



HAL
open science

Conversion catalytique des vapeurs de pyrolyse et molécules modèles

Alexandre Margeriat

► **To cite this version:**

Alexandre Margeriat. Conversion catalytique des vapeurs de pyrolyse et molécules modèles. Catalyse. Université de Lyon, 2017. Français. NNT : 2017LYSE1340 . tel-01721326

HAL Id: tel-01721326

<https://theses.hal.science/tel-01721326>

Submitted on 2 Mar 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



N°d'ordre NNT : 2017LYSE1340

THESE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LYON

opérée au sein de
l'Université Claude Bernard Lyon 1

Ecole Doctorale N° 206
(Nom complet Ecole Doctorale)

Spécialité de doctorat :
Discipline : Chimie

Soutenue publiquement le 19/12/2017, par :
Alexandre MARGERIAT

Conversion catalytique des vapeurs de pyrolyse et molécules modèles

Devant le jury composé de :

Pascal Fongarland	Professeur, Université Lyon 1, LGPC	Examineur
Nadège Charon	Ingénieur de recherche, IFPEN	Rapporteuse
Anthony Dufour	Chargé de recherche, CNRS, LRGP	Rapporteur
Yannick Pouilloux	Professeur, Université de Poitiers, IC2MP	Examineur
Dorothee Laurenti	Chargé de recherche, CNRS, IRCELYON	Directrice de thèse
Yves Schuurman	Directeur de recherche, CNRS, IRCELYON	Co-directeur de thèse

UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON 1

Président de l'Université

M. le Professeur Frédéric FLEURY

Président du Conseil Académique

M. le Professeur Hamda BEN HADID

Vice-président du Conseil d'Administration

M. le Professeur Didier REVEL

Vice-président du Conseil Formation et Vie Universitaire

M. le Professeur Philippe CHEVALIER

Vice-président de la Commission Recherche

M. Fabrice VALLÉE

Directrice Générale des Services

Mme Dominique MARCHAND

COMPOSANTES SANTE

Faculté de Médecine Lyon Est – Claude Bernard

Directeur : M. le Professeur G.RODE

Faculté de Médecine et de Maïeutique Lyon Sud – Charles Mérieux

Directeur : Mme la Professeure C. BURILLON

Faculté d'Odontologie

Directeur : M. le Professeur D. BOURGEOIS

Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques

Directeur : Mme la Professeure C. VINCIGUERRA

Institut des Sciences et Techniques de la Réadaptation

Directeur : M. X. PERROT

Département de formation et Centre de Recherche en Biologie Humaine

Directeur : Mme la Professeure A-M. SCHOTT

COMPOSANTES ET DEPARTEMENTS DE SCIENCES ET TECHNOLOGIE

Faculté des Sciences et Technologies

Directeur : M. F. DE MARCHI

Département Biologie

Directeur : M. le Professeur F. THEVENARD

Département Chimie Biochimie

Directeur : Mme C. FELIX

Département GEP

Directeur : M. Hassan HAMMOURI

Département Informatique

Directeur : M. le Professeur S. AKKOUCHE

Département Mathématiques

Directeur : M. le Professeur G. TOMANOV

Département Mécanique

Directeur : M. le Professeur H. BEN HADID

Département Physique

Directeur : M. le Professeur J-C PLENET

UFR Sciences et Techniques des Activités Physiques et Sportives

Directeur : M. Y.VANPOULLE

Observatoire des Sciences de l'Univers de Lyon

Directeur : M. B. GUIDERDONI

Polytech Lyon

Directeur : M. le Professeur E.PERRIN

Ecole Supérieure de Chimie Physique Electronique

Directeur : M. G. PIGNAULT

Institut Universitaire de Technologie de Lyon 1

Directeur : M. le Professeur C. VITON

Ecole Supérieure du Professorat et de l'Education

Directeur : M. le Professeur A. MOUGNIOTTE

Institut de Science Financière et d'Assurances

Directeur : M. N. LEBOISNE

« Le plus grand voyageur n'est pas celui qui a fait dix fois le tour du monde, mais celui qui a fait une seule fois le tour de lui-même. »

Gandhi

A mes deux grand-mères,

Remerciements

Je voudrais tout d'abord remercier le professeur Daniel Bianchi qui m'a accueilli en stage de licence de découverte de la recherche. C'est le genre de professeur passionnant aux connaissances multiples qui m'a motivé à effectuer ce doctorat.

Je souhaiterai ensuite remercier Michel Lacroix et Catherine Pinel, les directeurs successifs de l'IRCELYON, de m'avoir accueilli au sein du laboratoire pendant ces, presque, 4 années, en incluant mon stage de master 2.

Je tiens particulièrement à adresser mes sincères remerciements à mes directeurs de thèse qu'ont été Dorothée Laurenti, Yves Schuurman, Christophe Geantet et Nolven Guillaume, avec un remerciement spécial pour Dorothée qui m'a suivi au quotidien dans mon travail. Merci à elle d'avoir été là pour répondre à mes questions ou quand j'avais des hésitations. Je leur suis tous très reconnaissant de m'avoir fait confiance pour cette thèse et j'espère avoir progressé à leur contact au cours de ces années.

Merci aux membres du jury d'avoir accepté de juger mon travail : Nadège Charon, Anthony Dufour, Yannick Pouilloux et Pascal Fongarland.

Un grand merci à Emmanuel Landrison, Emmanuel Leclerc, Ruben Checa et Florian Chapon pour l'aide qu'ils m'ont apporté sans oublier Chantal Lorentz que j'ai sollicité de nombreuses fois. Merci également aux services techniques, en particulier Frédéric Bourgain et Mustapha Ben Hadj, aux services scientifiques, Noëlle Cristin et Pascale Mascunan pour les analyses texturales et l'ICP, Mimoun Aouine pour les images TEM, Yoann Aizac et Françoise Bosselet pour la DRX et Françoise Bosselet pour l'ATG. Enfin aux services informatiques et administratifs, en particulier Narayman El-Jerrari pour avoir géré toutes les commandes que j'ai pu passer.

Je souhaiterai aussi remercier les personnes qui ont été impliqué dans le projet CATAPULT à commencer par le coordinateur du projet François Broust. Egalement Claude Mirodatos et surtout Miguel Ruiz-Bailon, mon alter ego du côté du CIRAD, et Simon Eibner. Enfin aux stagiaires qui ont travaillé avec moi, Arthur Faradji, Pierre Beyrac et Alissa Bouzeggane.

Ces 4 années ont été très enrichissantes professionnellement mais aussi au niveau personnel et je tiens à remercier toutes les personnes que j'ai pu côtoyer au cours de mon séjour dans l'institut et qui m'ont toutes permis de grandir. A ce titre, je ne ferais pas de liste tant elle serait longue et puis je risquerais d'en oublier.

Pour finir, mes derniers mots iront à mes parents et à toute ma famille. Merci pour votre soutien !

Sommaire général

Sommaire

Liste des figures.....	iii
Liste des tableaux.....	viii

Introduction générale.....	1
----------------------------	---

Chapitre I : Etude bibliographique

Table des matières.....	3
I. La lignocellulose.....	5
II. La pyrolyse.....	11
III. La pyrolyse catalytique.....	23
IV. Les molécules modèles.....	36
V. Les zéolithes.....	46
Objectifs du travail de thèse.....	54
Références bibliographiques.....	55

Chapitre II : Techniques expérimentales

Table des matières.....	63
I. Molécules modèles.....	64
II. Méthodes analytiques.....	70
III. Caractérisation de la biomasse de départ.....	84
Références bibliographiques.....	85

Chapitre III : Développement du test de conversion catalytique des vapeurs de pyrolyse

Table des matières.....	86
Introduction.....	88
I. Conception du banc de pyrolyse.....	89
II. Démarche expérimentale.....	103
Conclusion.....	109
Références bibliographiques.....	110

Chapitre IV : Etude de la conversion de molécules modèles

Table des matières.....	111
Introduction.....	112
I. Liste des catalyseurs acides étudiés.....	113
II. L'acide acétique.....	116
III. Le gaïacol.....	126
Conclusion.....	134
Références bibliographiques.....	135

Chapitre V : Conversion catalytique des vapeurs de pyrolyse

Table des matières.....	136
Introduction.....	138
I. Effet du catalyseur H-MFI-90 dans la conversion des vapeurs de pyrolyse.....	140
II. Etude de différents paramètres lors de la pyrolyse.....	163
III. Effet de l'imprégnation de métaux sur la zéolithe H-MFI-90.....	172
Conclusion.....	186
Références bibliographiques.....	187

Conclusion générale.....	189
--------------------------	-----

Annexes

Annexe A – Disponibilité de la ressource lignocellulosique.....	
Annexe B – Fonctionnement du piège électrostatique.....	
Annexe C – Estimation des paramètres cinétique et des phénomènes de transport.....	
Annexe D – Calcul des constantes d'équilibre des réactions du gaz à l'eau et de méthanation.....	
Annexe E – Paramètres cristallographiques des catalyseurs.....	
Annexe F – Analyse GC×GC de l'huile de pyrolyse du bois de hêtre du CIRAD.....	
Annexe G – Analyse des bio-huiles par RMN DOSY.....	
Annexe H – Publication scientifique en cours de soumission.....	
Annexe I – Publication scientifique soumise.....	

Résumé.....	
-------------	--

Liste des figures

Chapitre I : Etude bibliographique

- Figure I.1** : Structure de la biomasse lignocellulosique
Figure I.2 : Structure de la cellulose
Figure I.3 : Structure d'une hémicellulose
Figure I.4 : Structure de la lignine
Figure I.5 : Influence du temps de résidence sur la composition de la pyrolyse à 500°C
Figure I.6 : Représentation des mécanismes de réaction pour la pyrolyse du bois
Figure I.7 : Schéma d'un lit fluidisé bouillonnant
Figure I.8 : Schéma d'un lit fluidisé circulant
Figure I.9 : Schéma d'un réacteur à cône rotatif
Figure I.10 : Les différentes options pour l'ajout de l'étape catalytique dans un procédé de pyrolyse rapide
Figure I.11 : Mécanisme de réaction de l'acide acétique selon Crisci et al.
Figure I.12 : Schéma général de la réaction de conversion du guaïacol
Figure I.13 : Mécanisme de la réaction d'aldolisation
Figure I.14 : Mécanisme général de la réaction de l'addition de Michael
Figure I.15 : Mécanisme de la réaction de Diels-Alder
Figure I.16 : Structure de la zéolithe « Mobil Five » (MFI)
Figure I.17 : Sites acides de Brønsted a) Al-OH-Si, b) Al-OH et c) Si-OH dans les zéolithes
Figure I.18 : Sites acides de Lewis a) aluminium tri-coordonné dans la charpente, b) oxydes d'aluminium en position extra-réseau et c) cations compensateurs de charge dans les zéolithes
Figure I.19 : Schématisation des quatre modes possibles de désactivation de la zéolithe H-MFI par le « coke ». Modes (1) : limitation et (2) : blocage de l'accès des molécules du réactif aux sites actifs d'une cage contenant une molécule de « coke » ; Modes (3) : limitation et (4) : blocage de l'accès des molécules du réactif aux sites actifs d'une cage ne contenant aucune molécule de « coke »

Chapitre II : Techniques expérimentales

- Figure II.1** : Schéma du test de l'acide acétique
Figure II.2 : Rampe de température du GC
Figure II.3 : Schéma du test du guaïacol
Figure II.4 : Schéma du réacteur du test guaïacol
Figure II.5 : Rampe de température du GC
Figure II.6 : Stratégie analytique
Figure II.7 : Génération et visualisation d'un chromatogramme GC×GC
Figure II.8 : a) Analyse thermogravimétrique des copeaux de bois de hêtre sous N₂ et sous air
b) Analyse CHNS des copeaux de bois de hêtre humide et sec (*par différence)

Chapitre III : Développement du test de conversion catalytique des vapeurs de pyrolyse

- Figure III.1** : Schéma du micro-doseur de bois
Figure III.2 : Fixation du micro-doseur sur son bras mobile
Figure III.3 : Coupe de l'injecteur
Figure III.4 : Calibration de l'injecteur de bois
Figure III.5 : Schéma et photographie du réacteur en pyrex
Figure III.6 : Profil de température du four utilisé pour la pyrolyse et la catalyse
Figure III.7 : Photographie de l'insert sans et avec le revêtement céramique
Figure III.8 : Photographies de a) l'anode et b) la verrerie du piège électrostatique
Figure III.9 : Schéma du montage de pyrolyse
Figure III.10 : Photographie du banc de test de pyrolyse
Figure III.11 : Distribution des différentes phases des bio-huiles
Figure III.12 : Résumé des différents protocoles de récupération des bio-huiles
-

