

EFFET DES CONDITIONS CHIMIQUES SUR LA THERMOHYDROLYSE DE LA BIOMASSE LIGNOCELLULOSIQUE

A. CHERITI¹, B. DRAOUI²

1. Laboratoire de Phytochimie & Synthèse Organique
Fax (213)(0) 49 81 52 44, karimcheriti@yahoo.com
2. Laboratoire d'Energétique et Thermique des Serres en Région Saharienne
Centre Universitaire de Béchar, 08000 Béchar, Algérie

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 alcaline conditions the formation of Carbon dioxide (CO₂) and Carbon monoxide (CO) was increased

Mots clés: Biomasse, Déchet d'agriculture, Carbohydate, thermohydrolyse, Environement.

1. INTRODUCTION

La plus grande partie de notre énergie est obtenus à partir de ressources fossiles épuisable (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.

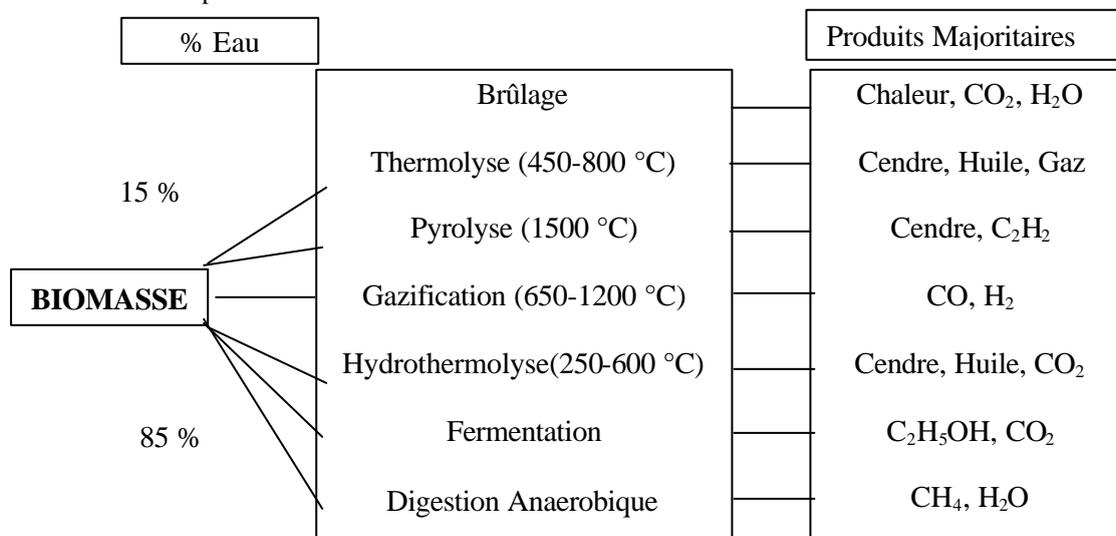
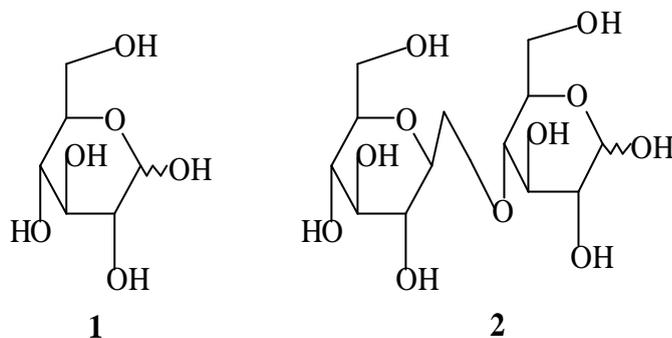


Figure 1: Procédés de la conversion de la Biomasse

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 Hydrothermolyse) (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



Les produits majoritaires identifiés et quantifiés dans l'hydrothermolyse 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 - Furaldéhyde **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].

