



ELSEVIER

Thermochimica Acta 284 (1996) 341–349

thermochimica
acta

Etude de la pyrolyse lente de l'Eucalyptus marocain par analyse thermique

F. Kifani-Sahban^{a,*}, L. Belkbir^a, A. Zoulalian^b

^a *Laboratoire de la Réactivité des Systèmes Solide-Gaz, Faculté des Sciences, B.P. 1014,
Rabat, Maroc*

^b *Laboratoire du Génie des Procédés, Université H. Poincaré- Nancy I, B.P. 239,
Nancy Cedex, France*

Reçu 4 Août 1995; accepté 13 Décembre 1995

Resumé

Dans ce travail, nous avons étudié la pyrolyse lente d'une espèce de bois marocaine (Eucalyptus), fréquemment utilisée dans la fabrication traditionnelle de charbon de bois. La pyrolyse non-isotherme de l'Eucalyptus a été effectuée dans une thermobalance sous atmosphère inerte (azote), entre la température ambiante et 600°C, avec une vitesse de chauffe de 5°C min⁻¹. Nous avons également étudié la pyrolyse du xylane, de la cellulose, de la lignine et de leur mélange dans les mêmes conditions techniques et opératoires.

Les résultats obtenus montrent que la stabilité thermique croît dans le sens lignine, xylane, cellulose. Le rendement en charbon de la lignine est plus élevé que celui du xylane et de la cellulose. La décomposition de l'Eucalyptus apparaît comme l'association en parallèle de la pyrolyse de ses trois principaux constituants. Les vitesses atteintes par l'Eucalyptus au cours de sa pyrolyse à 265 et à 325°C ont été attribuées à la décomposition de l'hémicellulose et à celle de la cellulose respectivement. Dans l'intervalle 225 à 370°C, la dégradation de la lignine est masquée par celle de l'hémicellulose et celle de la cellulose. La vitesse de perte de masse de l'Eucalyptus est plus faible que celle du xylane et celle de la cellulose et est plus élevée que celle de la lignine.

Mots clefs: Eucalyptus; Pyrolyse; Thermogravimétrie

* Corresponding author.

Study of the slow pyrolysis of Moroccan eucalyptus by thermal analysis

Abstract

In this work, we studied the slow pyrolysis process of a Moroccan wood species (Eucalyptus) which is frequently used in the traditional production of wood charcoal. The non-isothermal pyrolysis was investigated by thermogravimetric analysis under inert gas (nitrogen) from ambient to 600°C. We also studied the pyrolysis under the same conditions of xylan, cellulose, lignin and their mixture.

The results show that the thermal stability increases from lignin to xylan and cellulose. The charcoal yield of lignin is greater those of xylan and cellulose. The eucalyptus decomposition appears to be a parallel association of these three major constituents. The rates reached by eucalyptus during its pyrolysis at 265 and 325°C were attributed to the decomposition of hemicellulose and cellulose, respectively. In the range 225–370°C, the degradation of lignin is hidden by the hemicellulose and cellulose degradations. The rate of mass loss of eucalyptus is slower than that of xylan and cellulose, but greater than that of lignin.

Keywords: Eucalyptus; Pyrolysis; Thermogravimetry

1. Introduction

Au Maroc, même si le charbon de bois n'est pas la principale source d'énergie dans le secteur domestique au sens traditionnel du terme, il est encore très employé dans les barbecues et le chauffage. Il est utilisé à une échelle relativement importante dans les boulangeries, les bains maures, les poteries... En milieu rural, les besoins en énergie primaire étaient satisfaits grâce au bois qui était puisé directement dans la forêt. La réglementation de l'utilisation des produits forestiers a freiné l'approvisionnement en bois des foyers ruraux et a occasionné progressivement une demande accrue en charbon de bois.

Quant à la fabrication du charbon à partir du bois, elle se fait jusqu'à présent de façon traditionnelle. Pour mieux répondre à la demande et optimiser la production de charbon de bois, il est indispensable de remplacer les anciennes méthodes par des technologies nouvelles. L'efficacité de ces dernières se base sur la compréhension et la maîtrise des processus qui ont lieu au cours de la préparation du charbon. La fabrication du charbon se faisant essentiellement par pyrolyse, nous nous proposons d'adapter cette dernière à l'Eucalyptus, espèce de bois la plus utilisée au Maroc dans la production de charbon.

