



ELSEVIER

Thermochimica Acta 289 (1996) 33–40

thermochimica
acta

Détermination des paramètres cinétiques de la pyrolyse lente de l'eucalyptus Marocain

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 10 Janiers 1996; accepté 7 Mai 1996

Abstract

In the present paper, the kinetic parameters of the slow pyrolysis of Moroccan eucalyptus wood, a species frequently used in the traditional manufacture of charcoal, are determined by thermogravimetry. The kinetic parameters of Eucalyptus are compared to those of xylan, cellulose and lignin. The Coats–Redfern integral method is used to evaluate the thermogravimetric data obtained. The kinetic plots of xylan, cellulose and lignin give a single line whereas eucalyptus gives a dual-segment. The results obtained show that the activation energy of the first step of the degradation of eucalyptus is lower than the activation energy of the second step. Taking into account, on the one hand, the decomposition intervals of xylan and cellulose, and on the other, the fact that lignin decomposes in the entire temperature interval studied, we interpret the pyrolysis of eucalyptus as being the decomposition of lignin accompanied by that of hemicellulose during the first stage, and by that of cellulose during the second stage.

Keywords: Eucalyptus; Kinetic; Pyrolysis; Thermogravimetry

Résumé

Dans le travail proposé ici, nous déterminons à l'aide de la thermogravimétrie les paramètres cinétiques de la pyrolyse lente d'une espèce de bois marocaine (l'Eucalyptus), fréquemment utilisée dans la fabrication traditionnelle du charbon de bois. Les Paramètres cinétiques de l'Eucalyptus sont comparés à ceux du xylane, de la cellulose et de la lignine. Les données thermogravimétriques des différentes substances précitées sont traitées par la méthode intégrale de Coats et Redfern. Cette méthode permet de mettre en évidence les différentes phases de la pyrolyse des substances étudiées. Les tracés cinétiques du xylane, de la cellulose et de la lignine,

* Corresponding author.

font apparaître chacun une étape, tandis que celui de l'Eucalyptus en fait apparaître deux. Les résultats obtenus montrent que L'énergie d'activation de la première étape de dégradation de l'Eucalyptus est plus faible que celle de la deuxième. En tenant compte d'une part des intervalles de décomposition du xylane et de la cellulose et d'autre part du fait que la lignine se dégrade dans tout l'intervalle de température étudié, nous interprétons la pyrolyse de l'Eucalyptus comme étant la dégradation de la lignine accompagnée de celle de l'hémicellulose au cours de la première étape et de celle de la cellulose au cours de la deuxième.

Mot Clefs: Eucalyptus; Pyrolyse; Cinétique; Thermogravimétrie

1. Introduction

Même si l'Analyse Thermogravimétrique (ATG) ne donne qu'une information générale sur l'ensemble des réactions qui ont lieu au cours de la pyrolyse de la biomasse, elle permet de comparer le comportement thermique de substances de même origine et de mettre en évidence l'influence de certains paramètres (composition chimique, température, vitesse de chauffe...) sur la cinétique de la réaction. Pour déterminer les paramètres cinétiques à partir des données de perte de masse il n'y a pas une méthode générale. Aussi, pour y parvenir, plusieurs approches sont proposées. Dans une première approche, la pyrolyse de la biomasse est considérée comme une réaction chimique pure alors que dans une autre approche la pyrolyse résulte d'une compétition entre une réaction chimique et un transfert diffusionnel thermique. Dans le premier cas, la décomposition de la biomasse est envisagée soit comme une réaction globale, ayant lieu uniformément dans la particule, soit comme un ensemble de réactions parallèles ou successives, irréversibles, du premier ordre, décrites par une loi de distribution de l'énergie d'activation. Dans le second cas, Maa p et bailie [1] a noté que l'étape déterminante de la transformation de la biomasse peut évoluer d'un régime chimique à un régime thermique suivant la taille de la particule et la température du milieu réactionnel. Un aspect pratique qui ressort des travaux de Maa p et bailie [1] est que pour des particules dont le diamètre est inférieur à 2 mm, la décomposition du solide est contrôlée par la réaction chimique, et que pour des particules de diamètres supérieurs à 20 mm la transformation est limitée par la conduction de la chaleur dans la couche de charbon formé.

