HAL open science

Hydrolyse sous pression de la biomasse ligno-cellulosique

D. A. Mango, Yannick Soudais, Florent Lemont

To cite this version:

D. A. Mango, Yannick Soudais, Florent Lemont. Hydrolyse sous pression de la biomasse ligno-cellulosique. Sud sciences et Technologies, 2010, 18, p.29-39. hal-01846919

HAL Id: hal-01846919

https://hal.science/hal-01846919v1

Submitted on 4 Nov 2019

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Hydrolyse sous pression de la biomasse ligno-cellulosique

Hydrolysis under pressure of the components of the biomass

Mango D.A.[1]; Soudais Y.[2] ; Lemont F.[3]

[1] Universitatea « Babes- Bolyai », Facultatea de Chimie si Inginerie Chimica, Cluj – Napoca, Romania.

[2] Centre Rapsodee, Ecole des Mines d'Albi, ALBI, France. yannick.soudais@mines-albi.fr

[3] Commissariat à l'énergie atomique, Site de Marcoule, France
Tél. : (+33) 5 63 49 30 81
Fax : (+33) 5 63 49 32 43

Résumé

Dans les «procédés courants» de production de gaz combustible à partir de la biomasse, le séchage de cette dernière est une étape coûteuse en énergie. Un nouveau procédé en cours d'étude permettrait de s'en affranchir. Dans ce cadre, nous étudierons l'hydrolyse acide et sous pression des constituants de la biomasse.
Dans une première étape, nous rechercherons à établir un protocole d'hydrolyse de la biomasse. Des essais à l'acide sulfurique et oxalique et sous une légère pression (jusqu'à 3 ou 4 bars) ont mis en avant une amélioration des rendements. Néanmoins ceux-ci ne permettaient pas encore d'envisager une étape de développement industriel du procédé. Dans une seconde étape nous étudierons l'influence de la mise en pression au moyen d'un autoclave. Les produits de l'hydrolyse seront caractérisés par chromatographie ionique.

Mots clés : hydrolyse, biomasse ligno-cellulosique, chromatographie ionique, acide oxalique.

Abstract

The "current processes" of production of fuel gas starting from the biomass, the drying of the latter is an expensive stage in energy. A new process under study would make it possible to be freed some. Within this framework, we will study the acid hydrolysis and under pressure of the components of the biomass. In a first stage, we will seek to draw up a protocol of hydrolysis of the biomass. Tests with the sulphuric and oxalic acid and under a light pressure (until 3 or 4 bars) proposed an improvement of the outputs. Nevertheless the outputs obtained did not make it possible yet to consider a stage of industrial development of the process. In one second stage we will study the influence of the pressurization by means of an autoclave. The products of the hydrolysis will be characterized by ionic chromatography.

***Keywords**: hydrolysis components of biomass, ionic chromatography, oxalic acid.*

1.Introduction

Dans les «procédés courants» de production de gaz combustible à partir de la biomasse, le séchage de cette dernière est une étape coûteuse en énergie. Un nouveau procédé en cours d'étude permettrait de s'en affranchir. Les biopolymères et polymères naturels utilisés seront mis en solution et dégradés pour produire un gaz combustible. Dans ce cadre, nous étudierons l'hydrolyse acide et sous pression des constituants de la biomasse, ainsi que la caractérisation des produits obtenus.

Les études antérieures réalisées au sein du laboratoire ont prouvées que l'hydrolyse de la cellulose et de l'hémicellulose produisait des sucres. Quant à l'hydrolyse de la lignine, elle produit principalement des esters. Néanmoins, les rendements obtenus (ρ = [1-(masse du gâteau / masse de biomasse introduite)] x100) étaient nettement inférieurs à ce que prévoyait la littérature. Pour les augmenter, la biomasse a été mise sous une légère pression (jusqu'à 3 ou 4 bars). Des essais à l'acide sulfurique et oxalique ont mis en avant une amélioration des rendements. L'utilisation de la pression se présentait comme encourageante, mais les rendements obtenus ne permettaient pas encore d'envisager une étape de développement industriel du procédé. Il a donc été décidé d'augmenter plus fortement la pression au moyen d'un autoclave permettant d'atteindre des pressions de 200 bars, une température maximale d'utilisation de 250°C. On utilisera la chromatographie ionique pour caractériser les produits de la réaction. Dans un premier temps, nous présenterons l'hydrolyse de la biomasse et son rôle dans le domaine de production de l'énergie. Nous verrons ensuite le matériel utilisé, ainsi que les méthodes et le protocole de travail. Enfin, seront expliqués et discutés les résultats obtenus.

L'objectif de l'étude est double : trouver une alternative moins coûteuse en substitution aux procédés nécessitant une étape de séchage et moins polluante en substituant aux acides minéraux un acide organique, vérifier si ce procédé peut être utilisé pour le traitement des déchets ligno-cellulosiques.

2. Contexte et justification

2.1 La biomasse et l'hydrolyse de la biomasse comme sources d'énergie

Le terme «biomasse» désigne au sens large l'ensemble de la matière vivante. Toutefois la biomasse est la fraction biodégradable : des produits, déchets et résidus provenant de l'agriculture, y compris les substances végétales et animales, des produits, déchets et résidus provenant de la sylviculture et des industries connexes, des déchets et résidus végétaux de l'industrie.