Chapitre IV : Etude de la conversion de molécules modèles

- Figure IV.1** : Chromatogramme GC×GC obtenu après analyse de la bio-huile de pyrolyse de bois de hêtre du CIRAD
Figure IV.2 : Evolution des produits issus de la décomposition thermique de l'acide acétique en fonction de la température suivie par spectrométrie de masse
Figure IV.3 : Conversion de l'acide acétique à 450°C, 60 mL.min⁻¹ et 35 torrs de pression partielle
Figure IV.4 : a) Vitesse initiale des différents catalyseurs
b) Vitesse à t=10 h des différents catalyseurs
c) Teneur des dépôts carbonés de chacun des catalyseurs testés
Figure IV.5 : Conversion de l'acide acétique à 450°C, 60 mL.min⁻¹ et 35 torrs de pression partielle après régénération des catalyseurs sous 60 mL.min⁻¹ d'air par TPO (5°C.min⁻¹ jusqu'à 800°C)
Figure IV.6 : Evolution des taux de transformation a) de l'acétone et b) des butènes issus de la conversion de l'acide acétique
Figure IV.7 : Sélectivité des différents produits en fonction de la conversion en acide acétique sur la zéolithe H-MCM-22
Figure IV.8 : Chromatogramme GC×GC-MS obtenu après analyse des produits piégés en fin de réaction lors de la conversion de l'acide acétique sur la zéolithe H-MFI-400
Figure IV.9 : Schéma réactionnel proposé pour la conversion de l'acide acétique
Figure IV.10 : Taux de transformation des produits en fonction de la conversion en acide acétique sur la zéolithe H-MCM-22
Figure IV.11 : a) Bilan carbone de la réaction de conversion de l'acide acétique au cours du temps sur la zéolithe H-MCM-22
b) Evolution de la réaction de conversion de l'acide acétique sur la zéolithe H-MCM-22 schématisé sur un diagramme de Van Krevelen
Figure IV.12 : a) Conversion du gäiacol à 400°C, 28 mL.min⁻¹, 5 torrs de pression partielle et 30 mg de catalyseur
b) Teneur des dépôts carbonés de chacun des catalyseurs testés

- Figure IV.13** : Conversion du gaïacol à 400°C, 28 mL.min⁻¹, 5 torrs de pression partielle et 150 mg de catalyseur
- Figure IV.14** : a) Vitesse initiale des différents catalyseurs
b) Vitesse à t=16h des différents catalyseurs
c) Teneur des dépôts carbonés de chacun des catalyseurs testés
d) Influence de la masse de catalyseur sur la vitesse initiale
- Figure IV.15** : Evolution des taux de transformation a) du phénol, b) du catéchol, c) des crésols, d) du méthylcatéchol, e) des diméthylphénols, f) du triméthylphénol, g) de la somme des produits légers et h) de la somme des produits lourds, produits issus de la conversion du gaïacol
- Figure IV.16** : Chromatogramme GC×GC-MS obtenu après analyse des produits piégés en fin de réaction lors de la conversion du gaïacol sur la zéolithe H-MCM-22
- Figure IV.17** : Taux de transformation des produits en fonction de la conversion en gaïacol sur les zéolithes a) H-MFI-90 et b) H-MCM-22
- Figure IV.18** : Schéma réactionnel proposé pour la conversion du gaïacol

Chapitre V : Conversion catalytique des vapeurs de pyrolyse

- Figure V.1** : a) Analyse GPC des bio-huiles obtenues avec les différents catalyseurs
b) Rapport des volumes entre les composés désoxygénés et oxygénés des bio-huiles observées en GC×GC-FID
c) Evolution du flux molaire du C₂H₄ suivi au micro-GC lors de la pyrolyse
d) Teneur en carbone des différents catalyseurs après 1h de pyrolyse
- Figure V.2** : a) Moyenne des bilans massiques des pyrolyses thermiques et catalytiques
b) Moyenne de la composition de la phase gazeuse des pyrolyses thermiques et catalytiques
- Figure V.3** : Evolution des flux molaires du a) CO, b) CO₂, c) H₂, d) CH₄, e) C₂H₄, f) C₂H₆, g) C₃H₆, h) C₃H₈, i) C₄H₈, j) C₄H₁₀, k) C₅H₁₀ et du l) C₅H₁₂ en absence ou en présence d'un catalyseur
- Figure V.4** : a) Débit des vapeurs de la pyrolyse thermique et catalytique
b) Vitesse volumique horaire de la pyrolyse catalytique
- Figure V.5** : a) Moyenne des bilans carbonés des pyrolyses thermiques et catalytiques
b) Moyenne des bilans carbonés de la phase gazeuse des pyrolyses thermiques et catalytiques
- Figure V.6** : a) Moyenne des bilans hydrogènes des pyrolyses thermiques et catalytiques
b) Moyenne des bilans oxygènes des pyrolyses thermiques et catalytiques
- Figure V.7** : Diagramme de Van Krevelen
- Figure V.8** : Images d'une bio-huile a) thermique et b) catalytique (H-MFI-90) après centrifugation
- Figure V.9** : Analyse GPC des phases aqueuses thermiques et catalytiques
- Figure V.10** : Chromatogrammes bidimensionnelles des phases aqueuses a) thermique et b) catalytique et vues en trois dimensions (‘)
- Figure V.11** : Composition de la phase aqueuse en absence et en présence de la zéolithe H-MFI-90
- Figure V.12** : Fractions massiques a) des familles chimiques et b) des composés présents dans les phases aqueuses thermiques et catalytiques
- Figure V.13** : Analyse GPC des phases organiques thermiques et catalytiques

- Figure V.14** : Chromatogrammes bidimensionnelles des phases organiques a) thermique et b) catalytique et vues en trois dimensions (‘)
- Figure V.15** : Composition de la phase organique en absence et en présence de la zéolithe H-MFI-90
- Figure V.16** : Fractions massiques a) des familles chimiques et b) des composés présents dans les phases organiques thermiques et catalytiques
- Figure V.17** : Quantification relative des liaisons chimiques par RMN ¹³C des phases organiques thermiques et catalytiques
- Figure V.18** : Composition de la totalité des liquides (phase aqueuse & phase organique) en absence et en présence de la zéolithe H-MFI-90
- Figure V.19** : Fractions massiques a) des familles chimiques et b) des composés présents dans la totalité des liquides obtenues par pyrolyse thermique et catalytique
- Figure V.20** : Fractions massiques a) des familles chimiques et b) des composés issues de la pyrolyse thermique et catalytique par gramme de bois sec
- Figure V.21** : Produits de la pyrolyse en absence ou en présence de la zéolithe H-MFI-90
- Figure V.22** : Evolution a) de la température de catalyse et b) de la différence de pression en amont et en aval, lors d’une pyrolyse thermique et d’une pyrolyse catalytique
- Figure V.23** : Suivi des flux molaires du O₂, du CO et du CO₂, au micro-GC, lors de la régénération par TPO de la zéolithe H-MFI-90 (5°C/min de 25 à 750°C sous 10% O₂/N₂ à 200 mL.min⁻¹)
- Figure V.24** : Bilan massique de chacun des gaz produits lors de la pyrolyse en absence de catalyseur et en présence du catalyseur frais et régénéré.
- Figure V.25** : Analyses GPC a) des phases aqueuses et b) des phases organiques obtenues en absence et en présence du catalyseur H-MFI-90 frais et régénéré
- Figure V.26** : Evolution des débits molaires du a) CO, b) CO₂, c) H₂, et d) CH₄ en fonction du temps de pyrolyse
- Figure V.27** : Masse de chacun des gaz produits lors de la pyrolyse pour les différents temps d’injection du bois en présence de la zéolithe H-MFI-90
- Figure V.28** : Analyses GPC a) des phases aqueuses et b) des phases organiques pour les différents temps d’injection du bois en présence de la zéolithe H-MFI-90
- Figure V.29** : Fractions massiques des familles chimiques selon les différents temps d’injection du bois en présence de la zéolithe H-MFI-90
- Figure V.30** : Evolution des débits molaires du a) CO, b) CO₂, c) C₂H₄ et d) C₃H₆ en fonction de la quantité de zéolithe H-MFI-90
- Figure V.31** : Bilan massique de chacun des gaz produits lors de la pyrolyse en fonction de la quantité de zéolithe H-MFI-90
- Figure V.32** : Analyses GPC a) des phases aqueuses et b) des phases organiques pour différentes quantités de zéolithe H-MFI-90
- Figure V.33** : Fractions massiques des familles chimiques dans la phase organique obtenue en présence de différentes quantités de zéolithe H-MFI-90
- Figure V.34** : Analyse GPC a) des phases aqueuses et b) des phases organiques obtenues par pyrolyse thermique et catalytique selon le protocole de récupération
- Figure V.35** : a) Bilans massiques des pyrolyses thermiques selon l’insert utilisé
b) Composition de la phase gazeuse des pyrolyses thermiques selon l’insert utilisé
- Figure V.36** : Analyse GPC a) des phases aqueuses, b) des phases organiques et c) des phases récupérées, obtenues par pyrolyse thermique selon l’insert utilisé
- Figure V.37** : Images STEM et TEM à différentes échelles des catalyseurs a) H-MFI-90, b) 5%Ni/H-MFI-90, c) 5%Zn/H-MFI-90, d) 5%Ce/H-MFI-90 et e) 5%Pt/H-MFI-90

- Figure V.38** : Diffractogrammes des différents catalyseurs
- Figure V.39** : Bilans massiques des pyrolyses en présence des différents catalyseurs
- Figure V.40** : Bilans massiques des gaz de pyrolyses en présence des différents catalyseurs
- Figure V.41** : Evolution des débits molaires du a) CO, b) CO₂, c) H₂, et d) CH₄ pour les différents catalyseurs testés
- Figure V.42** : Bilans carbonés des pyrolyses réalisées en présence des catalyseurs métalliques et comparées aux pyrolyses de référence
- Figure V.43** : Bilans oxygènes des pyrolyses réalisées en présence des catalyseurs métalliques et comparées aux pyrolyses de référence (O déterminé par différence)
- Figure V.44** : Analyses GPC des phases a) aqueuses et b) organiques obtenues pour les différents catalyseurs testés
- Figure V.45** : Fractions massiques par gramme de phase aqueuse sèche a) des familles et b) des composés chimiques présents dans la phase aqueuse selon les catalyseurs testés
- Figure V.46** : Fractions massiques par gramme de phase organique sèche a) des familles et b) des composés chimiques présents dans la phase organique selon les catalyseurs testés
- Figure V.47** : Fractions massiques par gramme de bois sec a) des familles chimiques et b) des composés présents dans la totalité des liquides selon les catalyseurs testés
- Figure V.48** : Quantification relative des liaisons chimiques par RMN ¹³C des phases organiques selon les catalyseurs testés
- Figure V.49** : Diagramme de Van Krevelen des phases organiques sèches obtenues par pyrolyse en présence des différents catalyseurs et comparés à une bio-huile thermique et au bois sec
- Figure V.50** : Produits de la pyrolyse selon les différents catalyseurs

Liste des tableaux

Chapitre I : Etude bibliographique

- Tableau I.1** : Composition de la biomasse lignocellulosique selon différentes origines
Tableau I.2 : Teneur des monolignols dans les différentes familles de la lignocellulose
Tableau I.3 : Proportions de différentes liaisons dans la lignine
Tableau I.4 : Les différents types de pyrolyse
Tableau I.5 : Mécanisme et constantes cinétiques de la pyrolyse du bois basé sur la contribution des 3 principaux composés
Tableau I.6 : Procédés de production de bio-huiles de pyrolyse (au-dessus de 10 kg.h⁻¹)
Tableau I.7 : Propriétés des bio-huiles brutes dérivés du bois
Tableau I.8 : Précurseurs utilisés pour l'imprégnation de biomasse
Tableau I.9 : Résumé de différentes publications en catalyse ex-situ à l'échelle laboratoire
Tableau I.10 : Propriétés physico-chimiques de l'acide acétique
Tableau I.11 : Propriétés physico-chimiques du guaïacol
Tableau I.12 : Quelques zéolithes utilisées industriellement