2. Expérience

La description de la thermobalance utilisée dans l'étude de la pyrolyse lente du xylane, de la cellulose, de la lignine et d'une espèce de bois marocaine, l'Eucalyptus, a été donnée dans un précédent travail dans lequel ont également été précisées les caractéristiques des différentes substances étudiées [2]. Rappelons tout de même que la pyrolyse des substances traitées a été effectuée sous atmosphère d'azote ($10 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$) avec un vitesse de chauffe de 5°C min^{-1} .

Pour déterminer les paramètres cinétiques de la pyrolyse des différentes matières précitées, nous nous plaçons dans le cas où la pyrolyse est considérée comme une réaction globale, les effets thermiques étant minimisés puisque la dimension des particules est inférieure à 2 mm et la masse de l'échantillon est d'environ 5 mg. Nos mesures de perte de masse étant effectuées en balayage de température, les expressions cinétiques applicables dans ces conditions reposent sur celles habituellement utilisées en régime isotherme en introduisant une variable supplémentaire (vitesse de chauffe dans l'équation de la vitesse de perte de masse. L'expression cinétique utilisée dans l'exploitation de nos données de perte de masse est présentée ci-après.

3. Modèle Mathématique

La vitesse de perte de masse définie comme étant dy/dt s'écrit dans des conditions isothermes de la façon suivante

$$dy/dt = kf(y) \quad (1)$$

où y est une variable caractéristique de l'avancement de la réaction, $f(y)$ une fonction de y . Diverses expressions de $f(y)$ ont été avancées permettant de définir soit l'ordre de la réaction soit le mode de dégradation du solide [3]; k est la constante de vitesse; k n'est pas constant mais dépend de la température selon la loi d'Arrhénius

$$k(T) = A \exp(-E/RT) \quad (2)$$

(A facteur préexponentiel, E énergie d'activation, R constante des gaz parfaits, T température absolue)

En combinant les Eqs. (1) et (2), la vitesse de la réaction s'écrit sous la forme

$$dy/dt = A \exp(-E/RT) f(y) \quad (3)$$

En régime dynamique la formulation ci-dessus est modifiée pour faire apparaître l'évolution de la température avec le temps. Cette évolution, généralement linéaire, s'écrit comme suit

$$T = T_0 + \beta t \quad (4)$$

(T_0 température initiale, β vitesse de chauffe, β est constant: $\beta = dT/dt$).

Ainsi, l'expression cinétique de la vitesse de la réaction en régime dynamique s'écrit

$$dy/dt = A/\beta \exp(-E/R(T_0 + \beta t)) f(y) \quad (5)$$

ou bien

$$dy/dt = A/\beta \exp(-E/RT) f(y) \quad (6)$$

Plusieurs méthodes ont été avancées pour déterminer les paramètres cinétiques de l'équation précédente. Flynn et Wall[4] ont proposé le classement suivant:

- méthodes intégrales utilisant directement les données de perte de masse en fonction de la température.
- méthodes différentielles utilisant la vitesse de perte de masse.

- méthodes des “différences-différentielles” concernant les différences de vitesse de perte de masse.
- méthodes applicables aux vitesses initiales.
- méthodes applicables aux vitesses de chauffe non linéaires ou cycliques.

D’après Koch [5], les méthodes intégrales concernent une seule courbe thermogravimétrique et s’appliquent lorsque l’ordre de la réaction dans des conditions isothermes est connu. Les méthodes différentielles, nécessitent généralement plusieurs courbes thermogravimétriques à différentes vitesses de chauffe et lorsqu’elles sont appliquées à une seule courbe, le système doit suivre un processus simple. Les méthodes des “différences-différentielles” sont plutôt utilisées dans les systèmes de polymères dont les cinétiques sont souvent très complexes. Les méthodes applicables aux vitesses initiales nécessitent, pour une bonne évaluation des vitesses initiales, des données précises aux faibles taux de conversion. Les méthodes des vitesses de chauffe non linéaires ou cycliques simplifient les méthodes intégrales et facilitent la résolution des équations.