Dans le domaine de l'énergie, le terme de biomasse regroupe l'ensemble des matières organiques pouvant devenir des sources d'énergie. Ces matières organiques qui proviennent des plantes sont une forme de stockage de l'énergie solaire. Elles peuvent être utilisées soit directement (bois énergie) soit après une méthanisation de la matière organique (biogaz) ou de nouvelles transformations chimiques (biocarburant). Elles peuvent aussi être utilisées pour le compostage.

Certains distinguent la «biomasse sèche» constituée de divers déchets de bois et des résidus agricoles (déchets ligneux) également appelée «bois-énergie», et la «biomasse humide» constituée des déchets d'origine agricole, agroalimentaire ou urbaine et pouvant être transformée en énergie ou en engrais/amendement. Dans le cadre de cette étude, l'intérêt s'appuie sur la «biomasse sèche», appelée également biomasse «ligno-cellulosique».

2.2 Composition élémentaire de la biomasse

La biomasse est un composé organique essentiellement constitué de carbone (C), d'hydrogène (H), d'oxygène (O), d'azote (N) et de matières minérales. Les proportions de carbone, d'hydrogène et d'oxygène varient d'un type de biomasse à l'autre, mais restent relativement semblables : environ 50% de C, 40% de O et 6% de H. Le pourcentage des matières minérales dans la biomasse peut varier dans de grandes proportions. Généralement les bois (regroupés en familles de résineux et feuillus) contiennent peu de matière minérale. Dans cette étude nous avons utilisé comme biomasse ligno-cellulosique un bois résineux, le pin. Généralement la composition moyenne massique des résineux est :

50,8 %C, 6,1% H, 42,7% O, 0,4%N et 2,3% de matières minérales. La biomasse ligno-cellulosique contient en général de la cellulose, de l'hémicellulose et de la lignine, dont la proportion représente en moyenne 95% du matériau et de la matière minérale et des extractibles. Les proportions de cellulose, hémicellulose et lignine varie considérablement d'une biomasse à l'autre. Dans le tableau 1, les différentes proportions (% masse) présents dans les bois feuillus et résineux sont présentées.

Tableau 1 : Répartition moyenne des composés dans différents types de bois

Composé	Résineux	Feuillus
Cellulose %	42 +/-2	45 +/-2
Hémicellulose%	27 +/-2	30 +/-5
Lignine %	28 +/-3	20 +/-4
Extractibles %	3 +/-2	5 +/-4

La cellulose constitue la structure de base des cellules végétales. Cette substance naturelle est la plus importante produite par tous les organismes végétaux (environ 40% du carbone se retrouve dans la cellulose). Le bois, le papier et le coton contiennent de la cellulose. Dans son état naturel, la cellulose est fibrillaire et partiellement cristalline. Elle est faite de la répétition du monomère glucose avec la formule $(C_6H_{10}O_5)n$ (avec n compris entre 200 et 3000) (figure 2)

L'hémicellulose est le deuxième composant de la paroi chez les végétaux. Elle se dépose comme un ciment entre les microfibrilles cellulosiques qui forment le squelette de la paroi cellulaire. Elles protègent le réseau cristallin de la cellulose. On regroupe sous le nom d'hémicelluloses tous les polysaccharides autres que la cellulose et les substances pectiques présentes dans la paroi cellulaires. Ce sont des molécules constituées par des polyosides à courtes chaînes ramifiées faites de monomères glucidiques avec un degré de polymérisation (dans leur état naturel) compris entre 200 et 300. Parmi les hémicelluloses les plus communes, on trouve les familles des xylanes, des mannanes et des galactanes. Un exemple d'une structure possible d'hémicellulose est présenté dans la figure 3.

La lignine est un groupe de composés chimiques appartenant aux composés phénoliques. De façon générale, sa structure naturelle dépend du type de biomasse ou elle se trouve (origine, age,...). Parce qu'il est impossible d'isoler la lignine native du bois sans la dégrader, sa structure chimique ainsi que sa masse moléculaire restent encore inconnues. Nous ne pouvons trouver que des masses moléculaires approximatives dont les valeurs moyennes sont de 5000 à 10 000 g/mol pour les bois durs (généralement des feuillus), et de l'ordre de 20 000 g/mol pour les bois tendres (généralement des résineux). La lignine est peu sensible à la dégradation biologique et contribue à la protection naturelle des végétaux contre certaines attaques parasitaires.

