

PYCATMIS



Capture du CO₂ associée
aux réactions catalytiques
de pyrolyse et gazéification
de Miscanthus ou de
mélanges Miscanthus/bois

Laboratoire de Chimie et de
Méthodologie pour
l'Environnement (LCME)

Université P. Verlaine – Metz

R. GRUBER, M. MATT, R. MICHEL,

F. DUCOS



Laboratoire d'Etudes et de
Recherches sur le Matériau Bois
(LERMAB)

Université H. Poincaré – Nancy

Y. ROGAUME, A. DONNOT,

P. GIRODS, M. DEBAL

Laboratoire Matériaux Surfaces
Procédés pour la Catalyse (LMSPC)

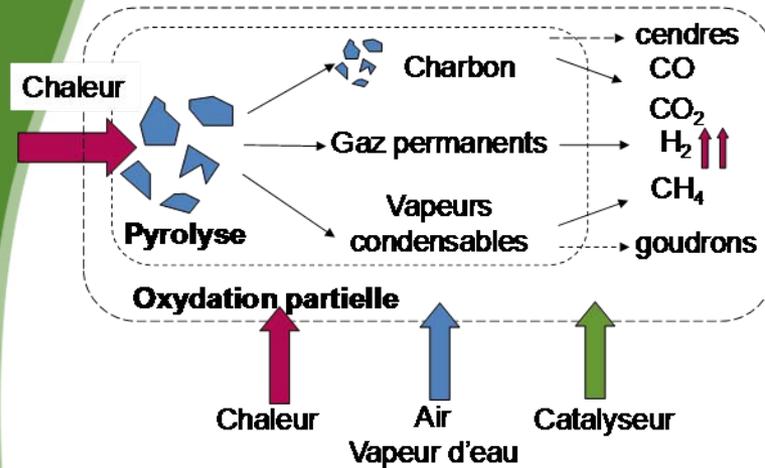
Université de Strasbourg

A. KIENNEMANN, C. COURSON,

I. ZAMBONI

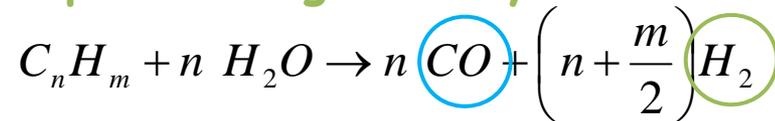


Objectifs

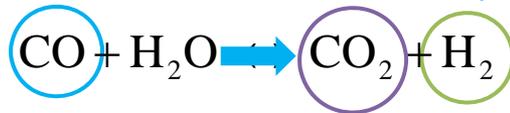


Optimiser la conversion thermochimique de la biomasse (Miscanthus X Giganteus) par un procédé catalytique de pyrolyse/gazéification à la vapeur d'eau.

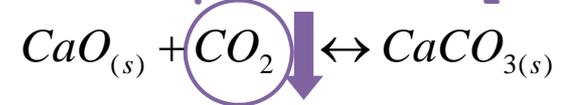
Vaporeformage des hydrocarbures



Water-Gas Shift



Capture de CO₂



- ✓ Connaissance de la composition et mise en forme du Miscanthus pour une utilisation dans un réacteur lit fluidisé dense.
- ✓ Mise au point et adaptation de ce réacteur pour la matière première utilisée et réalisation de la pyrolyse/gazéification.
- ✓ Développement d'un système catalytique adapté à la matière première et au réacteur choisis et efficace pour le piégeage CO₂.
- ✓ Analyse des goudrons produits.

Adsorption
Enhanced
Reforming

Analyse et mise en forme de la biomasse

Conditionnement de la biomasse pour réacteur de gazéification (granulés de 3 mm de \varnothing).

Formulation des mélanges (biomasses, liants, additifs) pour la granulation (extrusion) avec des composés valorisables en terme d'énergie et/ou des déchets recyclables.

Méthode de dosage des mélanges (additifs, liants) avant et après granulation, par RMN.