Chapitre II : Techniques expérimentales

- Tableau II.1** : Contribution des atomes selon la méthode ECN
Tableau II.2 : Coefficients de réponse atomique théoriques et expérimentaux relatifs des composés principaux lors de la conversion de l'acide acétique
Tableau II.3 : Coefficients de réponse atomique théoriques et expérimentaux relatifs des composés principaux lors de la conversion du guaïacol
Tableau II.4 : Paramètres des 3 modules du micro-GC
Tableau II.5 : Exemples de molécules étalons analysées en SEC
Tableau II.6 : Déplacements chimiques caractéristiques des bio-huiles en RMN ¹³C
Tableau II.7 : Paramètres de la chromatographie bidimensionnelle
Tableau II.8 : Coefficients de réponse massique théoriques relatifs au décane et au phényldécane des différentes familles présentes dans les bio-huiles
Tableau II.9 : Liste des catalyseurs préparés et des précurseurs utilisés

Chapitre III : Développement du test de conversion catalytique des vapeurs de pyrolyse

- Tableau III.1** : Paramètres expérimentaux des expériences de pyrolyse
Tableau III.2 : Masse des fractions liquides et solides recueillies dans le montage en fin d'expérience

Chapitre IV : Etude de la conversion de molécules modèles

Tableau IV.1 : Caractéristiques des catalyseurs étudiés

Tableau IV.2 : Echelle indicative d'acidité de Hammett des différents solides étudiés

Tableau IV.3 : Echelle d'acidité des différentes zéolithes étudiées, déterminés par microcalorimétrie d'adsorption d'ammoniac à 423 K

Tableau IV.4 : Acidité de Brønsted et de Lewis des zéolithes H-ZSM-5, H-MCM-22, FAU et HFAU

Tableau IV.5 : Données thermodynamiques des deux principales réactions de conversion catalytique de l'acide acétique

Tableau IV.6 : Liste de quelques composés lourds non-quantifiés, analysés par GC×GC-MS lors de la conversion de l'acide acétique

Chapitre V : Conversion catalytique des vapeurs de pyrolyse

Tableau V.1 : Propriétés des différentes phases des bio-huiles de pyrolyse obtenues en absence et en présence de la zéolithe H-MFI-90

Tableau V.2 : Teneur en métaux et analyses texturales des catalyseurs étudiés

Tableau V.3 : Propriétés de la phase organique et de la phase aqueuse des bio-huiles de pyrolyse obtenues en présence des différents catalyseurs

Introduction générale

1. Contexte de l'étude

L'énergie consommée en Europe provient encore à 70 % de la combustion des ressources fossiles^[1]. Néanmoins leur utilisation soulève 4 problèmes majeurs :

- L'augmentation du prix des ressources, et donc de l'énergie et des produits dérivés (plastiques, solvants, fibres synthétiques, détergents,...),
- La déplétion des ressources fossiles qui devraient disparaître à plus ou moins long terme (respectivement 50, 60 et 120 ans de réserves pour le pétrole, le gaz et le charbon^[2]),
- La dépendance géopolitique des pays importateurs envers des pays producteurs^[3] dont certains politiquement instables,
- La détérioration de l'environnement^[4] par la mise en place de nouvelles techniques d'extractions de moins en moins respectueuses de l'environnement et la libération d'énormes quantités de CO₂ dans l'atmosphère lors de leur combustion.

La biomasse, en tant que substitut des ressources fossiles, apporte des réponses intéressantes à ces enjeux car c'est une source de carbone renouvelable, disponible dans la plupart des pays, et dont la combustion présente une empreinte carbone très faible tant qu'elle est replantée après utilisation. Elle permet de diversifier les sources d'énergie, de gagner en autonomie par rapport aux énergies fossiles et de contribuer de manière significative aux objectifs du Protocole de Kyoto^[5] et plus récemment de l'accord de Paris^[6] en réduisant les émissions de gaz à effet de serre qui sont considérés comme une cause possible du réchauffement climatique.

Ainsi, une première génération de biocarburants, basée sur les ressources agricoles et dont les PCI (pouvoir calorifique inférieur) sont relativement proches de ceux des produits issus du pétrole^[7], a fait l'objet d'un premier développement, ce bien que le 8 avril 2003, le Parlement Européen a approuvé la Directive 2003/30/CE^[8], visant à stimuler le développement des biocarburants en Europe, qui fixe des objectifs croissants de consommation en biocarburants dans le domaine des transports. Cependant, l'utilisation à l'échelle industrielle des ressources agricoles en substitut des ressources fossiles pose des problèmes importants de compétition avec la filière alimentaire et de dégradation des écosystèmes et des ressources en eau. Les efforts actuels s'orientent ainsi maintenant sur la valorisation des ressources non-agricoles (herbes, algues, ou tout autre type de biomasse dont la croissance se fait sur des terrains non exploitables par l'agriculture) et sur la valorisation d'une plus grande part des ressources déjà exploitées (déchets agricoles, forestiers, ménagers ou industriels avec notamment ceux de l'industrie du papier)^[9].

Cette seconde génération de biocarburants, basée sur la valorisation de la lignocellulose, composante non-alimentaire des plantes (pour l'Homme) et qui représente 90 % de la biomasse totale, fait actuellement l'objet de nombreuses recherches. La diminution des coûts de production des techniques de conversion de la lignocellulose, parmi lesquels se trouve la pyrolyse, est nécessaire à la promotion de cette génération de biocarburants.

2. Démarche

Afin de répondre aux futurs enjeux énergétiques, nous nous sommes intéressés dans ce manuscrit à un procédé combinant la pyrolyse, bien connue pour la liquéfaction du bois, avec un lit catalytique permettant de procéder à une première conversion des vapeurs de pyrolyse avant leur condensation. Ce procédé, qui peut être appelé pyrolyse catalytique, a l'avantage de pouvoir être réalisé en une seule étape et de conduire à une huile prétraitée.

Introduction générale

Ce manuscrit se divise en **sept** parties. Après l'**Introduction générale**, le **Chapitre I** fait le point sur l'état de l'art de la pyrolyse thermique mais surtout de la pyrolyse catalytique avec l'ajout du catalyseur à différentes étapes du procédé. La conclusion de ce chapitre sera l'occasion de définir clairement les objectifs de ce travail de thèse. Les techniques expérimentales seront ensuite décrites dans le **Chapitre II**. Diverses tests et analyses ont été utilisés afin de pouvoir répondre aux objectifs annoncés. Le **Chapitre III** mettra en avant la construction du banc de test nécessaire à l'obtention de résultats expérimentaux de conversion des vapeurs de pyrolyse. En amont de la conversion d'une charge réelle, une étude préliminaire sur des molécules modèles a été effectuée et sera présenté dans le **Chapitre IV**. Enfin nous avons étudié l'effet des différents catalyseurs sur la conversion des vapeurs de pyrolyse qui sera présenté dans le **Chapitre V**. La **Conclusion générale** dressera le bilan du travail effectué et des perspectives à venir.

Chapitre I :

Etude bibliographique

Table des matières

I. La lignocellulose.....	5
I.1. La cellulose.....	6
I.2. Les hémicelluloses.....	6
I.3. La lignine.....	7
I.4. Les minéraux et les extractibles organiques.....	9
I.5. Les moyens de conversions de la lignocellulose en énergie.....	9
I.5.1. Les voies biochimiques.....	10
I.5.2. Les voies thermochimiques.....	10
II. La pyrolyse.....	11
II.1. Bref historique de la pyrolyse.....	11
II.2. La pyrolyse.....	11
II.2.1. Le principe.....	11
II.2.2. Les différents types de pyrolyse.....	12
II.2.3. Les transferts de masse et de chaleur.....	14
II.3. La cinétique associée.....	14
II.4. Les procédés industriels de pyrolyse.....	16
II.4.1. Le lit fluidisé bouillonnant (BFB).....	16
II.4.2. Le lit fluidisé circulant (CFB).....	17
II.4.3. Le réacteur à cône rotatif.....	18
II.4.4. Les autres types de réacteur.....	18
II.5. L'utilisation actuelle de la pyrolyse.....	20
II.5.1. Production de charbon de bois.....	20
II.5.2. Production de combustible pour la gazéification.....	20
II.5.3. Production direct de biocarburants liquides.....	20
II.6. La qualité des bio-huiles brutes.....	21
III. La pyrolyse catalytique.....	23
III.1. Les moyens de promotions des bio-huiles.....	23
III.2. L'imprégnation de catalyseur sur la biomasse.....	24
III.2.1. L'effet de l'anion.....	25
III.2.2. L'effet du métal.....	26
III.3. L'utilisation d'un catalyseur in situ à la pyrolyse.....	26
III.3.1. Py/GC-MS.....	28
III.3.2. Lit fixe.....	28
III.3.3. Lit fluidisé.....	28
III.3.4. Conclusions sur la catalyse in-situ.....	29
III.4. La catalyse ex-situ à la pyrolyse.....	30
III.4.1. Réacteur de grande échelle.....	30
III.4.2. Réacteur à lit fixe de petite échelle.....	31
III.4.3. Conclusions sur la catalyse ex-situ.....	32
III.5. L'utilisation d'un catalyseur dans une étape ultérieure à la pyrolyse.....	34
III.5.1. L'amélioration de la qualité des huiles après leur formation.....	34
III.5.2. L'hydrodésoxygénation (HDO).....	34
III.5.3. Le « steam-reforming ».....	35
III.5.4. L'estérification.....	35

IV. Les molécules modèles.....	36
IV.1. La conversion de l'acide acétique.....	36
IV.1.1. La conversion thermique de l'acide acétique.....	36
IV.1.2. La conversion catalytique de l'acide acétique.....	37
a) <i>Sur les oxydes métalliques</i>	37
b) <i>Sur les zéolithes</i>	38
IV.1.3. L'acétone.....	38
IV.1.4. Les butènes.....	39
IV.2. La conversion du guaïacol.....	41
IV.3. Familles de molécules modèles et mécanismes réactionnels.....	41
IV.3.1. Familles de molécules modèles des bio-huiles.....	41
a) <i>Les acides carboxyliques</i>	41
b) <i>Les dérivés furaniques</i>	41
c) <i>Les composés phénoliques</i>	42
d) <i>Les sucres</i>	42
IV.3.2. Réactions pouvant se produire lors de la pyrolyse	43
a) « <i>Ketonization</i> ».....	43
b) « <i>Aldol condensation</i> ».....	43
c) « <i>Michael addition</i> ».....	44
d) « <i>Diels-Alder reaction</i> ».....	44
V. Les zéolithes.....	46
V.1. Généralités.....	46
V.2. La zéolithe « Mobil Five » : MFI.....	47
V.3. La catalyse acide.....	48
V.3.1. Sites de Brønsted.....	48
V.3.2. Sites de Lewis.....	49
V.4. La catalyse d'oxydoréduction.....	50
V.5. La catalyse bifonctionnelle.....	50
V.6. Formation des dépôts carbonés, désactivation et régénération des zéolithes...51	51
V.6.1. Formation des dépôts carbonés.....	51
V.6.2. Composition et vitesse de cokage.....	52
V.6.3. Désactivation.....	52
V.6.4. Régénération.....	53
Objectifs.....	54
Références bibliographiques.....	55

I. La lignocellulose

La biomasse représente un ensemble de matière organique vivante ou issue d'organismes vivants. Elle se compose majoritairement de carbone, d'hydrogène, d'oxygène et d'azote. Une simple classification de la biomasse terrestre permet de distinguer trois familles :

- La matière oléagineuse (colza, tournesol, palmier...)
- La matière à glucides (céréales, cannes à sucre, betteraves sucrières)
- La matière lignocellulosique (résidus forestiers, pailles, bagasses...)

Cette classification découle directement de la composition de la biomasse. Les deux premières catégories, cultivées par l'Homme, permettent la fabrication de biocarburant de première génération qui entre donc en concurrence avec l'alimentation.

La lignocellulose, quant à elle, est non-consommable par l'Homme mais a l'inconvénient d'être une ressource dispersée, car non-cultivée, et relativement variable en composition (*Figure I.1*). La lignocellulose nécessite une transformation selon des schémas de procédés complexes avec des rendements matières actuels médiocres.

