

La chimie présente à toutes les étapes des procédés de valorisation énergétique de la biomasse

D'ici à 2030, les transports représenteront 20% de la consommation mondiale d'énergie primaire. S'inscrivant dans le respect des engagements en termes d'émission de gaz à effet de serre et de préservation des énergies fossiles, **la production de biocarburants de deuxième génération à partir de biomasse, une ressource renouvelable, constitue une des solutions alternatives au pétrole.** Les compétences acquises au CEA en thermochimie ainsi que dans la conduite et l'optimisation des procédés sont des atouts déterminants pour maîtriser l'intégration des différentes étapes technologiques de futurs procédés industriels.



Échantillons de biomasse. Les recherches menées au CEA ont pour objectif de produire, à partir de biomasse, un gaz de synthèse de haute pureté qui permettra ensuite de fabriquer des biocarburants de haute qualité pour les transports.

La première génération de biocarburants, appelée agrocultures, utilise la partie noble des plantes (la graine de colza, maïs, blé...) pour synthétiser des carburants liquides. Au contraire, le CEA a délibérément choisi de travailler, depuis plus d'une dizaine d'années, en non-concurrence avec la filière alimentaire, sur la deuxième génération de biocarburants. Il effectue des optimisations des technologies et des procédés existants ou innovants qui pourraient fournir des quantités importantes de biocarburants à partir de bois, de déchets forestiers et industriels banals, et de résidus agricoles (tiges, feuilles...). Il examine également la possibilité de valorisation énergétique de déchets ménagers et de boues d'épuration par les mêmes technologies. Une évaluation technico-économique, basée sur une estimation des quantités disponibles de ces diverses ressources ainsi que sur une amélioration réaliste des rendements en masse et en énergie des procédés existants, montre que ces biocarburants seraient susceptibles de couvrir jusqu'à

la moitié des besoins en carburants liquides actuels (soit environ 25 Mtep) pour les déplacements terrestres en France.

Le Laboratoire des technologies de la biomasse (LTB) de l'Institut Liten mène des recherches sur différentes filières technologiques de transformation de la biomasse. Parmi l'ensemble des procédés existants⁽¹⁾, la voie thermochimique consiste à chauffer la ressource, produisant un certain nombre de réactions chimiques au sein du mélange obtenu. Celui-ci comporte, selon les procédés et les niveaux de température atteints, des quantités variables de gaz, de liquides et de solides (figure 1). D'un point de vue expérimental, la gazéification de la biomasse est étudiée au LTB, soit dans des installations à l'échelle du procédé, soit de façon analytique dans des dispositifs de laboratoire permettant l'observation des phénomènes découplés.

Assurer l'adéquation ressources/procédé

Le potentiel de ressources non valorisées étant limité mais très varié, les procédés devront être suffisamment flexibles pour accepter diverses biomasses en entrée. Or, les propriétés physico-chimiques de celles-ci sont souvent très différentes suivant l'espèce considérée et aussi selon l'histoire de la plante – c'est-à-dire son itinéraire cultural, sa date de récolte et son lieu de pousse – ce qui peut rendre la gestion du procédé délicate. Ainsi, si la composition élémentaire en carbone, hydrogène, oxygène reste stable quelle que soit la biomasse, en revanche l'humidité, la densité, le pouvoir calorifique, la teneur en azote, soufre, chlore, fluor et en métaux, de même que la concentration en cendres et leur composition sont susceptibles de présenter une grande variabilité. Dans le procédé de gazéification, les éléments inorganiques, qui sont contenus en quantité nettement

(1) Voir à ce sujet Clefs CEA N° 50/51, *Produire du carburant par transformation thermochimique de la biomasse*, Hiver 2004-2005, p. 42-46.