Cellulose : 43%
Hémicellulose : 27%
Lignine : 24%

Matières premières : Miscanthus X Giganteus MXG (Trèves, Allemagne)
totalité de cette plante annuelle

Bois (résineux des Vosges)
Cellulose : 40-50%
Hémicellulose : 20-30%
Lignine : 20-30%

Matière première	C(%)	O(%)	H(%)	N(%)	Matières minérales (%)
Bois	49	45,3	5,5	0,2	< 1%
MXG	48,7	42,5	5,5	0,5	Cendres : 2,8% (1,38% SiO ₂ , 0,66% K ₂ O)

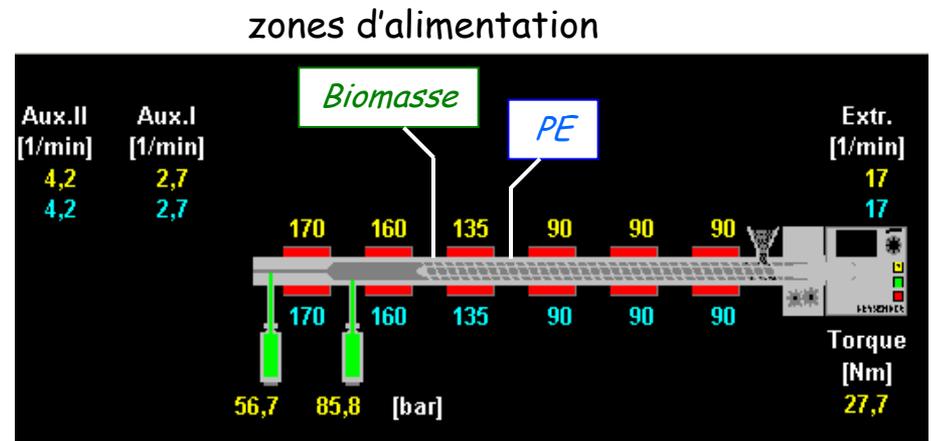
Analyses chimiques :

Liant : Polyéthylène (déchet)

Additif : Glycérol de diester

Analyse et mise en forme de la biomasse ...

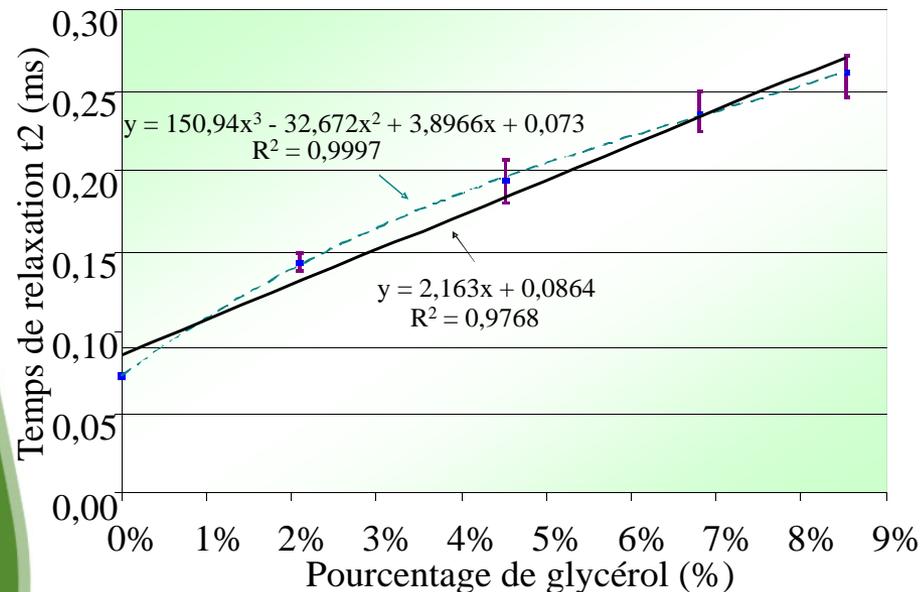
Elaboration des granulés par extrusion
bivis corotatives :



Bois-PE (53%-47%) et bois-PE (80%-20%) avec ajout de Glycérol
Pression et Couple



Dosage des mélanges par RMN-Minispec : très pratique pour analyses de compositions complexes