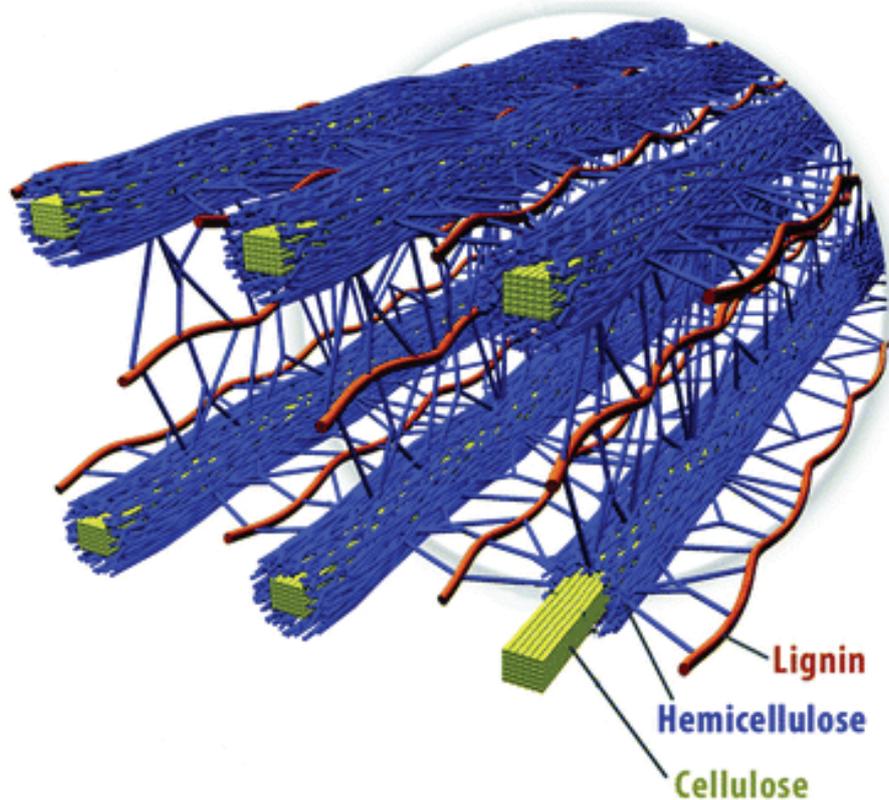


Figure I.1 : Structure de la biomasse lignocellulosique^[10]

Actuellement, seule la partie cellulose (20-50 % pds) est valorisée par l'industrie papetière ou pour la fabrication de bioéthanol. L'autre partie est composée, essentiellement, d'hémicellulose (15-40 % pds) et de lignine (20-35 % pds) qui sont encore peu valorisées^[11]. Enfin quelques composés extractibles ne représentent que quelques pourcents dans la composition de la lignocellulose. Les quantités de chaque constituant pouvant varier selon la partie de la plante ou le type de biomasse : bois tendres (conifères ou résineux), les bois durs (feuillus) et les plantes annuelles comme l'indique le *Tableau I.1*.

Source	Composition (%)			
	Cellulose	Hémicellulose	Lignine	Extractibles
Résineux (bois tendre)	40-44	25-29	25-31	n.d.
Sapin	48	20	27	≈5
Pin sylvestre	40	28	28	≈4
Pin maritime	47	25	26	≈2
Epicéa	39	30	27	≈4
Feuillus (bois dur)	43-47	15-35	16-24	n.d.
Hêtre	45	38	22	≈5
Bouleau	41	32	22	≈5
Chêne	44	19	20	≈15
Châtaignier	40	16	22	≈15
Plantes annuelles (herbe)	25-40	25-50	17-24	n.d.
Lin	63	12	3	≈22
Paille de blé	30	50	15	≈5
Bagasse	49	31	19	≈1
Panic érigé	37	29	19	≈15

Tableau I.1 : Composition de la biomasse lignocellulosique selon différentes origines [12,13]

I.1. La cellulose

La cellulose est un polymère linéaire de D-glucose lié par des liaisons glycosidiques de type $\beta(1-4)$, le motif répétitif est le dimère cellobiose. Des liaisons hydrogène intra et intermoléculaires confèrent une grande stabilité à sa structure semi-cristalline. Le degré de polymérisation est variable selon son origine et peut varier entre 500-10000 [14]. La cellulose est de loin le biopolymère le plus abondant sur terre (*Figure I.2*).

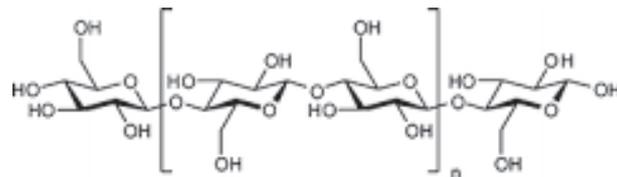


Figure I.2 : Structure de la cellulose

La cellulose est insoluble dans l'eau et les solvants organiques neutres, mais se dissout dans les acides forts comme les acides sulfuriques ou chlorhydriques concentrés. Sa dégradation (pyrolyse) s'effectue aux alentours de 240-350 °C et produit des sucres anhydres tels que le lévoglucosan [15] et de nombreux autres produits.

I.2. Les hémicelluloses

Les hémicelluloses sont des hétéropolymères ayant comme monomères des pentoses (xylose, arabinose), des hexoses (glucose, mannose, galactose) et des acides carboxyliques [16]. Elle est composée quasi exclusivement de ces 5 monosaccharides dont le nombre d'unités de répétition est d'environ 150 (*Figure I.3*). Les liaisons glycosidiques sur la chaîne latérale sont

de type $\beta(1-4)$ et, sur les ramifications, de type $\alpha(1-2)$ et $\alpha(1-3)$. La composition de l'hémicellulose varie significativement selon le végétal dont elle est issue expliquant que l'on parle des hémicelluloses et non de l'hémicellulose.

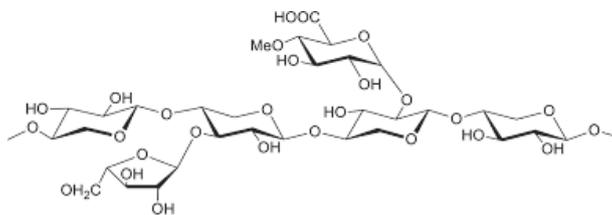


Figure I.3 : Structure d'une hémicellulose

Les hémicelluloses jouent le rôle de pontage entre les fibres de cellulose, la matrice de la lignine et d'autres composés de la paroi végétale. Contrairement à la cellulose, les hémicelluloses ont tendance à être plus courtes et plus ramifiées et donc moins cristalline. Elle est donc plus soluble dans l'eau, surtout au-delà de 200 °C, ou dans les acides plus dilués^[17]. La cellulose et l'hémicellulose forment l'ensemble de tous les polysaccharides, l'holocellulose.

I.3. La lignine

La lignine est un biopolymère très différent des deux précédemment cités en termes de structure et de composition (Figure I.4). Tandis que les hydrates de carbone (cellulose et hémicellulose) sont des molécules de sucres fixées les unes aux autres en longues chaînes, la lignine, elle, se comporte comme un liant à l'égard des fibres de cellulose. Elle est constituée d'unités phénylpropanes plus ou moins méthoxylées. Sa température de décomposition est comprise entre 160 et 900 °C.

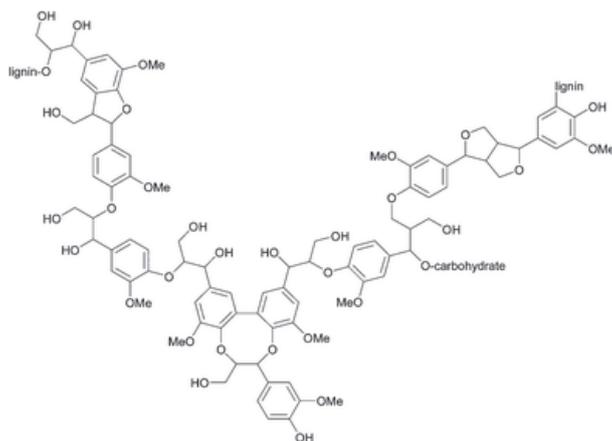


Figure I.4 : Structure de la lignine

L'alcool *p*-coumarylique, l'alcool coniférylique et l'alcool sinapylique^[12] forment ces unités hydroxyphénylpropanes de trois types selon qu'elles sont substituées sur le noyau aromatique de 0, 1 ou 2 groupes méthoxy (Tableau I.2). Ces unités sont respectivement nommées : *p*-hydroxyphényle (notée H), guaiacyle (G) et syringyle (S). Les carbones des monomères sont numérotés d'une façon particulière spécifique à la lignine^[11]. Le carbone qui relie la chaîne aliphatique au noyau aromatique est numéroté 1 tandis que le numéro 4 est

assigné au carbone portant la fonction alcool. Les carbones de la chaîne sont nommés α , β et γ , C_α étant le carbone aliphatique lié au C_1 (**Tableau I.3**).

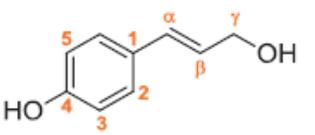
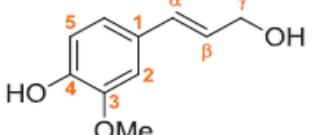
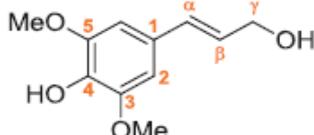
Monolignol	 Alcool p-Coumarylique	 Alcool Coniférylique	 Alcool Sinapylique
Unité	p-Hydroxyphényle (H)	Guaiacyle (G)	Syringyle (S)
Résineux (bois tendre)	n.d.	90-95%	5-10%
Feuillus (bois dur)	n.d.	50%	50%
Plantes annuelles (herbe)	5%	75%	25%

Tableau I.2 : Teneur des monolignols dans les différentes familles de la lignocellulose [12,18]

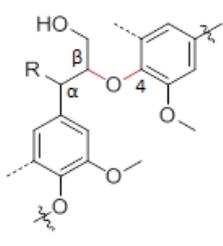
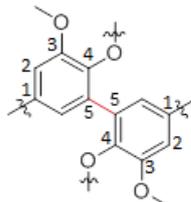
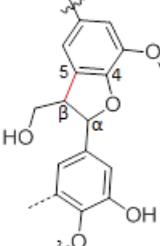
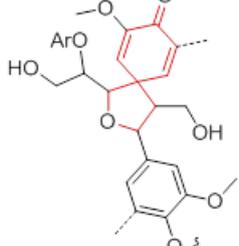
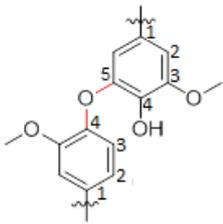
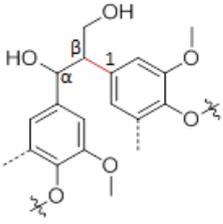
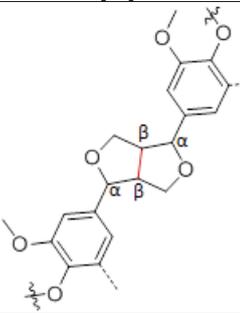
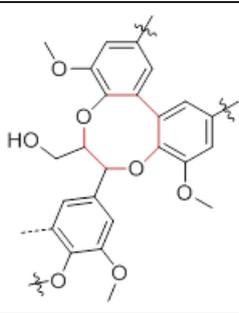
Liaison	β -O-4	5-5	β -5	Spirodienone
Structure				
Résineux (bois tendre)	46%	19-22%	9,5-11%	n.d.
Feuillus (bois dur)	60%	9%	4,5%	n.d.
Liaison	4-O-5	β -1	β - β	Dibenzodioxocine
Structure				
Résineux (bois tendre)	3,5-4%	7%	2%	n.d.
Feuillus (bois dur)	6,5%	7%	3%	n.d.

Tableau I.3 : Proportions de différentes liaisons dans la lignine [12,18]

Ces unités monomériques sont liées par des liaisons éthers ou carbone-carbone créant ainsi une grande diversité de liaisons possibles. Ces liaisons sont formées lors d'une étape de combinaison aléatoire de radicaux durant l'oxydation enzymatique ^[19]. Ainsi, la principale liaison obtenue est la liaison éther β -O-4 dans les bois durs (60 %) et les bois tendres (50 %). Les autres liaisons éthers sont de types 4-O-5 mais elles ne représentent que 4 à 7 % pds selon le type de bois. Enfin, les liaisons C-C sont de type 5-5 (18%), phenylcoumaran β -5 (11%), diarylpropane β -1 (7%) et β - β (2%).