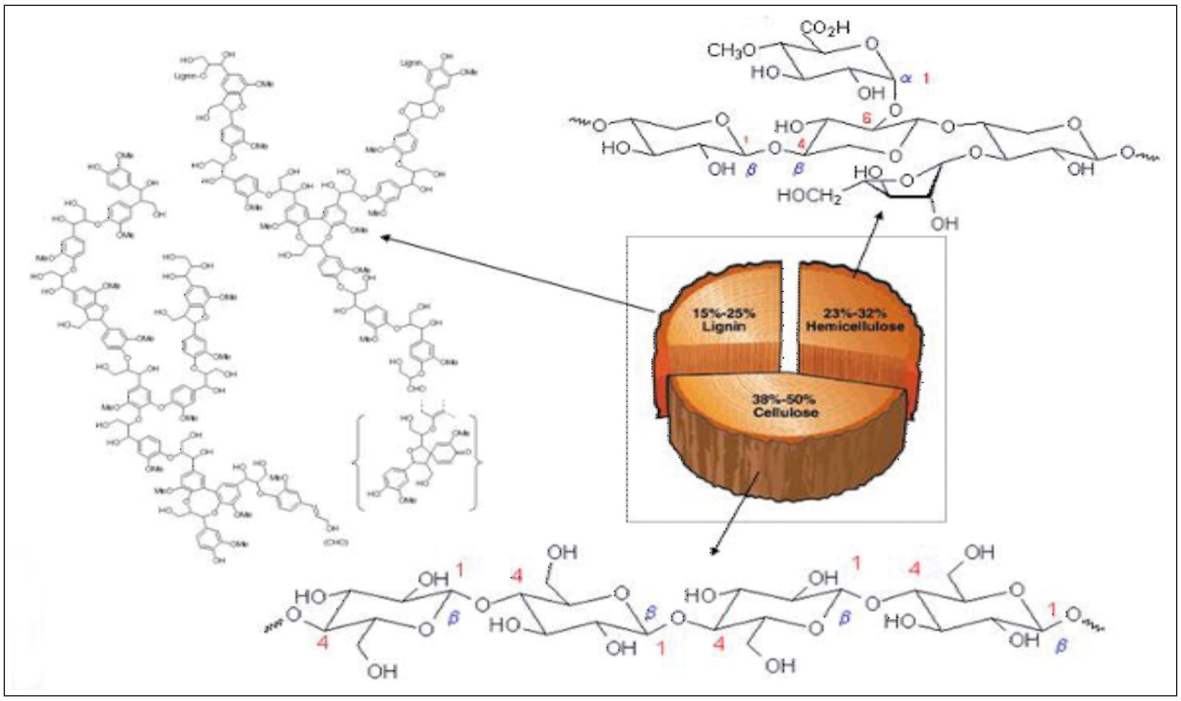


Figure 1 : Composés du bois et de ses constituants

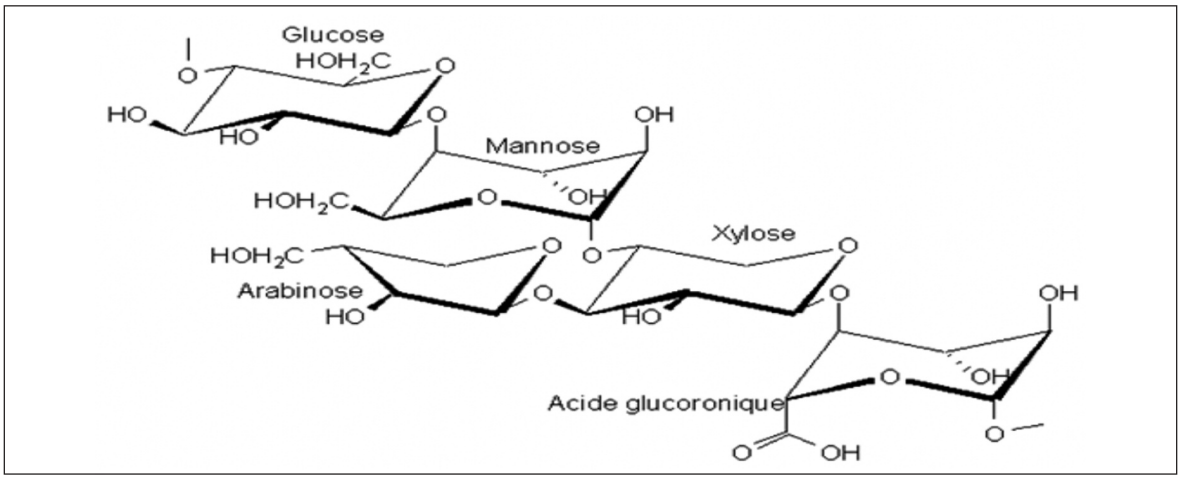


Figure 2 : Structure possible d'hémicellulose

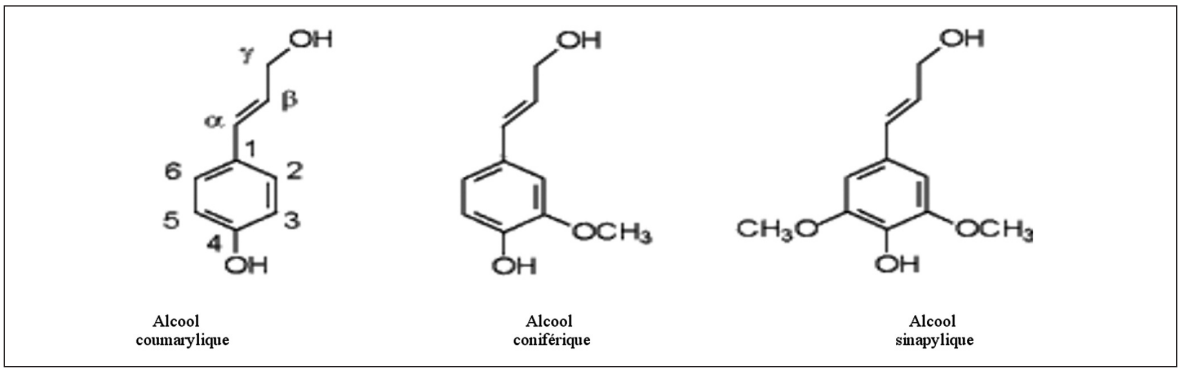


Figure 3 : Motifs élémentaires de la lignine

2.3 Valorisation de la biomasse

En se référant à la littérature et plus particulièrement d'après les études faites par l'Ademe (2004, 2001), Deglise et Lédé (1980), Van De Steen et Gérard (2003) [1,2,3,4], la pollution sans cesse croissante et la crise du pétrole obligent les pays à diversifier leur moyen de production d'énergie, et, en particulier, à penser aux énergies renouvelables. L'une des menaces les plus préoccupantes à l'heure actuelle est le changement climatique causé par les émissions croissantes de gaz à effet de serre. En extrapolant la tendance actuelle, les émissions mondiales de CO_2, qui représentent 75% des émissions de gaz à effet de serre, augmenteront de 55% d'ici 2030, ce qui pourrait provoquer un réchauffement globale de 1,1 à 6,4°C. Actuellement, la biomasse assure environ 12% des besoins en énergie primaire de la planète et 4% de ceux de l'Union Européenne. Concernant les bioénergies, il existe différentes sources d'énergie issues de la biomasse : les biocarburants, les biocombustibles, dont le bois ou la paille, le biogaz, après méthanisation des déchets organiques. Selon la voie de valorisation énergétique envisagée, plusieurs vecteurs d'énergie peuvent être considérés : les gaz de gazéification valorisés en cogénération (production d'électricité et de chaleur), ou bien brûlés pour entretenir des réactions endothermiques comme la pyrolyse, le gaz de synthèse ($CO+ H_2$) particulièrement attractif pour la formation d'hydrocarbures par Fisher Tropsch ou pour l'obtention d'hydrogène pur, le char produit lors du traitement thermique de la biomasse est utilisé en substitution dans les chaudières ou pour la production de carbone activé ou de nanotubes de carbone. Il peut aussi être gazéifié pour obtenir le gaz de synthèse.