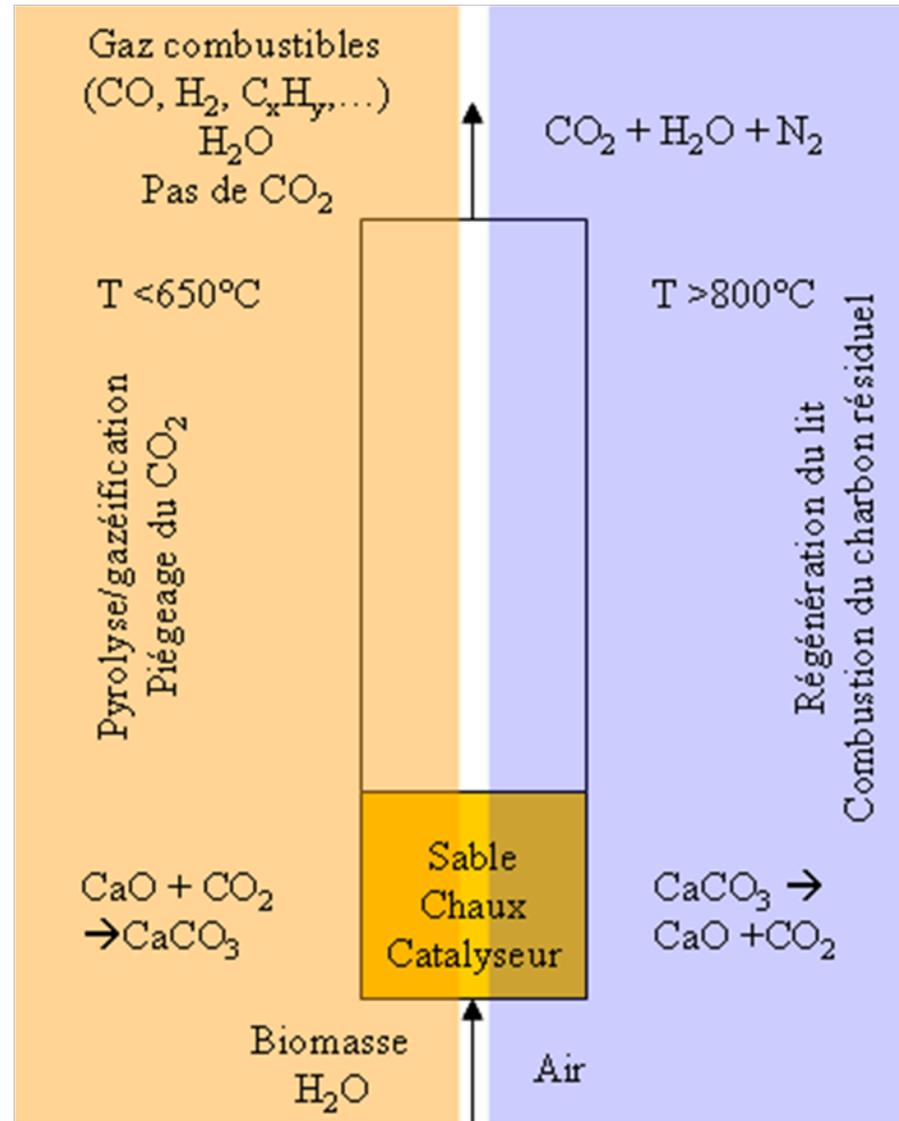


Avantages de
cette technique :

- ✓ non destructive
- ✓ fiable, reproductible
- ✓ permet l'élaboration de courbes d'étalonnage

Mise au point du réacteur à lit fluidisé

Modes de fonctionnement
Gazéification / Régénération du lit



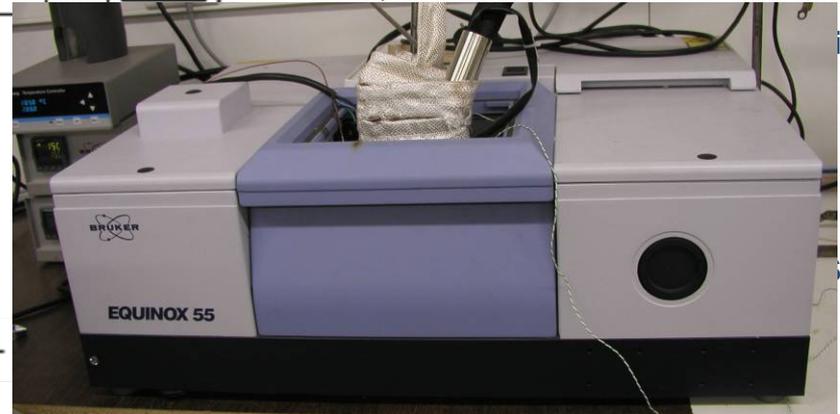
Mise au point du réacteur à lit fluidisé ...

