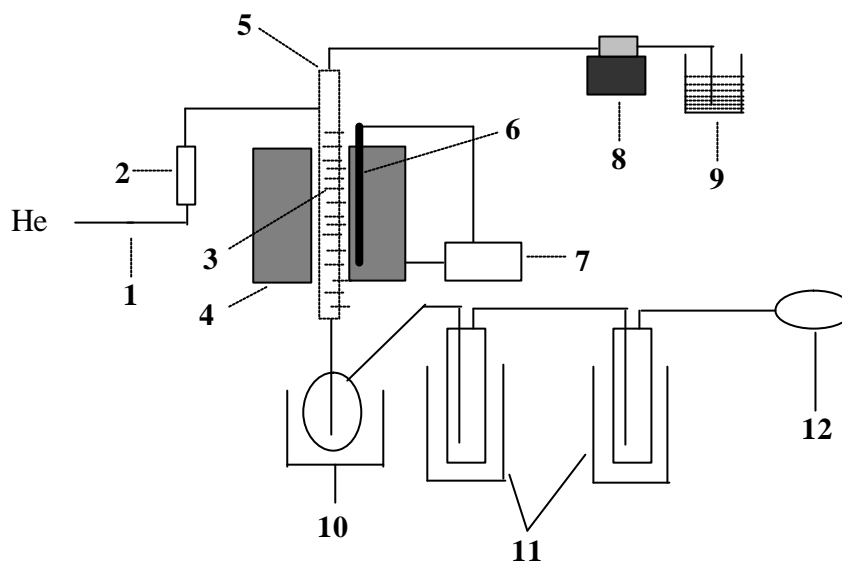
Nous proposons dans la figure 6 le mécanisme de la réaction d'hydrolyse du Glucose **1**, nous remarquons l'intervention de l'eau dans la formation des produits d'hydrothermolyse: 5 - (hydroxyméthyl) - 2 - Furfural **3**, 2 - Furaldehyde **4**, les acides Laevulinique **6** et Formique **10** [7].

3. PARTIE EXPERIMENTALE

3.1. Appareillage

Le montage expérimentale (Fig. 7) réalisé au laboratoire [9, 10] est constitué par un réacteur en tube d'innox placé horizontalement et rempli de morceaux de quartz. Le débit de l'Hélium est réglé à l'aide d'une vanne micrométrique en même temps que la montée de la température. Un régulateur P.I.D permet la fixation de la température désirée. Le mélange réactionnel est introduit dans le réacteur à l'aide d'une pompe péristaltique avec un débit fixe.

Les produits de l'hydrothermolyse sont ensuite récupérés dans un ballon refroidi à - 50°C par un mélange d'Acétone et d'Air liquide et dans deux pièges refroidis à - 80 °C avec de l'air liquide, un ballon de baudruche est placé en fin du circuit pour la récupération des produits gazeux.



- | | |
|--|-----------------------|
| 1 Vanne micrométrique | 2 Débitmètre Brooks |
| 3 Réacteur Tubulaire | 4 Four |
| 5 Système d'Injection | 6 Thermocouple |
| 7 Système P.I.D | 8 Pompe péristaltique |
| 9 Charge (substrat) | |
| 10 Ballon de réception refroidi à - 50°C | |
| 11 Pièges refroidis à - 80°C | |
| 12 Ballon (récupération des produits gazeux) | |

Fig. 7 : Schéma du montage expérimentale pour l'hydrothermolyse des glycosides **1** et **2**

3.2. Analyses

Les produits récupérés sont quantitativement analysés par chromatographie HPLC (Waters Porasil 30 cm x 4,6 mm, Silice 10³ m, éluant Hexane / Acétate d'éthyle (EtOAc) (85 / 15) à 0,5 ml / mn) couplée à un Réfractomètre différentiel type Bishoff R.I 8110.

La Chromatographie en phase gazeuse (GC) est réalisée à l'aide d'un appareil Girdel 300 équipé d'un détecteur FID muni d'une colonne OV 225 (50% Cyanopropylphényle / 50% Diméthyl polysiloxane) de 30 mètres de longueur et 0.32 mm de diamètre.

Les analyses par couplage Chromatographie gaz - spectrométrie de masse (CG - MS) sont réalisées avec un appareil type Nermag R 10 (EI 70 eV) équipé d'un chromatographe Delsi 700 et d'une colonne capillaire CP - WAX 52 (50 m x 0.25 mm).

L'analyse des produits gazeux est effectuée sur des colonnes Propak Q , N ou tamis moléculaire [10]. Une extraction par le Chloroforme et EtOAc du mélange aqueux est parfois nécessaire, nous a permet

d'obtenir des fraction de produits que nous avons analysé par RMN ^1H et ^{13}C (Bruker AM 200 à 200 MHz pour ^1H et 50,32 MHz pour ^{13}C) et spectrophotométrie IR (Nicolet 20 SX).

4. CONCLUSION

Les expériences de traitement hydrothermique sur Glucose **1** et Cellobiose **2**, deux glycosides constituant de la partie cellulosique de la Biomasse effectuées dans un réacteur tube rempli de fragments de quartz dans différentes conditions de pH, de solvant et de température nous ont permis de tirer les remarques suivantes:

- pH basique favorise la formation des produits de dégradation de faible masse moléculaire et les gaz (CO , CO_2 , H_2 et CH_4).
- L'eau (H_2O) utilisée comme solvant est important pour le procédé de traitement à un double rôle: solvatation et catalyseur.
- Une température de $350\text{ }^\circ\text{C}$ est très favorable pour un rendement meilleur de traitement

REFERENCES

- [1] Blazej A. and Kosik M., «*Phytomass. A raw Materials for Chemistry and Biotechnology*», Ellis Horwood, Chichester (1993).
- [2] Sofer S. and Zaborsky O.R., «*Biomass Conversion Processes for Energy and Fuels*», Plenum Press, New York (1981).
- [3] Sjoström E., «*Wood Chemistry. Fundamentals and Applications*», Academic Press, New York (1981).
- [4] Luijks G.C.A., «*Hydrothermal conversion of carbohydrates and related compounds*», PhD dissertation, , Delft University, Chemistry Department, The Netherlands (1994).
- [5] Cheriti A. et Kessat A., «*Un siècle de synthèse glycoside*», Bull. Un. Physiciens., 90 (1996), pp. 107- 110.
- [6] Cheriti A., Draoui B., Slimani A. and Babadjamian A., «*pH effect on Hydrothermolysis of the Carbohydrate fraction of the Biomass*», Rev. Energ. Renouvelables. N° spécial (1999), pp. 117 –120.
- [7] Cheriti A . Draoui B. and Roukbi O., «*Alkaline conditions effect on hydrothermal conversion of agricultural wastes*», Third International Symposium ECGP'3, Fez, Maroc, (2000).
- [8] A. Cheriti A. and Draoui B. «*Conversion of agricultural waste : Hydrothermal simulation*»; *J. Techno.*, Ouargla , PE-11, (1999)
- [9] J. Afxantidis J. «*Synthèse de l'indole par crackage thermique*», Thèse Doctorat, Université Aix - Marseille 3, ENSSPICAM, France (1993).
- [10] Bouchry N., «*Hydrogenation de la b-ionone en phase liquide catalysée par le Pd supporté*» Thèse Doctorat, Faculté des Sciences El Jadida, Département de chimie, Maroc, (1995).