Le bois est une matière carbonée naturelle et renouvelable. Ses propriétés physiques et chimiques diffèrent selon l'espèce, l'âge de l'arbre et la partie de l'arbre considérée.

Malgré ces différences, tous les bois sont pratiquement semblables sur le plan de la chimie élémentaire puisqu'ils se composent de matières organiques généralement constituées de 51% de carbone, 6% d'hydrogène et 43% d'oxygène. Ces éléments se combinent entre eux pour former les principaux constituants de la matière organique: l'hémicellulose, la cellulose et la lignine. Leur proportion dans le bois, qui est de 30% en hémicellulose, 45% en cellulose et 25% en lignine est sensiblement identique quelle que soit l'espèce.

Ces constituants, pyrolysés séparément, se comportent différemment. D'après la littérature [1–3], l'hémicellulose se décompose entre 200°C et 260°C et donne essentiellement des matières volatiles et un rendement en charbon de 8 à 15%. La cellulose se dégrade entre 240°C et 360°C avec des rendements en matières volatiles et en charbon identiques à ceux de l'hémicellulose. Quant à la lignine, son intervalle de décomposition s'étend de 280°C à 500°C et son rendement en charbon atteint 50 à 55%. Compte tenu des zones de températures où s'effectue la pyrolyse des principaux composants du bois, le constituant le moins stable est l'hémicellulose et le plus stable est la lignine. L'hémicellulose et la cellulose constituent la principale source de matières volatiles alors que le charbon provient essentiellement de la lignine.

Le comportement thermique du bois reflète celui de ses constituants majeurs [2–4]; sa décomposition commence à 220°C et la perte en masse est faible à partir de 360°C. Cette décomposition ne se fait pas de façon continue mais par étapes où se dégradent ses principaux constituants en fonction de la température. Malgré les processus complexes intervenant lors de la pyrolyse du bois, cette dernière, selon certains auteurs [4–6], se fait par des réactions primaires affectant directement la matière première et des réactions secondaires décomposant les produits primaires ou intermédiaires.

Les produits de la pyrolyse du bois sont très nombreux, de l'ordre de 230 produits d'après Deglise [3]; ils représenteraient la somme des produits de la pyrolyse des différents constituants du bois considérés séparément [4, 7, 8]. Parmi ces produits, il y a généralement un résidu solide, le charbon. Quant aux autres produits, ils constituent une fraction volatile contenant des matières condensables (goudron et jus pyrolygineux) et d'autres non condensables (gaz). le rendement de chacune des phases, l'importance d'une phase par rapport à l'autre et la composition au sein de chaque phase dépendent des caractéristiques du bois et des conditions opératoires. Dans le cas du charbon par exemple, il est possible de choisir les conditions expérimentales favorisant sa production. Ainsi, une température finale de pyrolyse inférieure à 600°C et une vitesse de montée en température faible conduisent à un bon rendement en charbon [1,3,5]. Ce dernier peut également être amélioré par imprégnation de la matière première par des substances catalytiques [6].

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'étude du comportement thermique de l'Eucalyptus dans des conditions expérimentales favorables à une production importante en charbon. Pour mieux comprendre le comportement thermique de l'Eucalyptus, nous le comparerons à celui du xylane, de la cellulose et de la lignine.

2. Partie expérimentale

2.1. Matières soumises au traitement thermique

Les matières utilisées dans cette étude sont:

(1) le xylane, la cellulose et la lignine, sous forme de poudre, commercialisés par Aldrich (France).

(2) un mélange des trois constituants précités dont les proportions sont: 35% de xylane, 43% de cellulose et 22% de lignine.

(3) l'Eucalyptus de la forêt de Mamora. L'Eucalyptus est traité sous forme de sciure obtenue à partir de morceau de bois sans écorce. Bien que n'étant pas déterminée avec précision, la granulométrie des échantillons utilisés est comprise entre 0.250 et 0.315 mm.