schéma du dispositif

1 : Système d'alimentation de biomasse



Analyse des gaz :



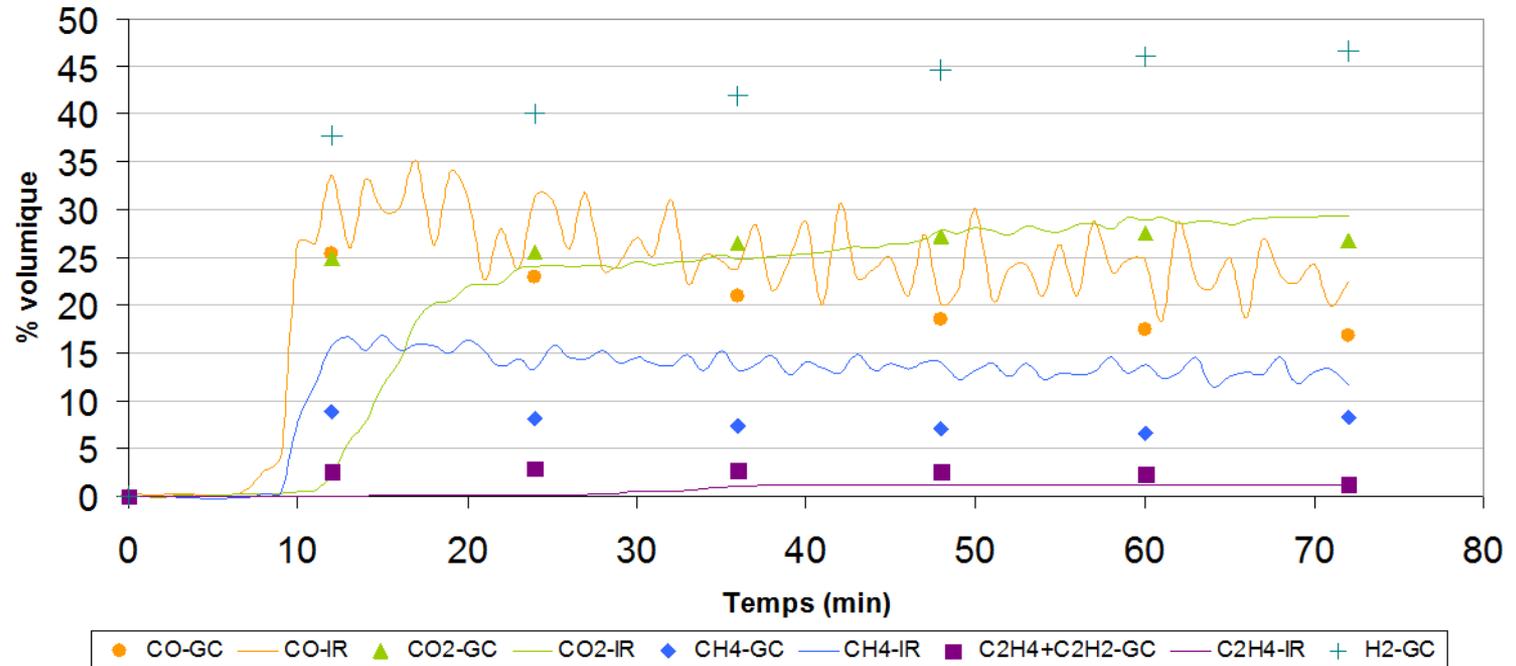
UV

Mise au point du réacteur à lit fluidisé ...