Ces assemblages conduisent à un enchaînement de cycles aromatiques dont le squelette très rigide assure la tenue mécanique, parfois remarquable, des plantes, limite la perméabilité (structure chimique lipophile) et agit comme liant entre les cellules (structure tridimensionnelle). Les énergies de dissociation de ces liaisons ont été calculées et, comme attendu, les liaisons éthers sont plus faciles à rompre que les liaisons C-C ^[20].

Enfin, des liaisons covalentes et hydrogène avec les hémicelluloses permettent à la lignine de former une matrice complexe. Le caractère hydrophobe de la lignine permet d'éviter l'absorption incontrôlée de l'eau dans la paroi végétale. La lignine joue aussi le rôle de barrière aux attaques fongiques et bactériennes des fractions glucidiques.

I.4. Les minéraux et les extractibles organiques

Comme leurs noms l'indiquent, les extractibles sont des composés de la biomasse que l'on peut extraire avec des solvants. Les extractibles regroupent toute une famille de composés présents dans la biomasse lignocellulosique autres que les macromolécules constitutives. Leur nature et leur teneur sont très diverses selon les espèces. Les extractibles organiques peuvent être classifiés en trois familles de produits :

- Les composés phénoliques (tannins, flavonoïdes, stilbènes ...),
- Les terpénoïdes et terpènes (limonène, carotène, α -pinène...),
- Les composés aliphatiques (résines, acides gras, alcaloïde...).

Ces molécules donnent les caractéristiques particulières à une essence, c'est-à-dire sa couleur, son odeur et aussi sa résistance aux agents de dégradation biologique.

La biomasse comporte également des composés inorganiques dont les principaux sont : le silicium, le potassium, le sodium, le phosphore, le magnésium, le calcium, etc... Ils restent dans les cendres lors de la combustion.

Les disponibilités de la ressource lignocellulosique sont disponibles dans l'**Annexe A**.

I.5. Les moyens de conversions de la lignocellulose en énergie

La production de chaleur à partir du bois remonte à plusieurs millénaires. Le faible coût du charbon d'abord, puis des produits pétroliers et du gaz naturel dans le courant du XXème siècle ont conduit à son abandon pour ses emplois thermiques, à l'exception des particuliers et des industries utilisant le bois comme matière première. Le redéveloppement de ces technologies, particulièrement celles employées pour la production de biocarburants, implique un effort de recherche important.

Ainsi, plusieurs modes de transformations de la biomasse en énergie sont possibles, les procédés biochimiques et les procédés thermochimiques.

I.5.1. Les voies biochimiques

La méthanisation est l'assimilation par des micro-organismes de la matière organique biodégradable pour former du méthane et du dioxyde de carbone (biogaz). Cette digestion anaérobie ^[21] des résidus produit des molécules organiques renfermant de l'énergie au moyen de réactions faiblement exothermiques d'où la nécessité d'apporter de la chaleur au milieu réactionnel. Elle se distingue de la digestion aérobie par des micro-organismes qui ont tendances à oxyder au maximum la matière organique en CO₂ et H₂O.

La fermentation alcoolique permet la production d'alcools (éthanol) et d'acides à partir de sucres. Les sucres peuvent être issus des plantes sucrières (betterave, canne à sucre...), de l'amidon des plantes amylacées (blé, orge, maïs, manioc, riz, pommes de terre...) ou de cellulose et d'hémicellulose (bois, pailles, herbes, papiers...). L'amidon et l'holocellulose nécessitent par contre une étape préliminaire d'hydrolyse enzymatique ou chimique permettant leur transformation préalable en sucre ^[22].

I.5.2. Les voies thermochimiques

La combustion ^[23] désigne la réaction d'oxydation complète de la biomasse avec l'air injecté dans un four. D'abord, l'humidité de cette biomasse s'élimine par évaporation puis, les chaînes organiques macromoléculaires se rompent en formant des molécules plus petites. Ces derniers s'oxydent au contact de l'air et forment ainsi les flammes qui permettent de poursuivre l'échauffement de la biomasse et ainsi de former de nouvelles molécules plus courtes, etc. A la fin seuls des composés organiques non dégradés restent pour cause de combustion incomplète.

Contrairement à la combustion qui effectue la destruction exothermique de la biomasse par oxydation totale en présence d'un excès d'air, la gazéification ^[24] s'effectue en présence d'un défaut d'air ou d'oxygène par rapport à la stœchiométrie : il n'y a plus d'oxygène dans le gaz de synthèse produit (syngas). Il contient principalement du monoxyde carbone et de l'hydrogène et permet de synthétiser de l'ammoniac, de l'hydrogène, du méthanol ou du diesel par le procédé Fisher-Tropsch.

Enfin, la pyrolyse est la destruction thermique de la biomasse en absence d'air ou d'oxygène.

II. La pyrolyse

Du grec *pur*, *puros* « feu » et du suffixe *-lyse* « dissolution », la pyrolyse signifie séparation par le feu. C'est une méthode à température moyenne (450-550°C) pour produire gaz, huiles et charbon (charcoal) à partir de biomasse, pouvant être utilisé de façon plus avancée à la production de combustibles ou de produits chimiques valorisables. Utilisée depuis l'Antiquité pour la production de charbon de bois, elle est toujours la conversion thermochimique, de biomasse en combustibles, la plus courante.

II.1. Bref historique de la pyrolyse

Il y a environ 30 000-38 000 ans, le charbon de bois était le premier matériau synthétisé par l'Homme ^[25]. Plusieurs millénaires plus tard, les civilisations grecques et romaines exploitèrent considérablement le bois de la forêt Méditerranéenne pour leur industrie. Il faudra attendre le XIX^{ème} siècle pour voir publier plusieurs travaux indiquant la forte influence des conditions expérimentales sur les propriétés des produits de pyrolyse sur ce procédé tel que « Traité de Métallurgie » de Gruner ^[26] ou Violette ^[27] avec « Mémoire sur les charbon de bois ».

Les liquides issus de la pyrolyse du bois étaient également récupérés dans les temps antiques, comme les civilisations Méditerranéennes et nordiques, après avoir enlevé le charbon du fourneau. Leur utilisation allait de l'enrobage des bateaux à l'embaumement des corps (civilisation Egyptienne). Plusieurs travaux pionniers, montrant que les liquides obtenus par distillation du bois contiennent plusieurs phases (eau, huiles légères, acides pyrolytiques, goudron, etc...) et une grande quantité de produits non-identifiés, ont été publiés aux XVIII^{ème} et XIX^{ème} siècle.

Ainsi, l'influence des conditions opératoires sur les fractions de liquides et de charbon ont été démontrée (une lente montée en température produit plus de charbon tandis qu'un intense et chauffage rapide augmente la production d'huiles aussi bien que les gaz) ^[26,27].

Plus tard, en 1923, de nouvelles expériences de distillation du bois réalisées sous vide avec une vitesse de chauffe rapide montrèrent que la fraction en goudron augmente de 10 à 44% en changeant de couleur (couleur clair, plus transparent, etc...) et, dans le même temps, la fraction en charbon diminue de 30 à 10%. Les auteurs conclurent, que les conditions de réactions sous vide empêchent les réactions secondaires et que le caractère exothermique, ordinaire de la distillation du bois, n'est pas dû aux réactions primaires mais secondaires. Ces notions de réactions primaires et secondaires, d'exothermicité et de l'existence de différents types de charbon, qui seront discutés au milieu du XX^{ème} siècle, étaient déjà mises en évidence ^[28].

Enfin des travaux montrèrent que le levoglucosan était le composé majoritaire de la pyrolyse de la cellulose dès 1918.

II.2. La pyrolyse

II.2.1. Le principe

L'élévation de la température d'un composé organique en milieu anaérobie a pour effet de dégager les composés qu'ils renferment sous forme de gaz. D'abord l'eau qu'il contient (jusqu'à 100°C) par des réactions de séchage, puis des composés organiques volatiles par

désorption (jusqu'à 350°C) : ces réactions sont endothermiques. Avec l'élévation de la température au-delà de 350°C, les macromolécules se cassent pour fournir des molécules plus courtes à l'état de gaz, de liquides ou de solides suite à une décomposition spontanée du composé organique. Ces réactions se poursuivent jusqu'à qu'il ne reste plus que le charbon. Sans apport de chaleur externe, la réaction cesse avant d'atteindre 400°C mais le charbon de bois obtenu contient alors des goudrons acides ayant un caractère corrosif. Une température minimale de carbonisation de 500°C est nécessaire pour obtenir un minimum de qualité chimique. Afin d'améliorer le rendement énergétique, il convient de partir d'un bois séché (12-18% d'humidité) au lieu d'un bois fraîchement coupé (40 à 60% d'humidité) [29].

La pyrolyse est donc une combinaison complexe de réactions concurrentes et consécutives en l'absence d'oxygène :

- Des réactions primaires de dégradation de la matrice organique solide, via des réactions de dépolymérisation et de fragmentation (déshydratation, décarboxylation et décarbonylation). Ces réactions conduisent à la formation de charbon et de vapeurs primaires qui se dégagent des particules.
- Des réactions secondaires de ces vapeurs organiques en phase gazeuse, plus ou moins avancées selon les conditions : réactions de craquage par décarboxylation et déshydratation, et de condensation/réarrangement.

A noter qu'il faut bien différencier la pyrolyse de la liquéfaction directe de la biomasse qui est également une conversion thermique anaérobie mais s'opère dans un milieu liquide [30].

II.2.2. Les différents types de pyrolyse

De façon plus développée, la pyrolyse peut être effectuée sous différentes conditions afin de récupérer tous les composants et de maximiser le rendement en un produit désiré, solide, liquide ou gaz. On peut alors les classer en plusieurs catégories, tels que la carbonisation, la distillation, la pyrogazéification, la pyroliquéfaction ou encore la torréfaction. Au final, Bridgwater les classent en 5 différents modes [31] regroupés dans le **Tableau I.4**.

	Torréfaction	Pyro-gazéification	Carbonisation	Pyrolyse intermédiaire	Pyrolyse rapide
Température (°C)	≈ 290	≈ 750-900	≈ 400	≈ 500	≈ 500
Temps de séjour (s)	≈ 600-3600		Des jours	≈ 10-30	≈ 1
Liquide	0%	5%	30%	50%	75%
Solide (char)	80% (Solide)	10%	35%	25%	12%
Gaz	20%	85%	35%	25%	13%

Tableau I.4 : Les différents types de pyrolyse

Ainsi, les fractions relatives en char, en huiles ou en gaz peuvent être plus ou moins favorisées. Par exemple une température et un temps de résidence court favoriseront la

production de liquide (bio-huiles) alors qu'une pyrolyse lente (carbonisation) favorisa la production de solide^[32].

Pour maximiser la fraction en liquide (bio-huiles), une température de 500°C est requise. Mais le temps de séjour peut encore faire varier grandement les différentes fractions à une même température (**Figure I.5**). Ainsi un temps de séjour autour de la seconde maximise la fraction liquide et minimise la fraction solide, c'est la pyrolyse rapide.

Le but de la pyrolyse rapide est d'empêcher les produits de décomposition primaire soit :

- En étant craqué thermiquement ou par catalyse (sur le charbon déjà formé) en petites molécules de gaz non-condensable.
- En étant recombiné/polymérisé au charbon (précurseurs).

Il est essentiel de créer un temps de résidence court, à la fois à l'intérieur de la particule mais également dans le réacteur avant le condenseur.