2.2. Appareillage

Le dispositif expérimental schématisé sur la Fig. 1 et réalisé au Laboratoire par L. Belkbir est une thermobalance de type McBain et Becker. la nacelle porte-échantillon, réalisée en platine, est suspendue à un ressort en quartz qui se contracte lorsque la masse de l'échantillon diminue. L'enceinte dans laquelle se trouve suspendue la nacelle est balayée par un courant d'azote dont le débit est de $10 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$. Les mesures de perte de masse sont effectuées en régime dynamique avec une vitesse de montée en température de 5°C min^{-1} . La masse de l'échantillon traité est d'environ 5 mg.

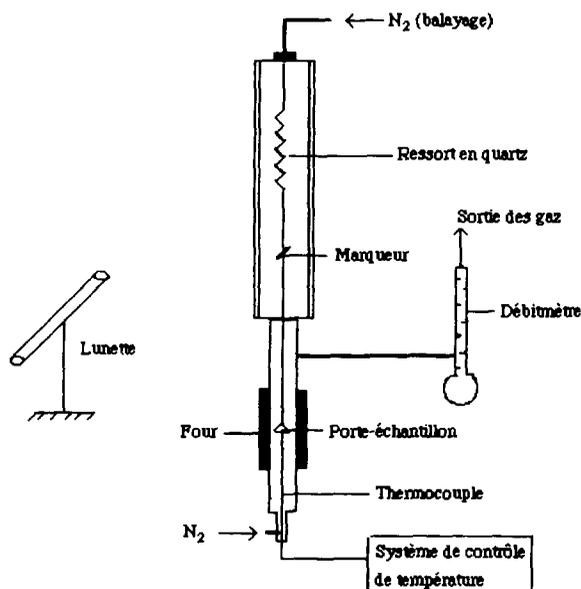


Fig. 1. Schéma du dispositif expérimental.

3. Résultats et discussions

3.1. Caractéristiques de la pyrolyse

Les courbes d'analyse thermogravimétrique des matières étudiées sont données dans la Fig. 2. Comme le montrent ces courbes, la lignine commence à se dégrader avant le xylane et la cellulose, alors que la plupart des travaux de la littérature [2, 9] indiquent que l'hémicellulose se décompose avant la cellulose et la lignine. A notre connaissance, seul Antal [5] a noté que la lignine subit une faible décomposition à des températures inférieures à 200°C. Dans les premiers stades de dégradation, cet auteur note que la réactivité décroît dans le sens hémicellulose, lignine, cellulose. La différence constatée entre notre classement et celui d'Antal [5] pour la stabilité des constituants proviendrait du fait que le xylane ne représente pas exactement la composition de l'hémicellulose.

La courbe d'ATG du mélange xylane, cellulose et lignine et celle de l'Eucalyptus sont confondues en début de pyrolyse et divergent à partir de 335°C. En conséquence, la proportion des différents constituants du mélange serait représentative de celle de l'Eucalyptus. La différence constatée à partir de 335°C pourrait être due soit à une différence dans la nature des constituants du mélange comparés à ceux de l'Eucalyptus [10] soit à la présence, dans l'Eucalyptus, de matières minérales qui modifieraient sa réactivité par rapport à celle du mélange.

Les courbes de vitesse de perte de masse (DTG) du xylane et de la cellulose (Fig. 3) présentent un seul pic alors que celle de la lignine (Fig. 4) diffère des deux précédentes. Elle présente un palier aux faibles températures suivi de deux pics aux températures modérées et d'un autre palier à partir de 420°C. Le tracé DTG de la lignine est similaire à celui donné par Antal [5] qui a également noté la présence d'un épaulement aux faibles températures sans préciser les réactions auxquelles il pourrait être dû. Aux

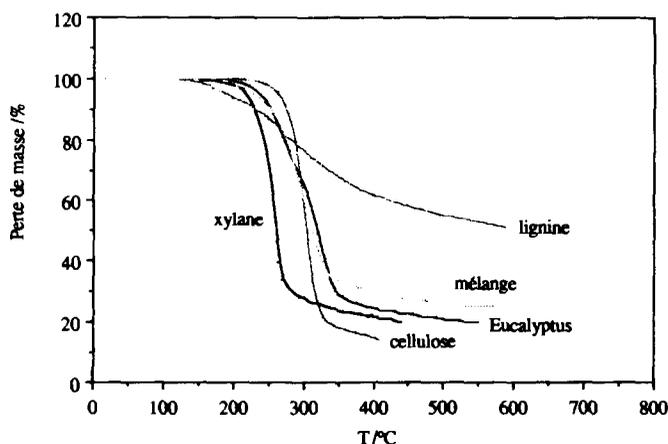


Fig. 2. Thermogrammes du xylane, de la cellulose, de la lignine, du mélange et de l'Eucalyptus.