Le biogaz issu de la fermentation de matières organiques, est constitué essentiellement de méthane, puissant gaz à effet de serre. Il est une ressource énergétique, via sa combustion pour produire de la vapeur et de l'électricité ou par utilisation directe dans des moteurs à gaz pauvres. Le compostage est un procédé biologique simple et naturel par lequel la matière organique se décompose sous l'action des micro-organismes. Il permet d'obtenir un amendement organique riche en composés fertilisants. Néanmoins celui-ci libère de grandes quantités de méthane dont le pouvoir réchauffant est 21 fois plus élevé que celui du CO_2.

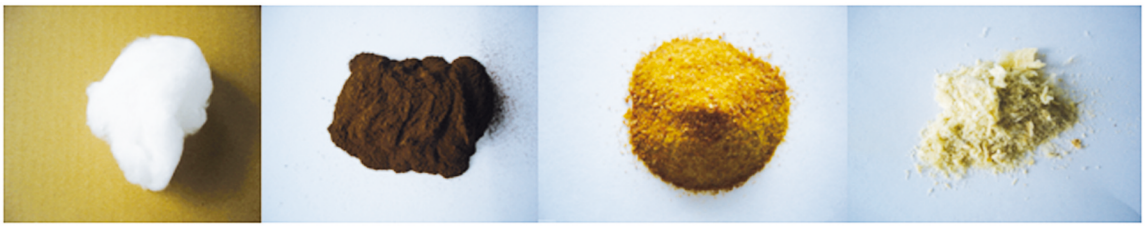
L'hydrolyse du bois, qui consiste à convertir les polysaccharides du bois en oses ou en sucres simples par réaction chimique avec de l'eau en présence de catalyseurs acides, est connue depuis plus de 150 ans. Elle était pratiquée à l'échelle industrielle aux Etats-Unis pendant la Première Guerre mondiale, en Allemagne pendant la Seconde Guerre mondiale, en Russie dans les années 80. D'après Goldstein (1981) [5], le principal composé obtenu était le glucose qui était ensuite transformé en alcool éthylique. Enfin, d'après Harris 1975) [7], on utilisait de l'acide H_2SO_4, en différentes concentrations.

3. Matériels et méthodes

3.1 Les réactifs

La biomasse utilisée pour l'hydrolyse sous pression est présentée dans la figure 4 ci-dessous.

L'acide oxalique déshydraté est de grande pureté (99,999%). Toutes les solutions sont préparées avec de l'eau distillée. Les concentrations (acide oxalique, acide sulfurique) utilisées sont à 10%.



a : cellulose b : lignine c : hémicellulose d : bois

Figure 4 : Biomasse utilisée

3.2 Le matériel

La mise au point du protocole, étape I, est réalisée avec l'Autoclave sanoclav Avantec®.(Le fond de la cuve est rempli environ 4L d'eau. Une résistance électrique chauffe l'eau jusqu'à la valeur réglée. La prise de température est faite grâce à un thermocouple situé dans le fond de la cuve). L'étude de l'influence de la pression, étape II, est réalisé avec un autoclave de type 1991 1000 fabriqué par Top Industries (volume intérieur 0,343 ml; pression d'utilisation 200 bar ; température d'utilisation de 10°C à 250° C). Enfin, les analyses sont réalisées avec le chromatographe ionique Dionex®