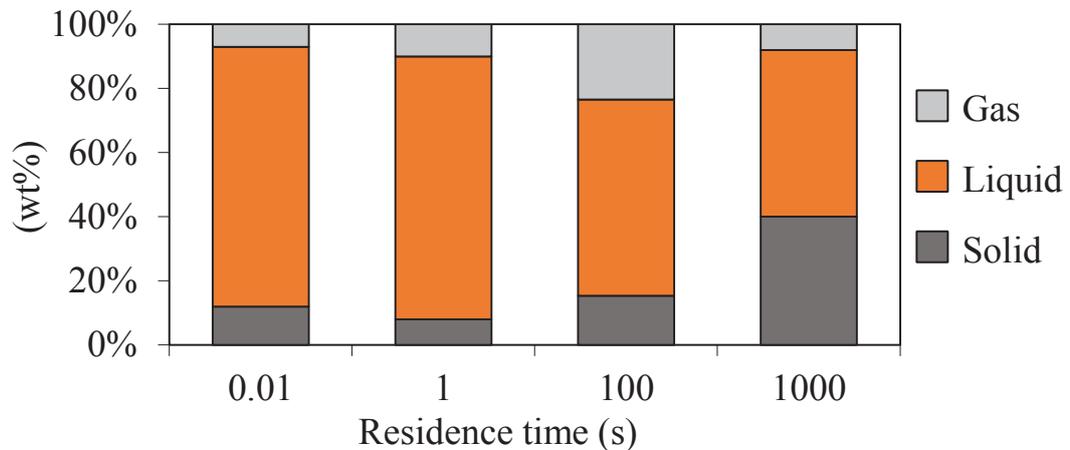


Figure I.5 : Influence du temps de résidence sur la composition de la pyrolyse à 500°C^[33]

La pyrolyse est réalisée par un rapide transfert de la chaleur à la surface d'une particule de biomasse, puis par une conduction de la chaleur à l'intérieur de cette particule. Ainsi, la taille de la particule influe sur le gradient de température à l'intérieur de la particule. C'est pourquoi, la taille de la biomasse a un effet important sur la vitesse apparente de conversion et sur la distribution en produits.

Le concept de la pyrolyse rapide dans laquelle les particules de biomasse sont inférieures à 1 mm permettant de meilleurs rendements en huiles, était adopté. Mais plus tard, des travaux^[34,35] ont démontré que le rendement en huiles est beaucoup moins dépendant de la taille de la particule de biomasse et du temps de résidence que ce qui était originellement présumé. La composition de l'huile est, cependant, toujours sensible à ces paramètres.

De plus l'influence de la taille de la particule de biomasse diffère selon le type de réacteur de pyrolyse utilisé. Ainsi pour les réacteurs à lit fluidisé il est préférable d'utiliser des particules de biomasse inférieures à 2 mm tandis que, pour les lits fixes, la taille de la biomasse peut varier beaucoup plus sans affecter le rendement en huiles^[36].

Lors de la pyrolyse, l'hémicellulose se décompose, à partir de 220°C jusqu'à 400°C. La cellulose commence à se décomposer autour de 310°C et forme des gaz non-condensables et des vapeurs organiques condensables entre 320 et 420°C. La lignine est la plus difficile à décomposer, bien qu'elle commence à subir des transformations à 160°C, il faut atteindre des températures de 800 à 900°C pour une décomposition complète. La pyrolyse étant limitée à 500°C en général, la lignine (jusqu'à 45% en poids) et l'hémicellulose (environ 20% en poids) forment majoritairement les résidus solides (charbon)^[37].

II.2.3. Les transferts de masse et de chaleur

Normalement, les fluides produits sont supposés être immédiatement éliminés sans possibilité de réactions subséquentes dans les alentours de la couche de la particule. Dans le cas d'une température externe constante, deux cas extrêmes sont alors considérés : le régime ablatif, où les réactions apparaissent dans une très fine couche proche de la surface de la particule, et le régime chimique, où les réactions apparaissent dans le volume entier, uniforme en température, de la particule.

Dans le régime chimique, la température à laquelle la réaction commence varie entre des limites relativement étroites même pour des conditions externes très différentes et ne dépend que faiblement de la valeur de l'enthalpie. Une stabilisation de la température solide est alors observée alors que la réaction se poursuit jusqu'à la consommation totale, cet effet augmentant au fur et à mesure de l'enthalpie. Dans le régime ablatif, la particule se rétracte rapidement à une vitesse constante avec un profil de température à l'état stable dans la couche d'ablation. La température de réaction est toujours inférieure à celle du régime chimique et dépend aussi modérément des conditions choisies, notamment avec l'enthalpie^[38].

Ces résultats donnent une explication théorique au phénomène de « fusion »^[39] reporté par différents auteurs pour décrire la pyrolyse rapide de la biomasse. Ce type de comportement devrait être probablement observé pour chaque réaction du type Solide→Fluides, si les fluides sont des liquides, le phénomène ressemble à une fusion; si ce sont des gaz, cela ressemble à une sublimation. La stabilisation de la température est le résultat de deux phénomènes. Le premier est une compétition entre le flux de chaleur nécessaire pour chauffer le solide et le flux de chaleur requis par la réaction se produisant à une certaine vitesse. Le second phénomène est que les réactions apparaissent pendant un très court laps de temps et la température n'a pas le temps d'augmenter. Cette température de « fusion » a été mesurée à 466°C^[40].

La température de réaction ou la vitesse de chauffe peuvent être significativement différentes selon le régime dans lequel on se trouve. Cela signifie que le solide peut se décomposer en fonction de plusieurs procédés chimiques possibles, caractérisés par des énergies d'activation et/ou des sélectivités. Ainsi la nature des produits de la pyrolyse peut dépendre de la taille initiale de la particule (très grande ou très petite).

II.3. La cinétique associée

La *Figure I.6* donne une illustration des phénomènes réactionnels ayant lieu lors de la pyrolyse de biomasse, proposé par Shafizadeh^[41-43], sachant que d'autres mécanismes ont été proposés antérieurement^[44]. La particule de biomasse est d'abord décomposée en char et en vapeurs de pyrolyse, qui contiennent à la fois des gaz permanents (CO, CO₂, CH₄) et des gaz condensables en liquides. Les molécules organiques (ayant une masse molaire pouvant atteindre 20 000 g.mol⁻¹) sont alors sujettes à la seconde étape, de craquage, qui peut être accéléré par contact direct avec le charbon de pyrolyse. Les vapeurs ainsi que des fines particules de charbon sont ensuite entraînées jusqu'au condenseur où sont collectés les huiles. Durant le stockage des bio-huiles sur une longue période, des réactions de repolymérisation peuvent avoir lieu et qui peuvent être accompagnées de la production d'eau et de dioxyde de carbone. Ce mécanisme se déroule en 3 étapes dont la première, la décomposition de la biomasse, est une réaction de premier ordre.

Un autre modèle est proposé par Broido^[45] à partir de résultats expérimentaux obtenus par analyse thermogravimétrique (ATG) sous vide de la pyrolyse de la cellulose. Ce modèle inclut une étape initiale avec une grande énergie d'activation durant laquelle la cellulose initiale

donne un composé nommé la « cellulose active » se décomposant ensuite en deux étapes concurrentes.

Ainsi, Bradbury [46] a pu proposer un nouveau modèle avec la cellulose active suivi de deux réactions compétitives de premier ordre. Sa pyrolyse de la cellulose était réalisée sous pression réduite (inférieur à 15 Torr) de manière à prévenir les réactions secondaires. En fait, les auteurs montrent que la fraction en char augmentent si la pression et la taille de l'échantillon augmente. Le domaine de température s'étendait de 259°C à 341°C pour quelques minutes à une heure de pyrolyse. En-dessous du domaine de température, les résultats mettent en évidence un changement dans le régime de perte de masse attribué à une grande énergie d'activation durant laquelle la cellulose passe de la forme inactive à active sans perte de masse.

Ce modèle est traditionnellement appelé le « Broido Shafizadeh » (BS) modèle. Il est très souvent cité et utilisé par beaucoup d'auteurs. Le mécanisme est présenté sur la **Figure I.6**.

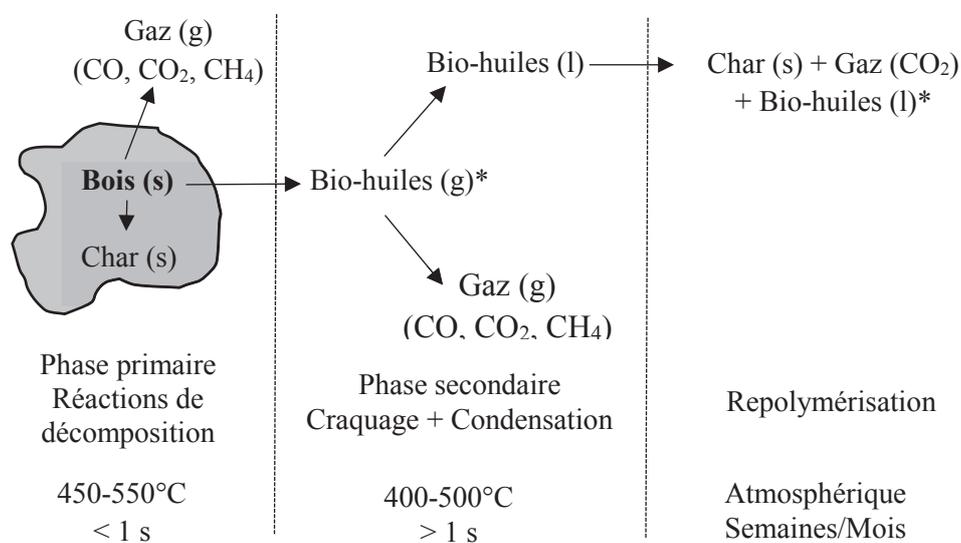


Figure I.6 : Représentation des mécanismes de réaction pour la pyrolyse du bois

En dépit de la large variation dans la composition et de la structure de la biomasse et de la complexité de la pyrolyse, beaucoup de scientifiques proposent encore un modèle à une seule particule basé sur la chimie fondamentale et les phénomènes physiques prenant place à l'intérieur des particules [44]. Les données de cinétique sont proposées pour la pyrolyse du bois mais de petites variations dans la teneur en cendres peuvent sérieusement affecter les ordres des réactions et probablement le mécanisme de la pyrolyse lui-même. Car, après tout, il peut être difficilement attendu qu'une simple étape d'un mécanisme de cinétique puisse expliquer tous les faits concernant le comportement de la pyrolyse.

Par conséquent, bien que son pouvoir prédictif soit limité, la modélisation est toujours utile pour comprendre, conceptuellement, la pyrolyse.

Le mécanisme de Bradbury [46] a été développé pour la pyrolyse de la cellulose mais Di Blasi [44] assume que ce mécanisme est applicable aux deux autres composants de la biomasse. Ainsi, dans son analyse, il donne les constantes cinétiques d'Arrhenius de la phase primaire de chaque constituant de la biomasse selon les réactions du **Tableau I.5**. Ces résultats sont dérivés de Ward et al. [47] et leur étude de la pyrolyse du bois sous vide par ATG.

	C	Constantes cinétiques : A (s ⁻¹), E (kJ.mol ⁻¹)		
		Cellulose	Hémicellulose	Lignine
k ₁		$2,80 \times 10^{19} \exp(-242,4/RT)$	$2,10 \times 10^{16} \exp(-186,7/RT)$	$9,60 \times 10^8 \exp(-107,6/RT)$
k ₂		$3,28 \times 10^{14} \exp(-196,5/RT)$	$8,75 \times 10^{15} \exp(-202,4/RT)$	$1,50 \times 10^9 \exp(-143,8/RT)$
k ₃		$1,30 \times 10^{10} \exp(-150,5/RT)$	$2,60 \times 10^{11} \exp(-145,7/RT)$	$7,70 \times 10^6 \exp(-111,4/RT)$
v _c		0,35	0,60	0,75

Tableau I.5 : Mécanisme et constantes cinétiques de la pyrolyse du bois basé sur la contribution des 3 principaux composés

Les réactions secondaires à partir des réactions des vapeurs de goudrons primaires s'effectuent à plus haute température. Elles altèrent à la fois le rendement et la composition des produits de la pyrolyse. Elles peuvent apparaître dans les pores des particules, pendant la dégradation primaire, de manière homogène dans la phase vapeur et de manière hétérogène sur la surface du char et des particules. Ces réactions peuvent, ainsi, être catalysées par différents matériaux comme, en premier lieu, le charbon. Les réactions secondaires classifiées comme homogène et hétérogène incluent des procédés comme le craquage, l'oxydation partielle, la repolymérisation et la condensation.