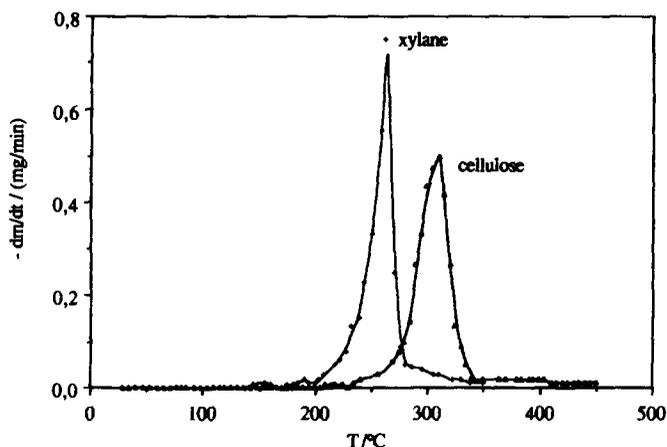


Fig. 3. Tracés DTG du xylane et de la cellulose.

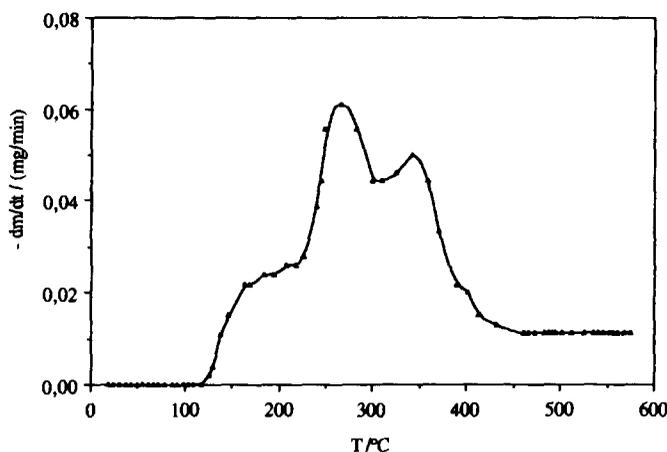


Fig. 4. Tracé DTG de la lignine.

températures modérées, cet auteur a indiqué la présence d'un seul pic qui représente deux étapes réactionnelles compétitives dont le schéma réactionnel est donné sur la Fig. 5. Le schéma réactionnel précité a été complété en tenant compte des réactions de décomposition de la lignine qui ont lieu aux températures élevées (Fig. 6).

La courbe de vitesse de perte de masse du mélange xylane, cellulose et lignine (Fig. 7), présente un épaulement dont le maximum se situe à 250°C suivi de deux pics distincts dont le maximum du premier est à 270°C et celui du second à 323°C et enfin un palier à partir de 340°C.

Dans le cas de l'Eucalyptus, la courbe DTG (Fig. 8) présente, dans l'intervalle 225°C à 370°C, un premier pic à 265°C et un second à 325°C. D'après Fairbridge [11] et

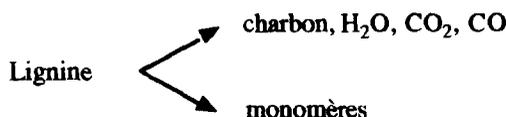


Fig. 5. Etapes réactionelles de la lignine aux températures modérées d'après Antal [5].

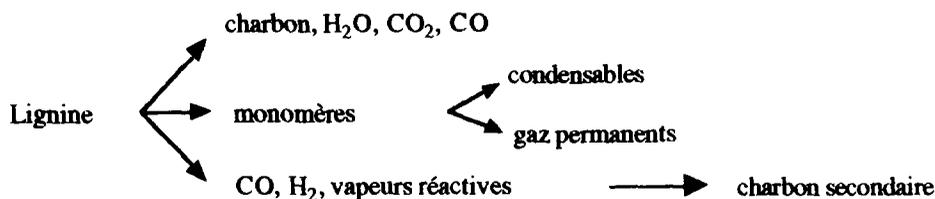


Fig. 6. Etapes réactionelles de la lignine aux températures modérées et élevées d'après Antal [5].