3.3 Le protocole

Le meilleur rendement obtenu lors de premiers essais à pression atmosphérique était de 30% avec l'acide sulfurique, ce qui était nettement inférieur à ce que prévoyait la littérature (Golstein) [6]. Aussi avons nous cherché à optimiser les conditions d'hydrolyse. Pour ce faire nous avons procédé en deux étapes :

- Etape I : Après modifications des conditions d'hydrolyse (pression 3 à 4 bars, variation du temps de réaction, choix de divers acides organiques), nous avons retenus le protocole suivant :

10g d'échantillon, 200g d'eau, 10g d'acide oxalique ou 11g d'acide sulfurique à 95%, le tout dans une bonbonne en verre introduire dans l'autoclave sanodav Avantec® , température 140°C pendant 3x12h, avec un prélèvement à intervalle régulier. Au bout de 36 heures l'hydrolyse est terminée. Après deux hydrolyses dans ces conditions, nous sommes passés à deux fois 16 heures. Filtrer la solution finale, sécher à l'étuve le « gâteau » à 105,0°C, calculer le rendement massique. Analyser le filtrat. 8 hydrolyses ont étaient effectuées, répétées deux fois.

- Etape II : l'évolution satisfaisante des résultats enregistrés par l'utilisation de l'acide oxalique nous a incité à ne conserver que cette acide et à approfondir la recherche des conditions optimisées d'hydrolyse de la biomasse à partir de ce dernier.

4. Résultats et discussions

4.1 Etape I : Résultats de l'hydrolyse

Le rendement ρ de l'hydrolyse est défini par la relation suivante :

ρ =[1-(masse du gâteau/masse de biomasse introduite)] x100

L'analyse du filtrat est réalisée par chromatographie ionique.

Le tableau 2 présente les rendements d'hydrolyse de la cellulose, l'hémicellulose et de la lignine en fonction de l'acide utilisé. La figure 6 correspond au chromatogramme du filtrat en présence d'acide oxalique.

Tableau 2 : Rendement de l'hydrolyse en fonction de l'acide

	_ (Acide oxalique)	_ (acide sulfurique)
Coton (cellulose)	23 %	81 %
Hemicellulose	79 %	59 %
Lignine	15 %	10 %

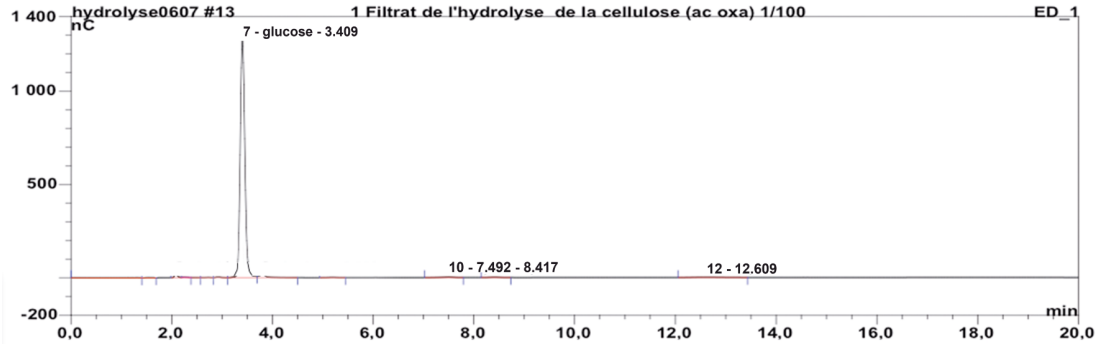


Figure 5 : Analyse du filtrat par chromatographe ionique Dionex®. Hydrolyse du coton / acide oxalique

Il ressort de ces résultats que :
- une augmentation de la pression se traduit par une augmentation sensible des rendements d'hydrolyse
- l'acide oxalique est le meilleur acide organique en substitution de l'acide sulfurique
- un temps de réaction de 16h est suffisant pour l'obtention de rendement acceptable. Au delà, le gain en hydrolyse ne justifie pas la perte de temps
- le glucose représente plus de 95% des produits de l'hydrolyse acide de la biomasse

4.2 Etape II : Etude de l'influence des conditions de fonctionnement sur l'hydrolyse de la biomasse en présence d'un acide organique : l'acide oxalique

Les bons résultats constatés par l'utilisation de l'acide oxalique dans l'évolution du rendement de l'hydrolyse dans l'étape I, nous ont amené à retenir ce dernier comme acide organique pour étudier l'influence des conditions de fonctionnement (temps, pression, atmosphère) sur le rendement de l'hydrolyse. L'étude est réalisée à l'aide de l'autoclave de type 1991 1000 fabriqué par Top Industries. La masse initiale de la biomasse utilisée pour l'ensemble des expériences est de 3,3 g.

4.2.1 Influence du temps de réaction

Nous constatons figure 7 qu'entre une réaction de 48h et une de 16h, la différence de rendement est de seulement 3,3%. Nous avons donc utilisé un temps de réaction de 16h pour l'ensemble des manipulations.

4.2.2 Influence de la pression

En comparant les résultats entre l'étape I et II (Figure 8), on constate que la pression augmente le rendement de la cellulose
- Pour l'hémicellulose, on note que le rendement de l'hydrolyse décroît avec l'augmentation de la pression. (Figure 9)
- La pression améliore le rendement de l'hydrolyse de la lignine jusqu'à 33% (Figure 10). Ce rendement relativement faible peut s'expliquer par le fait que la lignine est plus difficilement dégradable.
- La pression améliore sensiblement le rendement de l'hydrolyse du bois (Figure 11). Ce procédé pourrait être utilisé pour le traitement des déchets de biomasse.