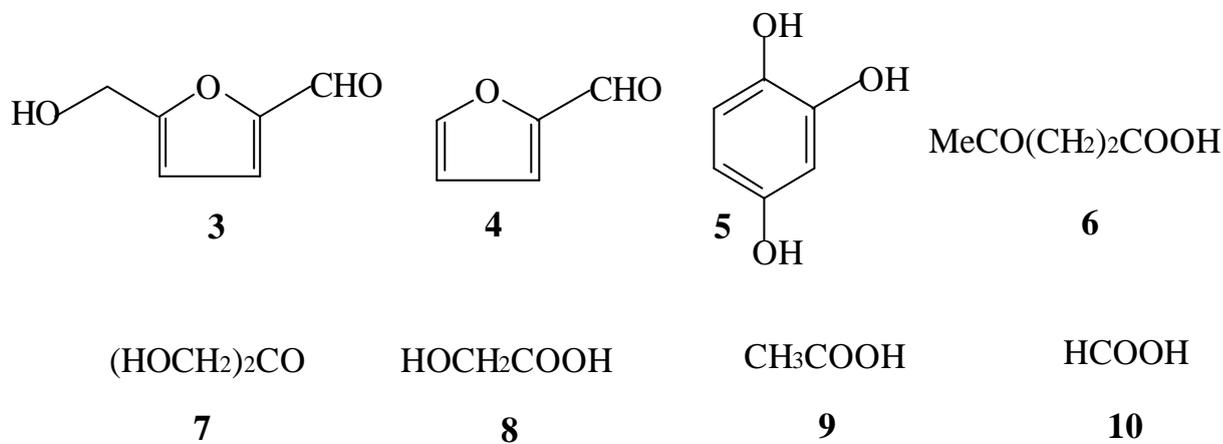


Figure 2: Composés formés dans l'hydrothermolyse du Glucose **1** et Cellobiose **2**

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). 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. 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 Cellobiose **2**.