II.4. Les procédés industriels de pyrolyse

II.4.1. Le lit fluidisé bouillonnant (BFB)

Ce lit fluidisé bouillonnant est composé de sables et de fines particules de biomasse (entre 2 et 3 mm). Le gaz est injecté verticalement avec suffisamment de vitesse pour générer un violent mélange entre le gaz et le solide pour former une émulsion ressemblant à un fluide. Il est alimenté par la recirculation du gaz de pyrolyse après passage dans un cyclone et condensation de l'huile produite tandis que le lit est chauffé par la combustion externe des gaz et du char produits. Le char est extrait du lit au moyen d'un trop-plein qui rejoint les poussières collectées au cyclone précédent permettant d'éviter son action catalytique de craquage sur les vapeurs produites. Les lits fluidisés sont caractérisés par un transfert de masse et chaleur important entre le gaz et les particules (plus de $500 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$), très favorable à la pyrolyse rapide. Ainsi le lit fluidisé bouillonnant présente des rendements en liquide compris entre 70 et 75% pour des temps de séjours de 1 à 2 s.

Ce procédé a été développé par l'université de Waterloo au Canada (Waterloo Flash Pyrolysis Process – WFPP) au début des années 1980. L'université de Hambourg, d'Aston, de Leeds, de Saragosse, de Stuttgart en possèdent un également mais notamment celui de l'Union Fenosa à Meirama en Espagne permet d'atteindre des débits de 200 à 250 kg.h⁻¹, et ils existent beaucoup d'autres réacteurs de ce type dans le monde ^[31].

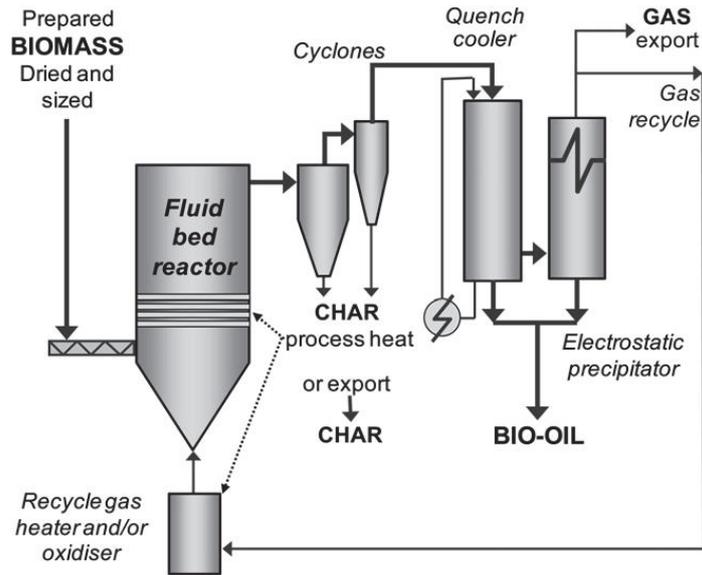


Figure I.7 : Schéma d'un lit fluidisé bouillonnant^[31]

II.4.2. Le lit fluidisé circulant (CFB)

Les lits fluidisés circulants diffèrent des lits fluidisés bouillonnants par la quantité de gaz utilisé pour fluidiser le lit. Dans ce cas, le lit est entraîné jusqu'à un premier cyclone où se sépare le sable pour être réintroduit dans le lit fluidisé. Un second cyclone capte le coke et le gaz de pyrolyse chaud retourne au lit après extraction de l'huile produite. La circulation rapide du lit favorise l'attrition des particules de char. Ce système est ainsi plus compliqué à mettre en place et à opérer que le lit fluidisé bouillonnant. La biomasse peut être convertie en bio-huiles à un rendement supérieur à 70%.

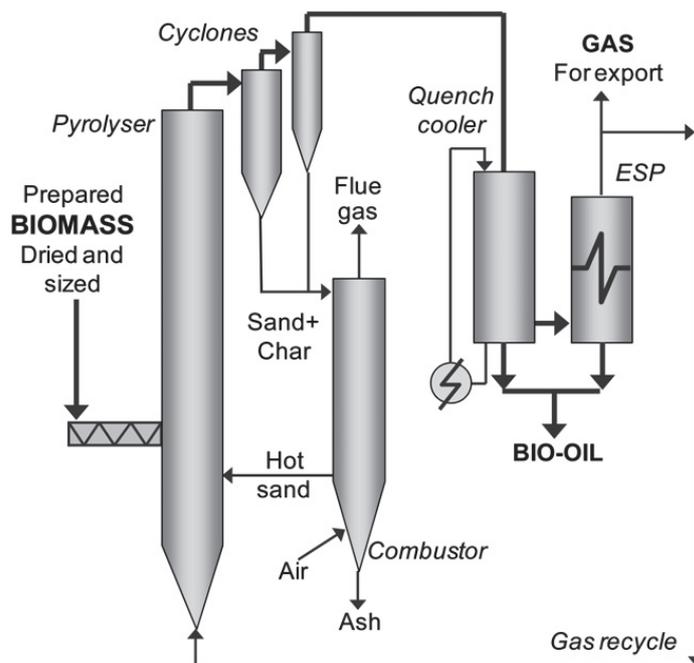


Figure I.8 : Schéma d'un lit fluidisé circulant^[31]

Le premier procédé CFB a été développé par l'université de Western Ontario à la fin des années 1970 et au début des années 1980. La compagnie Canadienne Ensyn Technologies Inc. (ETI) a développé une application industrielle à leur procédé RTP (Rapid Thermal Processing) permettant de produire plusieurs centaines de kilogrammes par heure. La commercialisation de ce procédé est possible pour la production d'agent brunissant et de fumées liquides pour l'industrie alimentaire mais également pour la production de résines en grande quantité avec notamment leur agrandissement en 2002 [48]. En 2009, ils ont annoncé commercialiser leur technologie de pyrolyse pour la substitution des fuels et la production d'électricité. D'autres exemples de lit fluidisé circulant existent en Finlande (VTT, Metso/UPM), en Chine ou au Royaume-Uni.

II.4.3. Le réacteur à cône rotatif

L'université de Twente aux Pays-Bas a développé un réacteur de pyrolyse à cône rotatif. Il comporte deux cônes coaxiaux à génératrices parallèles et axe vertical en rotation. Les petites particules de biomasse (200 μm) sont mélangées à du sable et circulent entre ces cônes en profitant d'un transfert de chaleur intense depuis la surface des cônes. De façon similaire au procédé CFB, le sable et le char sont séparés des vapeurs de pyrolyse et transportés jusqu'à la chambre de combustion du lit où le char est brûlé pour chauffer le sable avant son passage dans le réacteur. Ce système est connu pour ses grands débits de solides et un temps de résidence de ses vapeurs court.

Des unités de 10 à 50 $\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$ ont été réalisées par la société BTG (Biomass Technology Group) puis un réacteur conique a été intégré dans un système de sable circulant permettant de produire jusqu'à 250 $\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$. Ce programme de développement culmina jusqu'à la fabrication d'une unité commerciale en Malaisie pouvant pyrolyser jusqu'à 50 tonnes par jour de résidus de fruits en grappes [49].

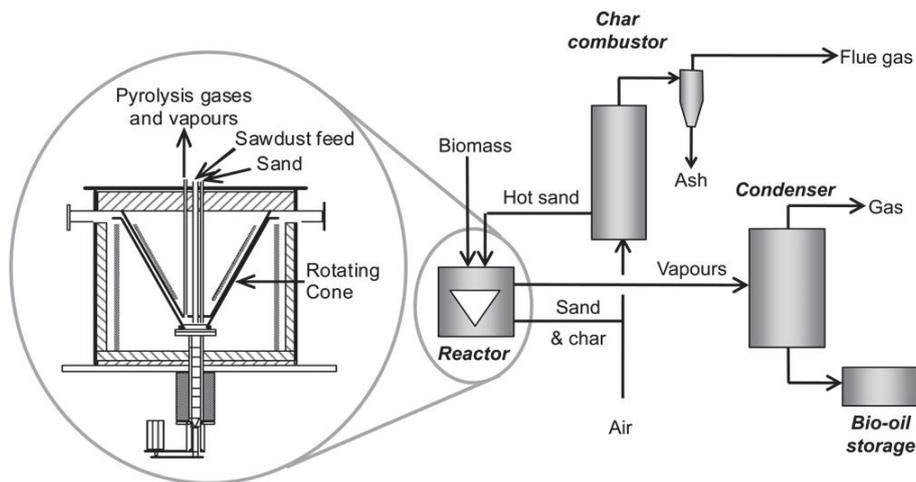


Figure I.9 : Schéma d'un réacteur à cône rotatif [31]

II.4.4. Les autres types de réacteur

Le **Tableau I.6** donne les plus grands procédés de production des bio-huiles de pyrolyse à l'heure actuelle dans le monde.

Chapitre I : Etude bibliographique

Organisation	Pays	Technologie	Capacité (kg/h)	Applications	Statut
Pilotes					
ABRITech	Canada	Auger	70-700	Carburant	Opérationnel
Agri-Therm/ Université de Western Ontario	Canada	Lit fluidisé	420	Carburant	Mise à niveau
Biomass Engineering Ltd.	Royaume-Uni	Lit fluidisé	250	Carburant et produits	Construction
BTG	Pays-Bas	Cône rotatif	200	Carburant et produits chimiques	Opérationnel
Ensyn Several	Canada & USA	Lit fluidisé circulant	3-3100	Carburant et produits chimiques	Opérationnel
Fraunhofer UMSICHT	Allemagne	Ablative	250	Carburant	Mise en service
GTI	USA	Hydropyrolyse	50	Carburant pour le transport	
Université de l'Iowa	USA	Lit fluidisé	10	Huiles fractionnées pour carburants et produits	Opérationnel
KIT	Allemagne	Double Auger	1000	Carburant pour le transport	Mise en service
Metso	Finlande	Lit fluidisé	300	Carburant	Opérationnel
Université du Mississippi	USA	Auger	200	Carburant	Construction
National Renewable Energy Laboratory	USA	Lit fluidisé	12	Carburants et produits chimiques	Opérationnel
Pytec	Allemagne	Ablative	250	Carburant	Mise en service
Red arrow	USA	Circulant	125-1250	Produits alimentaires et carburant	Opérationnel
Renewable oil International LLC	USA	Auger/ lit mouvant	105	Carburant	Opérationnel
RTI International	USA	Pyrolyse catalytique rapide	40	Carburant pour le transport	Construction
UDT	Chili	Lit fluidisé	15	Carburant et produits chimiques	Opérationnel
UOP	USA	Lit fluidisé circulant	40	Carburant pour le transport	Construction
Université des Sciences et Technologie	Chine	Lit fluidisé	120	Carburant	Opérationnel
Virginia Tech	USA	Lit fluidisé	250	Carburant	Opérationnel
VTT	Finlande	Lit fluidisé	20	Carburant	Opérationnel
Unités commerciales					
BTG-BTL / EMPYRO	Pays-Bas	Cône rotatif	5,000	Carburant	Opérationnel
Fortum - VALMET	Finlande	Lit fluidisé	10,000	Carburant	Opérationnel
AE Cote-Nord Bioenergy / Ensyn	Canada	Lit fluidisé	9,000	Carburant	Construction
Red Arrows - Ensyn	Canada	Lit fluidisé	1,667	Carburant	Opérationnel
Ensyn	Canada	Lit fluidisé	3,500	Carburant	Opérationnel
Genting	Malaisie	Cône rotatif	2,000	Carburant	Dormant
KiOR	USA	Pyrolyse catalytique rapide	21,000	Carburant pour le transport	Dormant

Tableau I.6 : Procédés de production de bio-huiles de pyrolyse (au-dessus de 10 kg.h⁻¹) ^[50]

Le système de la pyrolyse ablative est composé de lames rotatives qui pressent les particules de biomasse contre une surface portée à haute température (<600°C) par la friction et/ou par chauffage direct. Un film de pyrolysats apparaît alors, et est évacué instantanément par la force centrifuge ce qui permet de poursuivre l'abrasion de la biomasse. Cette technique est testée par l'université d'Aston (Royaume-Uni) avec une installation de 1 à 2 kg.h⁻¹, ou encore BBC (Canada) de 10 à 25 kg.h⁻¹ dans les années 1990.

Le réacteur vortex permet l'introduction des particules de biomasse tangentiellement à l'intérieur d'un tube chauffé (>600°C) au moyen de vapeur à grande vitesse (1200 m.s⁻¹). Ce

procédé a été développé par NREL (National Renewable Energy Laboratory) à Golden (USA) sur des pilotes de 20 kg.h⁻¹.