4.2.3 Influence de l'atmosphère utilisée dans le réacteur

Enfin, nous avons vérifié l'influence d'une atmosphère inerte dans le réacteur sur le rendement en hydrolyse.

Les résultats sont présentés dans la figure 12 ci-dessous. Il apparaît nettement que le rendement d'hydrolyse en cellulose est favorisé par une atmosphère inerte. Cela s'interprète par une dégradation partielle des produits de la réaction lors de l'hydrolyse sous air, ce que confirment les résultats d'analyse par chromatographie ionique.

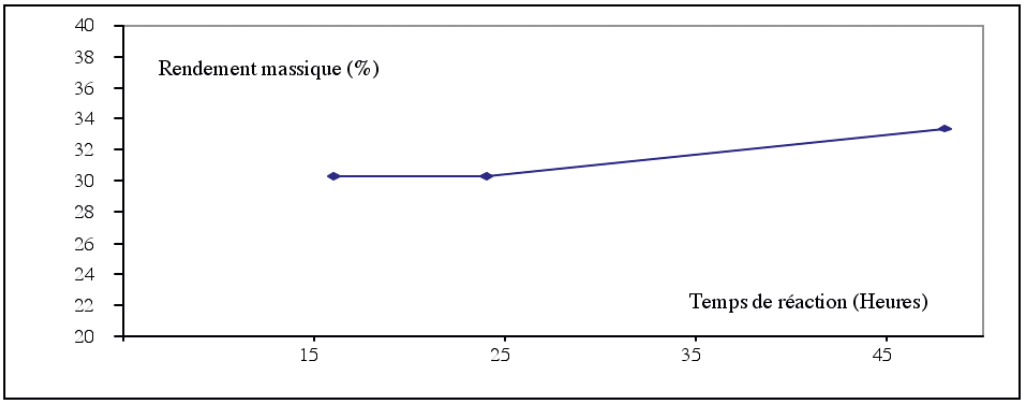


Figure 6 : Influence du temps de réaction sur le rendement d'hydrolyse.