plus importante dans les coproduits agricoles de type paille (jusqu'à 10 % de la masse sèche) que dans les biomasses forestières (1 à 3 % de la masse sèche), sont essentiels à caractériser. En effet, ils sont à même de se retrouver dans le gaz produit au cours de la gazéification sous forme de poisons pour les catalyseurs utilisés lors de la synthèse du carburant, de s'agglomérer dans le réacteur de gazéification ou encore d'influencer la vitesse de conversion du solide. Des études menées avec une thermobalance au LTB ont mis en évidence le rôle catalytique ou inhibiteur de plusieurs espèces inorganiques sur la vitesse de conversion, avec plus d'un facteur 20 d'écart entre certains échantillons plus ou moins riches en potassium et silicium. De telles différences peuvent poser problème lors du dimensionnement du procédé. Pour lisser celles-ci, il est actuellement envisagé d'effectuer des mélanges de biomasse afin d'obtenir un solide aux propriétés constantes, et aussi d'améliorer la qualité des biomasses en amont, en synergie avec les producteurs.

Comprendre les mécanismes de torréfaction pour optimiser sa réalisation

L'injection de biomasse dans un réacteur de gazéification à flux entraîné, qui est l'une des technologies couramment employées pour le charbon, requiert des particules de forme quasi sphérique inférieures à 500 µm environ. Vu la nature fibreuse de la biomasse, répondre à cette spécification est techniquement très difficile et, par conséquent, extrêmement coûteux en énergie. Un prétraitement thermique s'avère donc indispensable pour améliorer la « broyabilité » de la matière, tout en perdant le moins possible de masse. La transformation actuellement privilégiée au CEA est la torréfaction, réaction douce qui s'opère classiquement entre 200 et 300 °C sous atmosphère neutre pendant quelques dizaines de minutes. Plus de 70 % de la biomasse initiale est convertie en un produit solide, hydrophobe, dont les caractéristiques se rapprochent du charbon, avec une augmentation à la fois de la proportion de carbone par rapport à celles d'hydrogène et d'oxygène, et aussi du pouvoir calorifique et de la friabilité. Des travaux conduits au LTB visent à comprendre l'origine de cette modification de comportement du solide. Il s'agit de déterminer, notamment à l'aide d'essais en thermobalance et d'analyses en résonance magnétique nucléaire (RMN) du solide, les mécanismes chimiques de dégradation des différents composés de la biomasse, à savoir la cellulose, les hémicelluloses et la lignine, dans le but de modéliser la transformation et ainsi optimiser les conditions opératoires associées. Les chimistes savent aujourd'hui que chacun des constituants présente un comportement distinct : les hémicelluloses instables thermiquement sont très facilement dégradées, au contraire de la cellulose dont la décomposition ne devient significative qu'à partir de 280 °C, et de la lignine qui subit une lente dégradation sur une large gamme de températures. En outre, des interactions entre composés ont été observées aux hautes températures de traitement et des études sont en cours pour déterminer si leur origine est purement structurale ou catalytique. Par ailleurs, lors de la torréfaction sont également émis

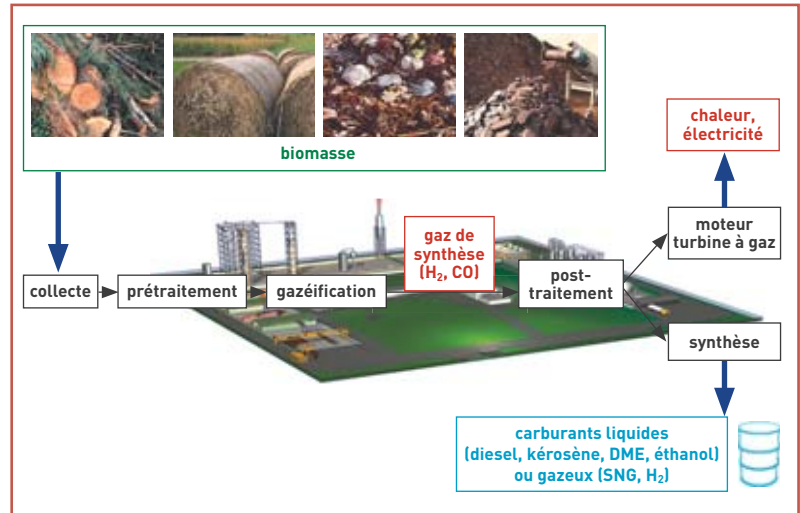


Figure 1. Schéma général et synthétique de la transformation de la biomasse par la voie thermo-chimique. Le gaz de synthèse obtenu, une fois nettoyé de ses composés indésirables, est employé directement pour la production de chaleur et d'électricité ou envoyé dans des réacteurs pour synthétiser des biocarburants liquides (diesel, kérosène, diméthyl-éther (DME), éthanol...) ou gazeux (par exemple du méthane, dit Gaz Naturel de Substitution ou selon l'abréviation anglaise SNG, et de l'hydrogène moléculaire H₂).