Table 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 | - |

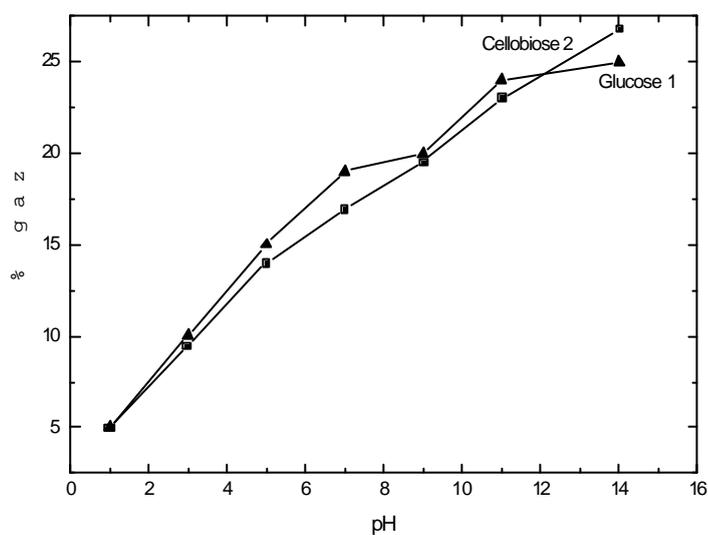


Figure 3: Effet du pH sur la formation des produits gazeux

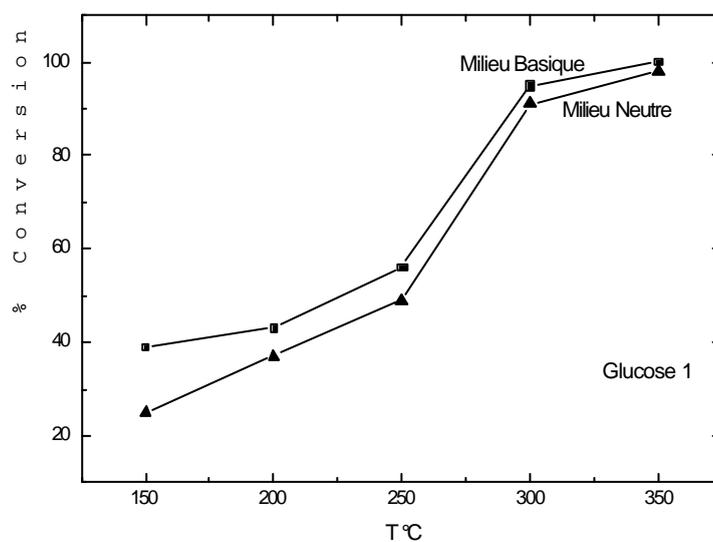


Figure 4: Effet de la température sur la conversion du Glucose 1

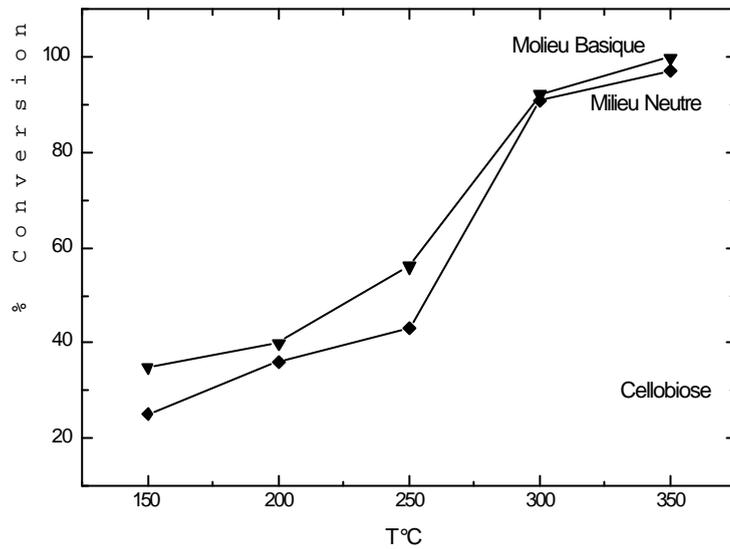


Figure 5: Effet de la température sur la conversion du Cellobiose 2

L'effet du solvant est nettement observé ainsi l'utilisation de l'eau dans le procédés 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.