Dans notre travail, les données obtenues par ATG sont exploitées par la méthode intégrale dont les principales approches permettant d’atteindre les paramètres A et E de Eq. (6) sont celles de Doyle [6], Van Krevelen et al. [7], Coats et Redfern [8], Ozawa [9], Flynn et Wall [4] et Zsako [10]. Nous avons choisi la méthode intégrale de Coats et Redfern [8] dans laquelle $f(y)$ est de la forme $(1-y)^n$. Lorsque $n = 1$, cas dans lequel nous nous plaçons, la forme logarithmique, après intégration de l’équation générale de la vitesse de pert de masse (6), proposée par Coats et Redfern [8] est la suivante

$$n = 1 \quad \ln \left\{ \frac{-\ln(1-y)}{T^2} \right\} = \ln \left\{ \frac{AR}{\beta E} \right\} \left\{ 1 - \frac{2RT}{E} \right\} - \frac{E}{RT} \quad (7)$$

Le tracé $\ln(-\ln(1-y)/T^2)$ en fonction de $1/T$ conduit à une droite de pente $-E/R$ et dont l’ordonnée à l’origine, $\ln(AR/\beta E)$, permet connaissant E d’estimer le facteur préexponentiel A .

4. Résultats et discussions

Les paramètres cinétiques sont déterminés pour le xylane, la cellulose, la lignine et l’Eucalyptus. Comme nous l’avons déjà signalé, les caractéristiques de ces différentes matières, les conditions opératoires et la description de la thermobalance ont été précisées dans une précédente publication [2]. Nous redonnons sur la Fig. 1 les courbes de perte de masse des substances précitées.

Les tracés de $\ln(-\ln(1-y)/T^2)$ fonction de $1/T$ des différentes matières étudiées dans ce travail sont données sur la Fig. 2. Les paramètres cinétiques obtenus sont rassemblés dans le Tableau 1.

Les tracés du xylane, de la cellulose et de la lignine font apparaître une seule droite chacun tandis que celui de l’Eucalyptus se présente sous forme de deux droites dont les pentes sont différentes selon l’intervalle de température. De ce fait, la méthode intégrale de Coats et Redfern [8] ne rend pas compte de façon globale de la décomposition de

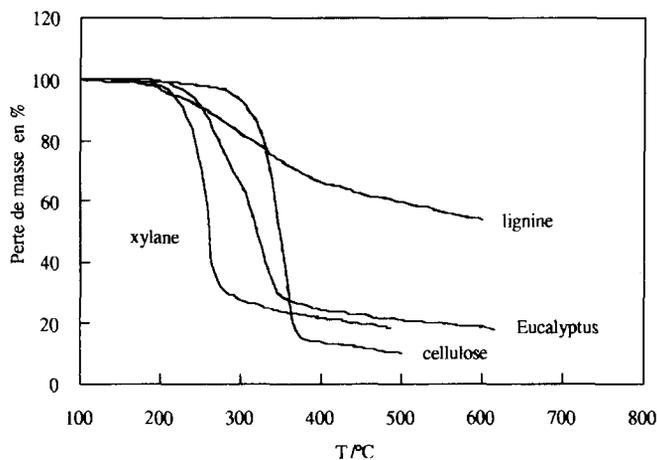


Fig. 1. Tracés de perte de masse du xylane, de la cellulose, de la lignine et de l'Eucalyptus à $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

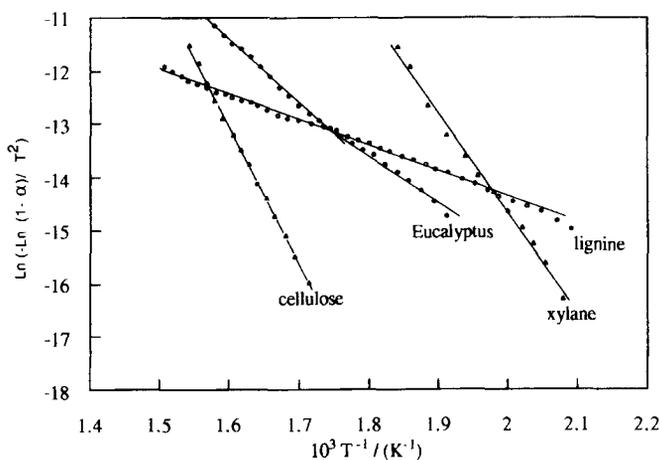


Fig. 2. Tracés cinétiques de la décomposition du xylane, de la cellulose, de la lignine et de l'Eucalyptus.