des gaz (CO, CO₂), de l'eau et d'autres condensables tels que l'acide acétique (CH₃COOH), le furfural ou les phénols. Il est essentiel de prévoir leur composition, afin d'éviter la corrosion des installations ou de les valoriser dans le cadre de la chimie verte. Là encore, des travaux ont été lancés pour établir le lien entre structure macromoléculaire de la matière et produits obtenus.

La gazéification de la biomasse : des phénomènes à la fois physiques et chimiques

La biomasse ainsi préparée subit une étape de gazéification qui va permettre de produire le gaz de synthèse donnant ensuite le biocarburant. Le LTB

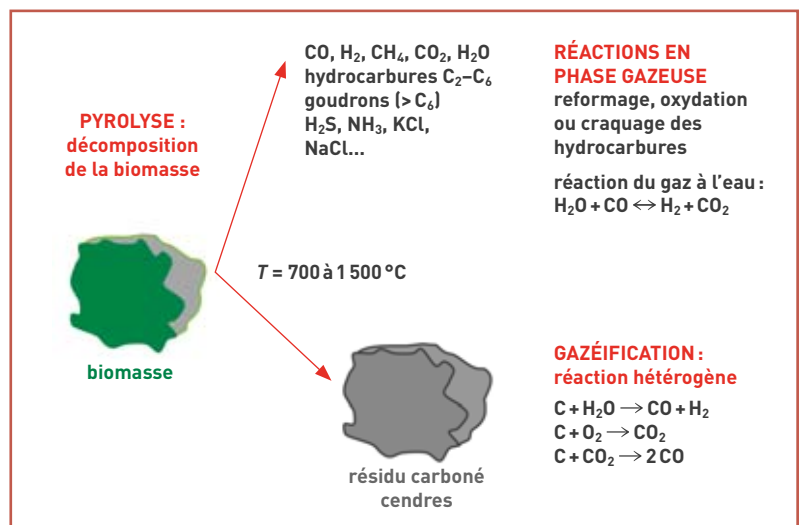


Figure 2. Schéma simplifié des réactions chimiques se déroulant lors de la gazéification de la biomasse. Dès son entrée dans le réacteur, la biomasse se décompose sous l'effet de la très haute température. Les produits de la pyrolyse sont des gaz incondensables [monoxyde de carbone (CO), hydrogène moléculaire (H₂), méthane (CH₄), dioxyde de carbone (CO₂), ammoniac (NH₃), de l'eau (H₂O), des hydrocarbures, des goudrons, des sulfures [sulfure d'hydrogène (H₂S)...], des chlorures [chlorure de potassium (KCl), chlorure de sodium (NaCl)...], du résidu carboné et des cendres.

étudie essentiellement deux types de technologies de gazéification de la biomasse : le réacteur en **lit fluidisé** (température de 700 à 900 °C, pression inférieure à 5 bars) et le réacteur à flux entraîné (température de 1 200 à 1 500 °C, pression de 5 à 60 bars).