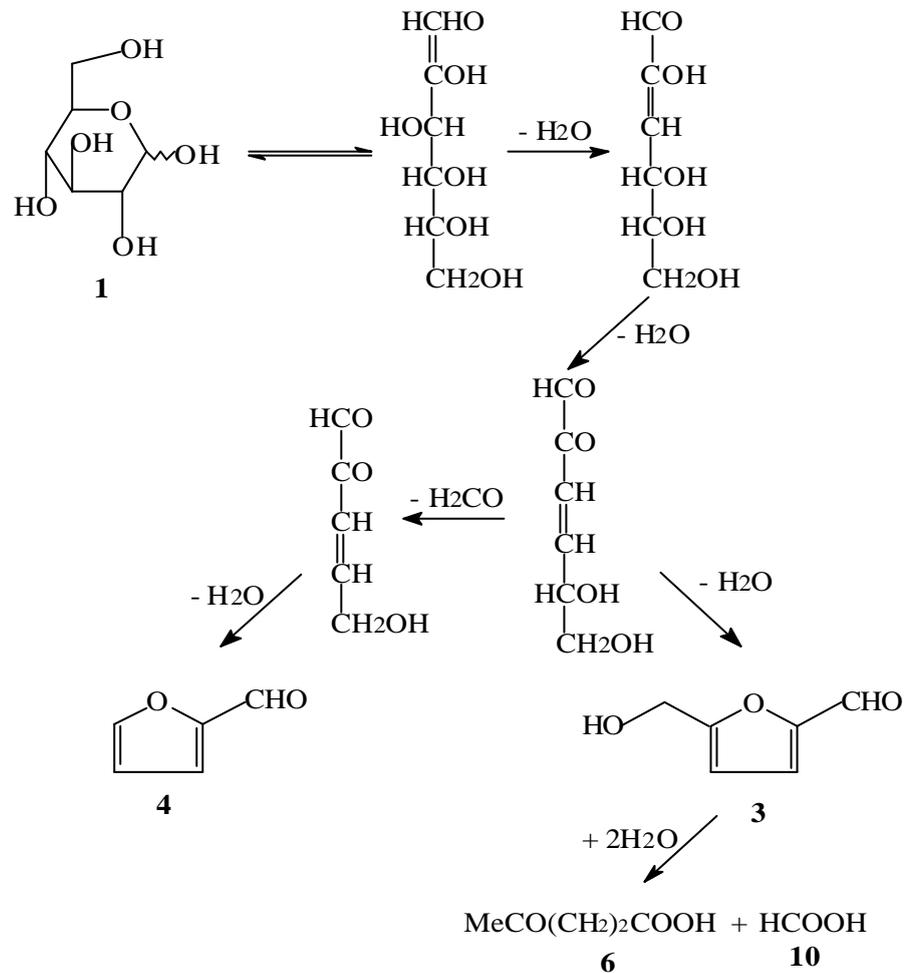


Figure 6: Mécanisme de la déshydratation du Glucose 1 lors de l'hydrothermolysse

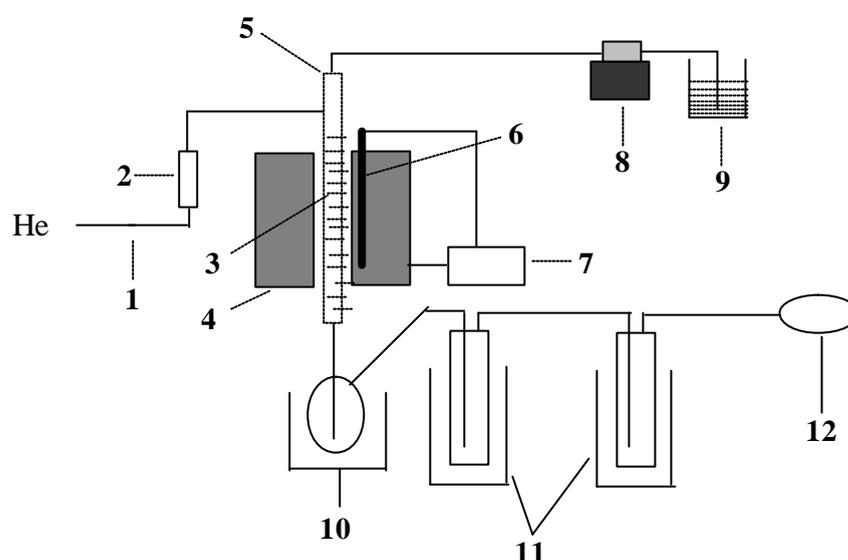
Nous proposons dans la figure 6 le mécanisme de la réaction d'hydrolyse du Glucose **1**, nous remarquons l'intervention de l'eau dans la formation des produits d'hydrothermolyses: 5 - (hydroxyméthyl) – 2 – Furfural **3**, 2 – Furaldéhyde **4**, les acides Laevulinique **6** et Formique **10** [7].

3. PARTIE EXPERIMENTALE

3.1. Appareillage

Le montage expérimental (Fig. 7) réalisé au laboratoire [9, 10] est constitué par un réacteur en tube d'inox 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'hydrothermolyses 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) | |

Figure 7: Schéma du montage expérimental pour l'hydrothermolyses 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 10 μ 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 permis d'obtenir des fractions de produits que nous avons analysés 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).

3. 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 importante pour le procédé de traitement à un double rôle: solvatation et catalyseur.
- Une température de 350 °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] Sjostrom 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 bionone en phase liquide catalysée par le Pd supporté* » Thèse Doctorat, Faculté des Sciences El Jadida, Département de chimie, Maroc, (1995).