Essais préliminaires :

- Biomasse : granulés de bois (6 mm de \varnothing)
- Lit : Sable de quartz (granulométrie $\approx 300 \mu\text{m}$)
- Température lit : 650°C
- Débit biomasse : 300 g/h
- Ratio massique biomasse/eau : 1/1
- Débit N_2 : 1NI/min

Évolution de la composition des gaz produits (gaz sec ; azote déduit)
Comparaison IR-TF et GC-TCD



Débit moyen de production : **0,85 Nm³/kg bois sec**

Analyse des goudrons : composés mono-aromatiques = plus de 90%

Développement d'un système catalytique

Absorption de CO_2
Optimale et stable



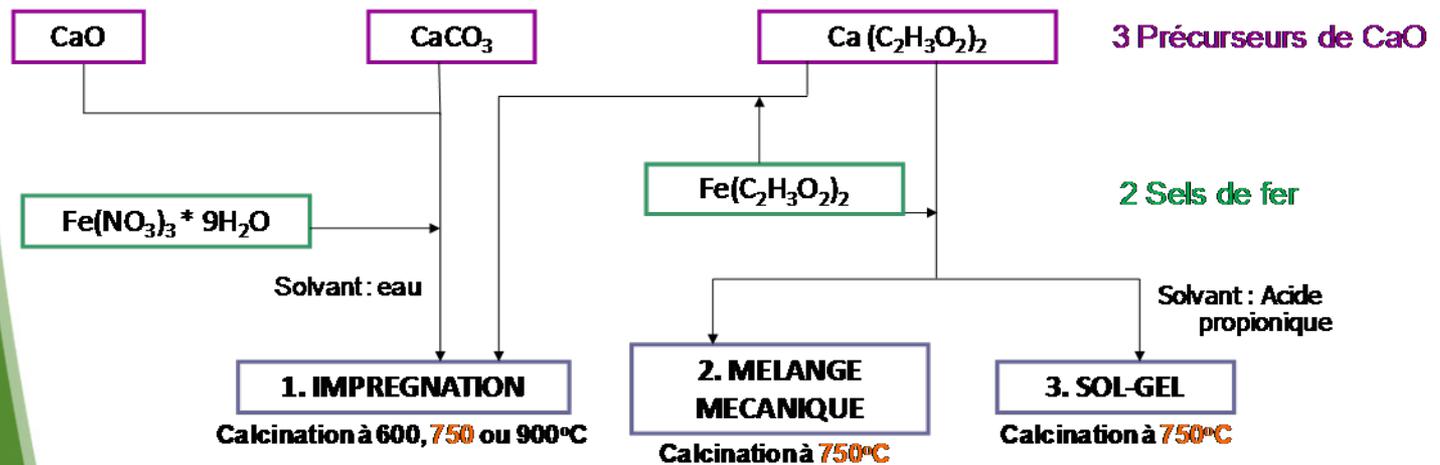
10%Fe/CaO

Rupture des liaisons C-C

Fer métal

Réduction in situ

Synthèses du système 10%Fe/CaO



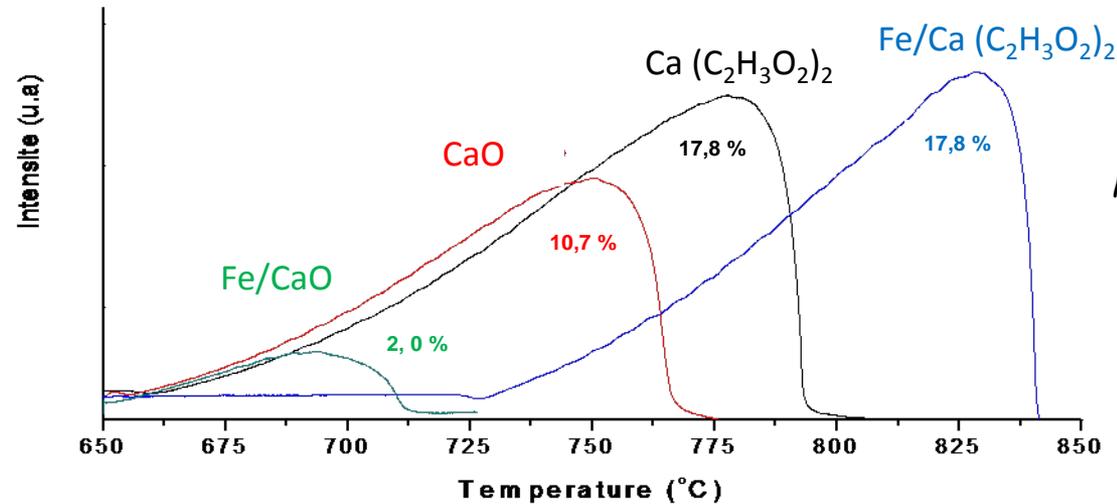
Etude de l'influence de :

- ✓ Température de calcination,
- ✓ Précurseur de CaO,
- ✓ Sel de fer,
- ✓ Conditions de préparation.