Dès son entrée dans le réacteur, la biomasse est portée à très haute température, ce qui induit sa pyrolyse, c'est-à-dire sa décomposition sous l'effet de la chaleur (figure 2). Les produits de la pyrolyse sont des gaz incondensables, des **hydrocarbures**, de l'eau, des **goudrons**, du résidu carboné (charbon) et des cendres contenant les espèces inorganiques présentes initialement dans la biomasse. Les premiers goudrons formés sont principalement des composés oxygénés, lesquels, lors de réactions secondaires en phase gazeuse et sous l'effet de températures supérieures à 500 °C, évoluent rapidement vers des goudrons dits *secondaires* et *tertiaires* [**alcènes**, composés **aromatiques** et **hydrocarbures aromatiques polycycliques** tels que le naphthalène (C₁₀H₈)]. Le résidu carboné, en contact avec un gaz **oxydant** (oxygène, air, dioxyde de carbone ou vapeur d'eau), subit une réaction hétérogène de gazéification conduisant à la formation de **monoxyde de carbone** et d'hydrogène moléculaire. Des réactions en phase gazeuse se produisent, notamment la réaction du gaz à l'eau et des réactions de **craquage**, d'oxydation ou de **reformage** des hydrocarbures. Enfin les espèces inorganiques, en particulier sous forme de sulfures et de chlorures en gazéification, sont soit collectées en phase liquide dans le procédé, soit transportées sous forme d'**aérosols** dans le gaz et vont se condenser dans les zones froides. Elles sont à l'origine des problèmes de corrosion et de bouchages des échangeurs dans les installations industrielles : c'est pourquoi une attention toute particulière est portée au comportement de ces espèces.

L'ensemble des phénomènes chimiques qui gouvernent la dégradation de la particule de biomasse est couplé à des phénomènes physiques de transferts de matière et de chaleur. Selon la taille initiale de la particule de biomasse, l'un ou l'autre des types de phénomènes peut être limitant lors de sa dégradation, ce qui permet alors de simplifier la modélisation. C'est ce que prend en compte un modèle phénoménologique de gazéification des particules de biomasse développé au LTB. Celui-ci inclut les cinétiques de chaque étape de dégradation de la biomasse ainsi que les réactions en phase gazeuse, grâce au couplage avec le logiciel CHEMKIN.

Analyser le gaz pour mieux le nettoyer

La composition du gaz produit est analysée afin de quantifier le rendement de l'étape de gazéification, mais également pour contrôler les concentrations en espèces indésirables (goudrons lourds, gaz corrosifs, éléments inorganiques « poisons »). Cette opération fait appel à de nombreuses techniques complémentaires : **catharométrie**, **chromatographie** en phase gazeuse, **spectrométrie de masse**, analyse par **spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier** (IRTF), chromatographie ionique... Les modalités de prélèvement sont propres à chaque type d'espèces. Les goudrons sont soit piégés dans une série de barboteurs contenant un solvant organique (**isopropanol**) maintenu à température contrôlée



Installation d'analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) permettant de mesurer les teneurs en composés inorganiques et les goudrons à l'état de traces dans le gaz de synthèse.

(entre 40 et -80 °C), soit **adsorbés** sur des fibres spécifiques (technique SPA, *Solid Phase Adsorption*) entre 150 et 200 °C. Dans le procédé industriel, avant l'étape finale de synthèse du biocarburant, le gaz est débarrassé de ses composés indésirables. Les particules sont filtrées et le gaz subit plusieurs phases de lavage permettant de retirer les goudrons et espèces inorganiques.

Le gaz de synthèse ainsi nettoyé est soit utilisé directement en combustion pour la production de chaleur et d'électricité (cogénération), avec un rendement énergétique supérieur à celui de la combustion directe du bois, soit admis dans des réacteurs de synthèse pour fabriquer des biocarburants liquides ou des gaz (figure 1).

L'équipe du LTB met donc ses connaissances en chimie au service de toutes les chaînes de procédés étudiées, notamment pour la caractérisation de la ressource, pour la compréhension des phénomènes couplés de thermique, mécanique des fluides et réactions chimiques dans les réacteurs de gazéification, puis pour la mise au point des techniques de nettoyage. Elle collabore sur l'ensemble de ces thématiques avec d'autres laboratoires de recherche, universitaires ou industriels, en France et dans le monde, à travers divers projets.

➤ **Capucine Dupont, Karine Froment et Sylvie Valin**

Institut Liten (Laboratoire d'innovation pour les technologies des énergies nouvelles et les nanomatériaux)
Direction de la recherche technologique
CEA Centre de Grenoble