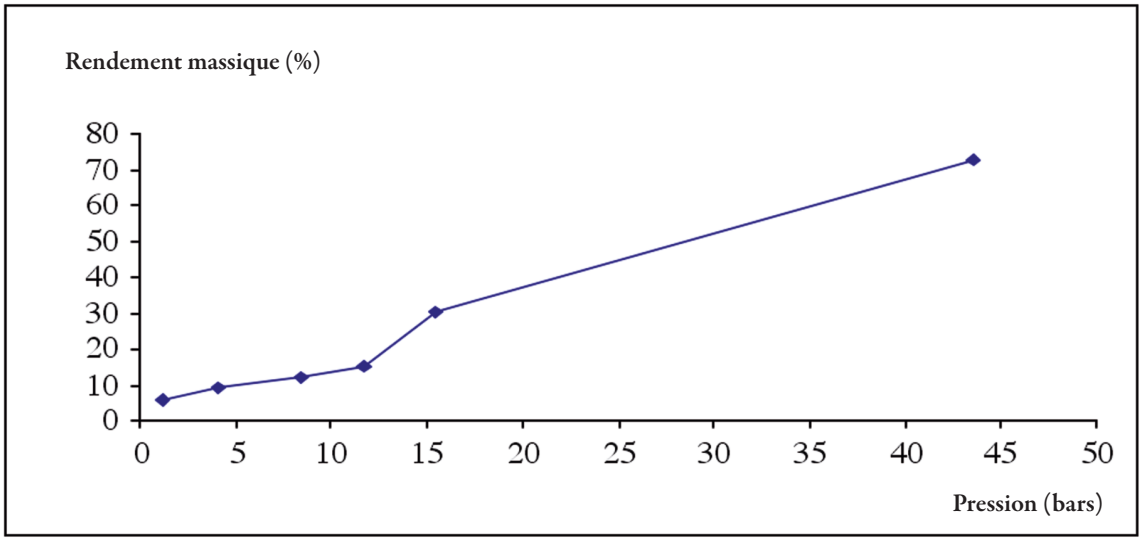


Figure 7 : Influence de la pression sur l'hydrolyse de la cellulose

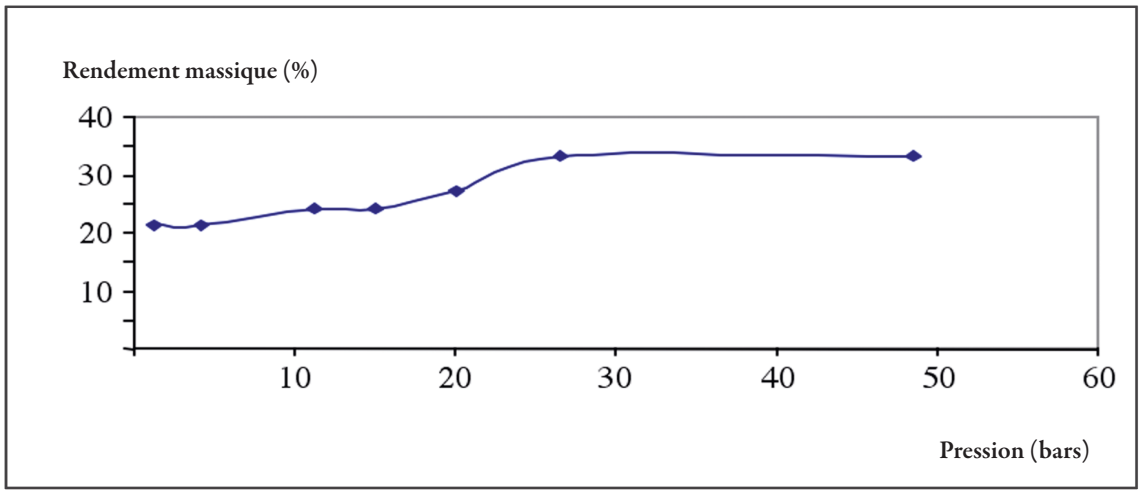


Figure 8 : Influence de la pression sur l'hydrolyse de l'hémicellulose

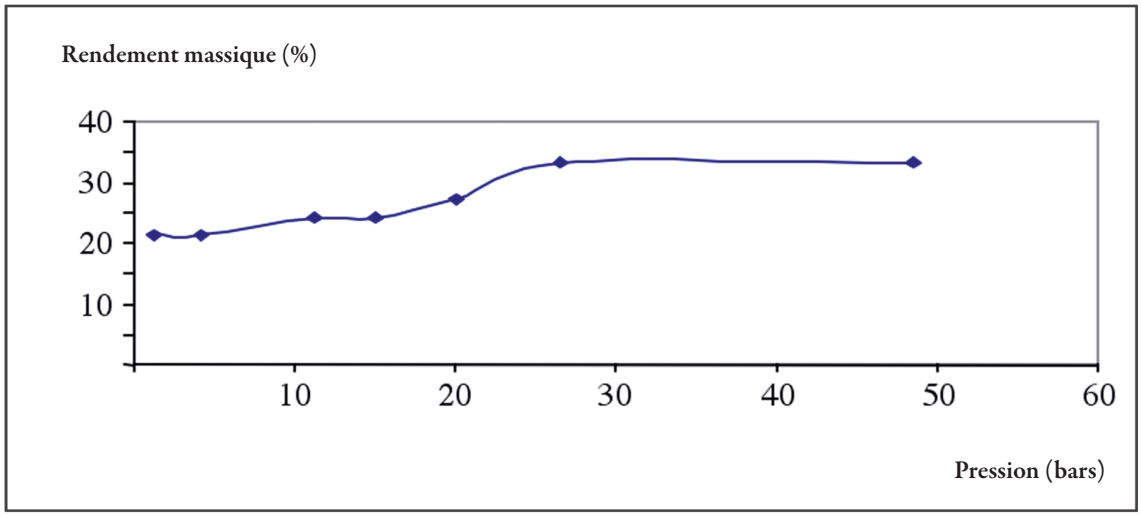


Figure 9 : Influence de la pression sur l'hydrolyse de la lignine

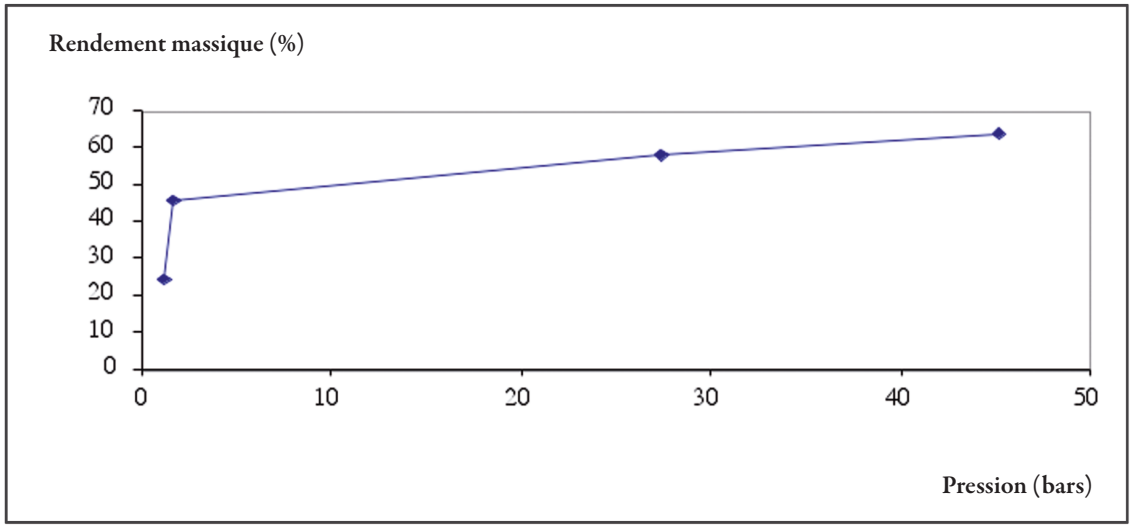


Figure 10 : Influence de la pression sur l'hydrolyse du bois

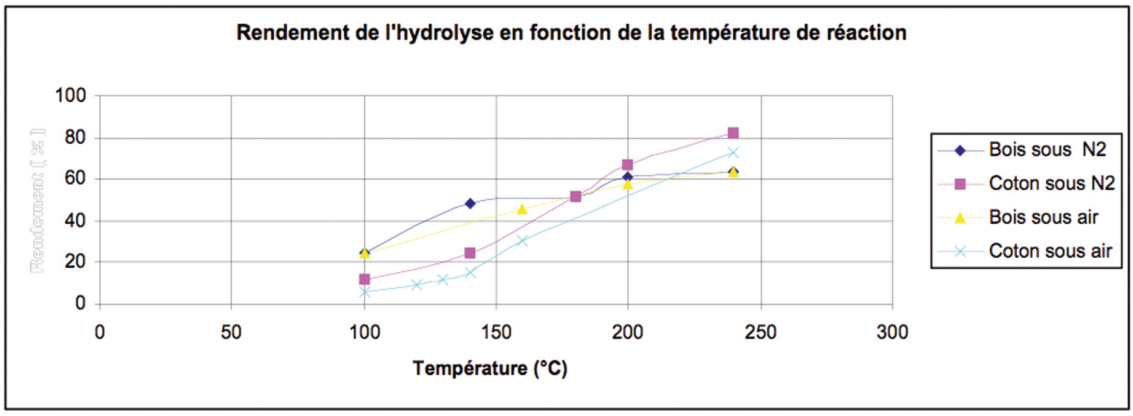


Figure 11 : Hydrolyse de la biomasse sous atmosphère d'air et d'azote

4.2.4 Analyse par chromatographie ionique des produits de l'hydrolyse sous air

On constate que l'hydrolyse de cellulose avec de l'acide oxalique permet d'obtenir des sucres : du glucose (la proportion la plus élevée), du lactose (en proportion un peu plus faible) et du fructose et cellobiose en quantité infime. La température influence la quantité de glucose formé. Le graphique 25 montre qu'une température de 140 °C permet la formation de la plus grande quantité de glucose. Avec l'augmentation de la température, le glucose commence à se désagréger en de petites fractions.

4.2.5 Analyse élémentaire

Nous avons réalisé l'analyse élémentaire des résidus solides issus de l'hydrolyse acide à 100 et 240 °C. L'analyse de chaque échantillon a été faite trois fois. A titre d'exemple les résultats pour le bois sont présentés dans le tableau 2.

Tableau 3 : Analyse des résidus solides du bois

Composant	Moyenne (%)	Déviation standard	Déviation standard relative
Azote	0.5942234	0.125492	21.118660
Carbonne	68.13544	0.772317	1.133503
Hydrogène	5.274021	0.105686	2.003897
Soufre	0	0.0000	0.0000

On peut constater que la concentration de carbone dans les résidus solides du bois est de 68%. Ce résidu pourra donc être utilisé comme combustible.

5. Conclusion

L'objectif de cette étude était de trouver des méthodes de traitement de la biomasse alternatives à celles déjà utilisées à l'échelle industrielle (pyrolyse et / ou gazéification). Pour cela, a été réalisé l'hydrolyse sous la pression de la biomasse lignocellulosique. Plusieurs expériences ont été menées à l'aide d'un autoclave. Les hydrolyses ont été réalisées à des températures allant de 100 jusqu'à 240 °C, par pallier de 20°C. Les matières premières utilisées étaient la cellulose, l'hémicellulose, la lignine et le bois de pin.