l'Eucalyptus du début jusqu'à la fin de la pyrolyse. Cette méthode renseigne plutôt sur le comportement de l'Eucalyptus dans des intervalles de température que nous avons précisés dans le Tableau 1. D'après Skala [11] et Thakur et Nuttal [12], les ruptures de pente tendent à prouver que la décomposition ne se fait pas de façon continue mais par étapes. Ainsi, le tracé cinétique de l'Eucalyptus indiquerait que sa décomposition se fait en deux étapes, alors que ceux du xylane, de la cellulose et de la lignine en une seule étape. Pour le xylane, la cellulose et l'Eucalyptus, ce résultat est corroboré par leur tracé DTG [2], ce qui n'est pas le cas de la lignine. En effet, pour le xylane et la cellulose, le tracé DTG présente un seul pic, et le tracé cinétique une seule droite. Le tracé DTG de

Tableau 1
Paramètres cinétiques du bois et de ses constituants

Auteurs	Matières	Paramètres cinétiques		
		Intervalles de température/(°C)	$A/(s^{-1})$	$E_{app}/(kJ mol^{-1})$
Connor et Salazar (1985)	Eucalyptus ^a	192–268	–	54,76
		268–300	–	167,2
Cordero (1987)	Eucalyptus ^b	236–316	$1,15 \times 10^6$	93,63
		316–353	$4,58 \times 10^{15}$	208,54
Cordero (1990)	Cellulose ^b	190–400	$4,70 \times 10^{12}$	182,7
	Lignine ^b	180–500	0,66	36,7
Ramiah (1970)	Klason lignine ^b	319–385	–	80
Stamm (1956)	Cellulose ^c	110–220	$3,33 \times 10^9$	108,7
	Hémicellulose ^c	110–220	$3,66 \times 10^{10}$	107,4
	Lignine ^c	110–220	$1,40 \times 10^{10}$	96,1
	Sapin ^c	110–220	$1,83 \times 10^{19}$	104,5
Williams (1992)	Xylan ^b	–	$1,86 \times 10^{22}$	258,8
	Cellulose ^b	–	$6,49 \times 10^{19}$	260,4
	Lignine ^b	–	$2,77 \times 10^7$	124,3
	Pin ^b	Faible T	$3,52 \times 10^4$	84,5
		Haute T	$1,50 \times 10^{12}$	176,0
Nos résultats	Xylan ^b	195–280	$3,18 \times 10^{15}$	179,50
	Cellulose ^b	300–375	$6,55 \times 10^{16}$	228,60
	Lignine ^b	184–400	3,88	40,71
	Eucalyptus ^b	220–300	$9,43 \times 10^9$	130,17
		300–360	$3,22 \times 10^{17}$	226,72

^a Radiation, ^b ATG dynamique, ^c Four,

l'Eucalyptus présente deux pics et par conséquent deux types de réactions pour lesquels nous a vons précisé les paramètres cinétiques. Cette analyse ne peut pas être appliquée à la lignine, car même si son tracé DTG présente deux pics, le tracé cinétique présente une seule droite. Cette apparente contradiction est liée à notre avis à la faible valeur de l'énergie d'activation de décomposition de la lignine.

Selon Stamm [13], les valeurs des énergies d'activation du bois et de ses constituants ont pratiquement le même ordre de grandeur mais la plupart des travaux de la littérature montrent qu'il existe tout de même des différences. D'ailleurs, nos résultats qui sont en accord avec ceux de Williams et Besler [14] et Cordero et al. [15,16], indiquent que l'énergie d'activation de la cellulose est plus élevée que celle du xylane, laquelle est plus élevée que celle de la lignine. Pour cette dernière, Ramiah [17] propose une énergie d'activation de 80 kJ/mol et Williams et Besler [14] 124 kJ mol⁻¹. Ces valeurs sont trop élevées par rapport à celle proposée par Cordero et [16] et à celle que nous avons obtenue.

Concernant l'Eucalyptus, nos résultats ainsi que ceux de Cordero [15] et Connor et Salazar [18] indiquent d'une part que l'Eucalyptus se dégrade en deux étapes et d'autre part que l'énergie d'activation de la première étape est plus faible que celle de la