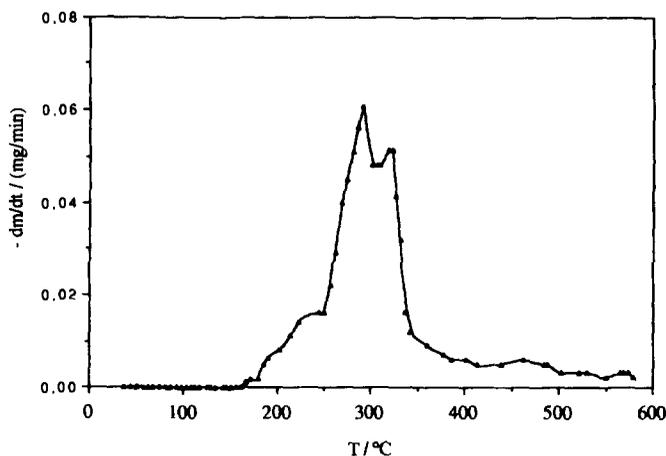


Fig. 7. Tracé DTG du mélange.

Connor et Salazar [1] et compte tenu du fait que la vitesse de perte de masse de la lignine (Fig. 4) est très faible comparée à celle du xylane et de la cellulose (Fig. 3), il est possible d'attribuer la vitesse atteinte par l'Eucalyptus à 265°C à la décomposition de l'hémicellulose et celle qui est atteinte à 325°C à la dégradation de la cellulose. Même si la lignine participe à la pyrolyse dans tout le domaine de température exploré (Fig. 4), sa décomposition dans l'intervalle 225°C à 370°C est masquée par celle de l'hémicellulose et par celle de la cellulose. Aux environs de 225°C et au delà de 370°C, on peut noter la présence de deux paliers sur la Fig. 8; nous les attribuons à la décomposition de la lignine puisque des épaulements semblables ont été observés sur la courbe DTG de ce constituant (Fig. 4).

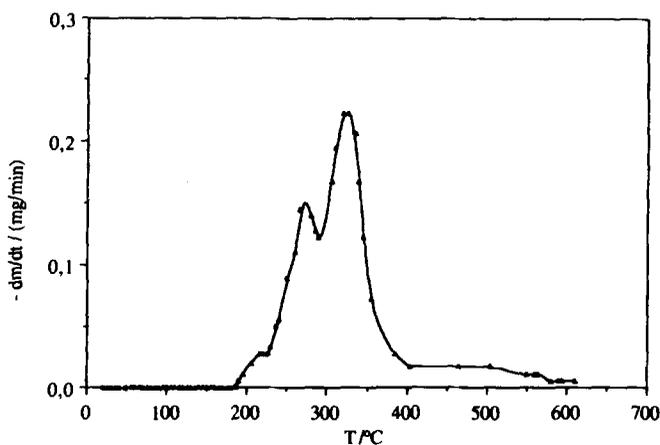


Fig. 8. Tracé DTG de l'Eucalyptus.

La pyrolyse de l'Eucalyptus se fait donc par étapes et les intervalles de température où se dégradent ses principaux constituants sont les mêmes que ceux du mélange. En outre, le xylane, la cellulose et la lignine se décomposent dans le même intervalle de température qu'ils soient pris séparément ou dans le mélange.

Les vitesses de perte de masse de l'Eucalyptus et du mélange sont pratiquement du même ordre de grandeur. La vitesse maximale de perte de masse de l'Eucalyptus est trois fois plus faible que celle du xylane, deux fois plus faible que celle de la cellulose et trois fois plus élevée que celle de la lignine. Dans une comparaison des vitesses de perte de masse de l'hémicelluloses, de la cellulose et de la lignine à celle du bois, Stamm [8] a noté, sans l'interpréter, que l'hémicellulose et la cellulose se dégradent cinq fois plus vite que le bois tandis que la lignine se décompose deux fois moins vite que le bois. Nous pensons que la lignine ayant la plus faible vitesse de réaction, sa décomposition tendrait à réduire celle du bois ou bien que les constituants du bois réagiraient entre eux soit avant soit en cours de leur dégradation. Il est possible aussi que les réactions de dégradation thermique des trois constituants soient précédés par des réactions en parallèle de dégradation du bois en ces trois constituants initialement associés au sein du bois.