Dans un premier temps, des conditions optimales pour avoir un temps de réaction le plus court et un rendement massique le plus élevé possible ont été déterminées. Ceci, afin de vérifier si le processus pouvait être utilisé pour le traitement des déchets de bois. Pour la cellulose, les rendements obtenus sont sensiblement meilleur que ceux obtenus à pression atmosphérique. En ce qui concerne le rendement obtenu pour le bois, il est de 64%. Les résidus solides ont été examinés. Ils contiennent 78% de carbone, et pourront être réutilisés pour la combustion. Le taux de transformation du bois pendant l'hydrolyse est très élevé. Après analyse par chromatographie liquide, les conditions optimales de formation de glucose à partir de l'hydrolyse acide de la cellulose avec de l'acide oxalique ont été établies. Enfin, il a été mis en évidence qu'une atmosphère inerte favorise les rendements d'hydrolyse notamment dans le cas du coton ■

Bibliographie

[1]ADEME et Procedis 2004 Faisabilité de traitement d'un déchet par Pyrolyse ou Gazéification. Pyrolyse – Gazéification de déchets solides.

[2]ADEME 2001 Pyrolyse et gazéification de la biomasse pour la production d'éléctricité. Procédé et acteurs p 37

[3]Deglise, X. & Lédé, J. 1980 Valorisation Energétique de la Biomasse par Voie Thermique, ENTROPIE (PARIS), Vol. 94, p 24-37.

[4]Van de Steene, L. & Girard, P. 2003 Le point sur la gazéification de la biomasse. Bois Energie.

[5]Goldstein, I.S. 1975 Perspective on production of phenols and phenolic acids from lignin and bark. Applied Polymer Symposium, Vol. 28, p. 259-267.

[6] Goldstein, I.S. 1981 Organic chemicals from biomass. Chemicals from cellulose. CRC Press 101-110.

[7] Harris, J.F. 1975 Acid hydrolysis and dehydration reactions for utilizing plant carbohydrates . Applied polymer symposium, no 28, p 131-1444.