deuxième. Si on se réfère aux travaux de la littérature [14,17,19], l'énergie d'activation de l'hémicellulose est généralement plus faible que celle de la cellulose et comme la décomposition thermique du bois peut être représentée par une simple combinaison de la décomposition de chacun de ses constituants principaux [19,20], il est possible d'expliquer la différence constatée entre les énergies d'activation des deux étapes de dégradation du bois. Parmi les explications avancées sur le comportement du bois, Connor et Salazar [18] considèrent que la première étape de la pyrolyse du bois est relative à la décomposition de l'hémicellulose et que la deuxième étape concerne la dégradation de la cellulose. Pour Williams et Besler [14], la première étape correspond à la décomposition des hémicelluloses et au premier stade de dégradation de la cellulose; le régime de la deuxième étape étant représenté par le stade final de la décomposition de la cellulose. Pour notre part, compte tenu du fait que la lignine se décompose progressivement dans tout l'intervalle de température de pyrolyse du bois, nous pensons que ce sont à la fois l'hémicellulose et la lignine qui se dégradent lors de la première étape et que ce sont la cellulose et la lignine qui se dégradent au cours de la deuxième étape. Après ces deux étapes, la lignine seule continue à se dégrader, ce qui pourrait constituer une troisième étape de la pyrolyse du bois. D'ailleurs Cordero [16] qui s'est intéressé à l'exploitation cinétique de la décomposition du bois au-delà de 360°C, a trouvé une énergie d'activation faible de l'ordre de 125 kJ mol⁻¹ qui à rapprocher des valeurs trouvées pour la lignine.

5. Conclusion

La méthode d'exploitation cinétique choisie permet de mettre en évidence deux étapes de cinétiques lors de la décomposition thermique de l'Eucalyptus et de montrer que l'énergie d'activation de la première étape est plus faible que celle de la deuxième. De plus les études effectuées sur le xylane, la cellulose et la lignine permettent d'attribuer la première étape à la dégradation de la lignine et de l'hémicellulose alors que la deuxième étape correspond à la dégradation conjointe de la lignine et de la cellulose. La dégradation de la lignine se produit dans tout l'intervalle de température étudié et elle fait apparaître deux types de réaction avec des énergies d'activation voisines et beaucoup plus faibles que celles relatives à la dégradation du xylane et de la cellulose.

Références

- [1] P.S. Maa et R.C. Bailie, *Combust. Sci. Technol.*, 7 (1973) 257.
- [2] F. Sahban-Kifani, L. Belkbir et A. Zoulalian, *Pyrolyse lente de l'Eucalyptus*, *Thermochim. Acta*, 2847 (1996) 1–9.
- [3] A. Lucci et M. Tamanini, *Thermochim. Acta*, 13 (1975) 147.
- [4] J.H. Flynn et L.A. Wall, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 70A, (1966) 487.
- [5] E.Koch, *Non-Isothermal Reaction Analysis*, Academic Press, New York, 1977.
- [6] C.D. Doyle, *J. Appl. Polym. Sci.*, 5(1961) 285
- [7] D.W. Van Krevelen, C. Van Heerden and F.J. Huntjens, *Fuel*, 30 (1951) 253

- [8] A.W. Coats et J.P. Redfern, *Nature*, 201 (1064) 68.
- [9] T. Ozawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 38 (1965) 1881.
- [10] J. Zsako, *J. Phys. Chem.*, 72 (1968) 2406.
- [11] D. Skala, *Fuel*, 66 (1987) 1185.
- [12] D.S. Thakur et H.E. Nuttal, Jr. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 26 (1987) 1351.
- [13] A.J. Stamm, *Ind. Eng. Chem.*, 48n^o(3), (1956) 413.
- [14] P.Williams et S. Besler, A.V. Bridgwater, (Ed.), *Advances in Thermochemical Biomass Conversion*, Vol. 2, 11–15 May, 1992, Interlaken, Switzerland.
- [15] T. Cordero, Ph.D. Thesis, Université de Malaga, Dpt. de Genie Chimique, 1987.
- [16] T. Cordero, J.M. Rodriguez-Mirasol et J.J. Rodriguez, *Thermochim. Acta*, 164 (1990) 135.
- [17] M.V. Ramiah, *J. Appl. Polym. Sci.*, 14 (1970) 1323.
- [18] M.A. Connor et C.M. Salazar, *Proc. Symp. on Forest Products Res. Internat. Achievements and the Future*, Pretoria, S. Africa, 22–26 April, 1985, 12–2.
- [19] IJ.M. Antal, *Biomass pyrolysis: a review of the literature. Part 2-Lignocellulosic pyrolysis*, in K.W. Boer and J.A. Duffie(Eds), *Advances in Solar Energy*, 3 (1984) 175–235.
- [20] F. Shafizadeh and G.D. McGinnis, *Carbohydr. Res.*, 16 (1971) 273–277.