3.2. Rendement en matières volatiles et en charbon

Les rendements en matières volatiles et en charbon des différentes matières étudiées ont été déterminés à partir des thermogrammes de la Fig. 2 et sont donnés dans le Tableau 1.

Le rendement en charbon du xylane et celui de la cellulose sont du même ordre de grandeur. Le rendement en charbon de la lignine est nettement supérieur à celui des constituants précités.

La contribution du xylane, de la cellulose et de la lignine à la perte de masse du mélange est de 28%, 37% et 11% respectivement. Le rendement en charbon du

Tableau 1
Rendements en matières volatiles et en charbon des différentes matières étudiées

Matières	Rendement en charbon	Rendement en matières volatiles
Xylane	20%	80%
Cellulose	14%	86%
Lignine	51%	49%
Mélange	24%	76%
Eucalyptus	20%	80%

mélange est de 24% dont 7% proviennent du xylane, 6% de la cellulose et 11% de la lignine.

Nos résultats sont en accord avec ceux de Tang [12]. Cet auteur a noté que pour un bois qui contient 24% de lignine, le rendement en charbon est de 22% et le rendement en matières volatiles de 78%. Dans le premier cas, la lignine contribue avec 11%, l'hémicellulose et la cellulose avec les 11% restants. Dans le deuxième cas, la contribution de la lignine est de 13%, celle de l'hémicellulose et de la cellulose de 65%.

Généralement, la contribution de l'hémicellulose et de la cellulose à la perte de masse est plus importante que celle de la lignine, cette situation est inversée lorsqu'il s'agit de leur contribution dans la production de charbon [3,9,13].

Références

- [1] M.A. Connor and C.M. Salazar, "Kinetics studies of the pyrolysis of wood with particular reference to eucalyptus delegatensis", The 11th Australian Conference on Chemical Engineering, Brisbane, 4–7 September, 1983 p. 2–15.
- [2] M.A. Connor and C.M. Salazar, The Pyrolysis of wood at low heating rates, Proc. Symp. on Forest Products Res. Int. Ach. in the Future, Pretoria, S. Africa, April 5, (1985) p. 12–2.
- [3] X. Deglise, Les conversions thermochimiques du bois, Université de Nancy I, France, 1981.
- [4] F. Guedira, A. Bennouna, P. Magne and D. Masson, Etude comparative de la Pyrolyse de Déchets Agro-Alimentaires et de Bois, Bois et forêts des Tropiques, no. 230,40. Trimestre, (1991) 67–76.
- [5] M.J. Antal, Jr, Biomass pyrolysis, in K.W. Böer and J.A. Duffy (Eds.), Advances in Solar Energy, 3 (1984) 175–255.
- [6] D.L. Pyle and C.A. Zaror, Chem. Eng. Sci., 1 (1984) 147–158.
- [7] M.S. Duvvuri, S.P. Muhlenkamp, K.Z. Iqbal and I.R. Welker, The pyrolysis of natural fuels, J. Fire and Flammability, 6 (1975) 468.
- [8] A.J. Stamm, Thermal degradation of wood and cellulose, Ind. Eng. Chem., 48(3) (1956) 413–417.
- [9] A.F. Roberts, A review of kinetics data for the pyrolysis of wood and related substances, Combustion and Flame, 14 (1970) 261–272.
- [10] R. Bilbao, A. Millera and J. Arauzo, Thermochim. Acta, 143 (1989) 49–159.
- [11] C. Fairbridge and R.A. Ross, Wood Sci. Technol., 12 (1978) 169–185.
- [12] W.K. Tang, U.S. Dept. Agr. Forest Serv. Res. Paper FPL 71, 1961.
- [13] K. Akita, Rep. Fire Res. Int. Jpn., 9 (1956) 10–20.