Sur les propriétés physicochimiques (DRX, BET, TPR) et la capacité d'absorption de CO_2 .

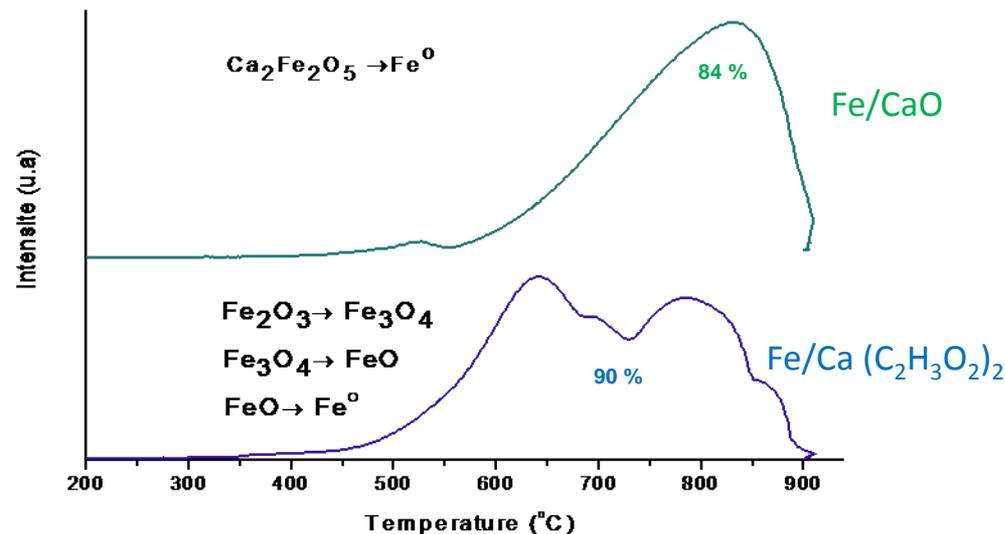
Développement d'un système catalytique ...

Capacité d'absorption de CO_2 (désorption thermo-programmée)



Acétate de fer
Mélange mécanique
Calcination 750°C

Réductibilité des oxydes de fer (réduction thermo-programmée)



Acétate de fer
Mélange mécanique
Calcination 750°C

Effet du précurseur de CaO sur la capacité d'absorption de CO_2

Effet du précurseur de CaO sur le profil de réduction des oxydes de fer

Conclusions et perspectives

- ✓ Mise en forme de la matière première pour utilisation dans un réacteur lit fluidisé dense et contrôle de sa composition par RMN.
- ✓ Mise au point du réacteur à lit fluidisé dense et réalisation d'essais préliminaires de pyrolyse/gazéification :
 - 0,85 Nm³/kg bois sec
 - 45% vol d'H₂ / goudrons majoritairement mono-aromatiques
 - résultats cohérents avec la littérature
- ✓ Choix du système catalytique efficace pour le piégeage CO₂ :
 - meilleure capacité d'absorption de CO₂
 - et meilleure réductibilité des oxydes de fer
 - mélange mécanique des acétates de calcium et de fer + calcination à 750°C
- Diminuer la teneur en liant (PE), étudier de nouveaux additifs.
- Tests de gazéification d'autres mélanges avec le MXG incluant l'ajout de l'absorbant/catalyseur dans le lit fluidisé et l'analyse des goudrons par spectroscopie UV.
- Déterminer la stabilité des absorbants au cours de cycles d'absorption/désorption de CO₂ et évaluer leur activité catalytique pour le vaporeformage des goudrons.

Merci pour votre attention

Nous remercions le programme PIE du CNRS
et les régions Alsace et Lorraine pour leur soutien financier

The logo of the CNRS (Centre National de la Recherche Scientifique) is displayed. It consists of the letters 'cnrs' in a lowercase, sans-serif font, with the 'c' and 'n' in blue and the 'r' and 's' in white. The letters are set against a dark blue circular background.

dépasser les frontières