Le pyroclage sous vide a été mis au point par l'institut Pyrovac Inc. à Sainte-Foy au Canada (Université Laval). Ce procédé « Pyroclage Vacuum Process » utilise un sel fondu (nitrate de potassium, nitrite de sodium et nitrate de sodium à 500°C) chauffé par la combustion des gaz incondensables produits comme moyen de transfert thermique (70 à 250 W.m⁻².K⁻¹). Il permet d'extraire rapidement les gaz volatils produits au moyen d'une pompe à vide et de les condenser. Cette technologie de pyrolyse flash s'applique à tous les déchets organiques et en particulier à la biomasse.

II.5. L'utilisation actuelle de la pyrolyse

II.5.1. Production de charbon de bois

L'accroissement de la production de char s'effectue en effectuant une pyrolyse lente à basse température (350-400°C). Dans ces conditions, une tonne de bois fournit 430 kg de char, 190 kg d'huiles-goudrons et 380 kg de gaz incondensables. Les huiles, les goudrons et les gaz sont brûlés afin d'entretenir la pyrolyse. Le char peut-être ensuite considéré comme un combustible intermédiaire permettant une gazéification suivie d'une synthèse Fischer-Tropsch de biocarburant.

Une technique intermédiaire permet d'assécher et de dégrader (structure moléculaire fragilisée) la biomasse afin d'en augmenter le pouvoir calorifique : il s'agit de la torréfaction. Elle consiste à effectuer un début de pyrolyse afin d'obtenir un produit intermédiaire plus facile à broyer, permettant d'éviter à la biomasse de fermenter et, ainsi, faciliter sa conservation à long terme.

II.5.2. Production de combustible pour la gazéification

A la suite d'une pyrolyse rapide, les bio-huiles peuvent servir à alimenter des turbines à gaz par combustion ou alors servir à la gazéification.

Les expériences de combustion des bio-huiles dans les turbines à gaz sont peu nombreuses. Néanmoins, plusieurs modifications dans le système des turbines, par rapport à l'utilisation de pétrole brut, sont nécessaires pour pouvoir brûler les bio-huiles^[51]. De plus cela entrainerait des émissions plus importantes en monoxyde de carbone et en hydrocarbures.

La production de bio-huiles permet de transporter plus d'énergie par camion-citerne (PCI et densité du pyrolysats plus élevés que pour la biomasse elle-même) d'où une amélioration attendue de la rentabilité dans la production des biocarburants soit par gazéification soit par hydrocraquage catalytique direct des pyrolysats. Cette utilisation est destinée particulièrement aux petites unités de pyrolyse qui peuvent se déplacer après épuisement du stock local de biomasse. Les gazéificateurs de résidus de biomasse, alimentés par des bio-huiles, rencontrent cependant des problèmes liés à l'acidité et à la teneur en cendres alcalines.

II.5.3. Production direct de biocarburants liquides

La production de biocarburants liquides est réalisable en maximisant la production d'huiles et de goudrons en effectuant une pyrolyse rapide autour de 500°C, une cinétique de chauffe rapide, une biomasse très fractionnée en petites particules de quelques millimètres (de

2 à 6 en lit fluidisé circulant permettant un temps de séjour inférieur à 10 minutes). A 500°C, une tonne de bois fournit en moyenne 730 kg d'huile et de goudron, 110 kg de gaz incondensables et 160 kg de char. Les gaz incondensables sont brûlés sur place afin de fournir la chaleur nécessaire aux réactions endothermiques de la pyrolyse. Le pyrolysats obtenu a tendance à décanter pour former deux phases liquides non miscibles.

On a longtemps pensé que les bio-huiles pouvaient être directement injecté dans un moteur gasoil, mais leur acidité (pH≈2,5), leur viscosité, leur faible PCI compris entre 16 et 18 MJ/kg et la présence de particules à l'intérieur (cendres), les rendent inappropriées pour les moteurs gasoils. C'est pourquoi les bio-huiles doivent être promu en carburant utilisables pour les transports. En général, elles sont ajoutées à des réacteurs FCC (Fluid Cracking Catalytic) à pression atmosphérique après passage dans des réacteurs d'hydrotraitement sous pression d'hydrogène. Quelques chercheurs préconisent de co-raffiner une fraction partielle des bio-huiles directement avec du pétrole brut [52,53] mais la teneur en oxygène des bio-huiles est trop élevé pour que cela soit possible. La promotion des bio-huiles de pyrolyse en carburant destinée au transport est discutée de manière approfondie par Venderbosch et al. [54] et Wildschut et al. [55].

Finalement, pour pouvoir servir de biocarburants, il est nécessaire de s'interroger sur la qualité de l'huile.

II.6. La qualité des bio-huiles brutes

Les liquides de pyrolyse brute, de couleur marron foncé, ont une composition élémentaire similaire à celle de la biomasse. C'est une mixture complexe d'hydrocarbures oxygénés avec une appréciable quantité d'eau provenant de l'humidité de la biomasse et des produits de réactions. Des cendres peuvent également être présentes dans les huiles (**Figure I.7**).

Propriété physique	Valeur typique
Teneur en eau (% m/m)	15-30
pH	2,8-3,8
Densité	1,05-1,25
Analyse élémentaire sèche (% m/m)	
C	55-65
H	5-7
N	0,1-0,4
S	0,00-0,05
O (Balance)	28-40
Cendres	0,01-0,30
Pouvoir calorifique (MJ.kg⁻¹)	16-19
Miscibilité avec des hydrocarbures	Très faible
Viscosité (40°C et 25% m/m d'eau) (cP)	25-1000
Stabilité	Faible
Distillation (% m/m)	Jusqu'à 50

Tableau I.7 : Propriétés des bio-huiles brutes dérivés du bois [49]

Ces huiles sont formées par une rapide condensation des vapeurs de pyrolyse et des aérosols qui évitent alors les réactions secondaires. Le produit n'est, par conséquent, pas stable

comme beaucoup de liquides combustibles et ses caractéristiques physiques et chimiques ont tendance à changer au cours du temps, les bio-huiles vieillissent. Elles peuvent être considérées comme une microémulsion dans lesquelles la phase continue est une solution aqueuse de la décomposition des produits de l'holocellulose, qui stabilisent la phase discontinue, composée de macromolécules de lignine pyrolytique, par des mécanismes tels que les liaisons hydrogènes. La phase dispersée est composée de micelles de lignine pyrolytique d'environ 500 Å de diamètre et la microémulsion est maintenue naturellement par des dérivés surfactants. Le vieillissement ou l'instabilité est le résultat de la dégradation de cet état d'émulsion. C'est en quelque sorte analogue aux asphaltènes qui se trouvent dans le pétrole^[56].

Les bio-huiles ont une odeur très caractéristique, de fumée âcre, dû aux faibles masses molaires des aldéhydes et des acides, qui peuvent irriter les yeux en cas d'exposition prolongée. Elles contiennent plusieurs centaines de composés chimiques différents en diverses proportions. Des centaines de ces composés ont pu être identifiés par analyse GC (Gas Chromatography) comme des fragments de lignine^[49] (parmi les phénols, les eugénols et les guaïacols) et d'holocellulose (les sucres, l'acétaldéhyde et les acides formiques). De larges fractions d'acide acétique, d'hydroxyacétone et d'hydroxyacétaldéhyde ont également été identifiées.

En 1997, Milne et al.^[57] ont remarqué que parmi plus de 100 composés identifiés par 10 laboratoires différents seules les acides formiques, acétiques et propanoïques, le levoglucosan, le glucose, le xylose, le méthylcyclopentènone, le méthanol, le phénol et le furfural sont universellement retrouvés. Si la situation s'est améliorée en effectuant des tests d'analyse simultanés, elles montrent encore de grandes difficultés à reproduire l'analyse sur différents laboratoires^[58]. Aujourd'hui encore, les limitations des techniques d'analyses et de reproductibilités sont un frein à la compréhension totale de ce mélange complexe.

Ainsi, il est nécessaire de valoriser les bio-huiles de pyrolyse pour leur utilisation comme biocarburant pour les transports ou l'industrie chimique. Cependant, l'ajout de bio-huiles pures à une unité FCC est impossible à cause de leur tendance à former des résidus carbonés (Conradson Carbon Residue) en grande quantité (entre 20 et 30%) et de leur non miscibilité^[52-54]. L'hydrotraitement des bio-huiles est donc une étape inévitable mais très coûteuse à cause de la grande quantité d'hydrogène nécessaire. De plus, cette étape forme des produits polymérisés^[59] qui ne sont pas désirés pour les applications ultérieures.

Une autre méthode consiste à convertir les bio-huiles au moment de leurs formations, c'est-à-dire, au cours de la pyrolyse, à l'aide d'un catalyseur.

III. La pyrolyse catalytique

La rapide montée en température de la biomasse dans un environnement anaérobie optimise le rendement en liquide de la pyrolyse rapide. Ces bio-huiles contiennent un mélange d'acides, de carbohydrates, d'aldéhydes, de cétones, de fragments de lignine, d'aromatiques et d'alcools limitant son utilisation. La désoxygénation de ces liquides pour remplacer les hydrocarbures représente un challenge important. La pyrolyse catalytique est vue par beaucoup comme un moyen prometteur pour améliorer la qualité de ces liquides. Les caractéristiques des bio-huiles nécessitant d'être améliorées sont principalement ^[60] :

- L'acidité (ou faible pH) est due aux acides formiques, acétiques et propanoïques formés par la dégradation de l'holocellulose et elle entraîne la corrosion des tuyauteries et des conteneurs ce qui en fait un point essentiel à améliorer.
- La teneur très élevée en oxygène (45 à 50 % en poids) due à la composition de la biomasse entraîne une faible stabilité et la rend immiscible avec des hydrocarbures.
- La teneur en eau est la conséquence des réactions de pyrolyse et de l'humidité du stock de biomasse. Elle peut avoir de l'effet sur la stabilité et la viscosité des bio-huiles, elle peut également affecter le catalyseur.
- Le vieillissement dû aux réactions secondaires ayant lieu en continu, incluant la polymérisation qui augmente la viscosité et peut entraîner une séparation de phase.
- La présence d'azote, de soufre et de chlore issus de la biomasse peuvent empoisonner le catalyseur pendant l'étape de promotion des bio-huiles.

III.1. Les options possibles pour la valorisation des bio-huiles

Le but de l'emploi de catalyseurs dans les procédés thermochimiques est d'abaisser la température de réaction et/ou d'améliorer la sélectivité des produits désirés. L'application de la catalyse à la pyrolyse rapide peut être d'une importance majeure dans le contrôle de la qualité et de la composition chimique des produits liquides. Cette étape catalytique peut être appliquée à différentes positions du procédé de pyrolyse rapide ^[61]. Le stock de biomasse peut, par exemple, être imprégné avec un précurseur métallique. Le catalyseur peut aussi être mélangé avec la biomasse dans le réacteur (catalyse in situ), ou encore être intégré dans le procédé après le réacteur de pyrolyse (catalyse ex situ), enfin le catalyseur peut être utilisé après le procédé pour modifier les bio-huiles, par exemple lors de l'étape d'hydrodésoxygénation (HDO). Ces étapes peuvent être effectuées séparément ou dans différentes combinaisons comme le montre la *Figure I.10*.

Différentes techniques se sont développées, à l'échelle laboratoire, afin de pouvoir tester l'effet du catalyseur sur la pyrolyse rapide notamment pour l'imprégnation de la biomasse par des sels métalliques et pour la catalyse in situ. Des pyrolyseurs commerciaux, avec un système analytique intégré, ont vu le jour sous le nom de Pyroprobe par CDS. Ils permettent de pyrolyser une petite quantité de biomasse dans un four qui est directement relié à un analyseur en ligne (GC-MS essentiellement). Apparue dans les années 1960, ces dispositifs analytiques permettent de tester l'effet de différents catalyseurs rapidement ^[62-64], mais génèrent des rendements en charbon très élevés ^[65]. Des lits fixes de taille laboratoire ^[66,67] sont également efficaces pour cribler et évaluer de façon macroscopique l'efficacité de catalyseurs spécifiques. Mais comme les dispositifs Pyroprobe ou Py/GC-MS, ils sont seulement utilisés pour des tests dans lesquels la biomasse est imprégnée ou lorsque le catalyseur est mélangé directement à la biomasse. Il est également possible d'effectuer ce type de test catalytique (imprégnation et catalyse in situ)

dans un lit fluidisé ^[68]. Tous ces tests ne permettent pas cependant de bien découpler les mécanismes physico-chimiques dans la mesure où le contact catalyseur/biomasse/vapeurs n'est pas bien maîtrisé. Ainsi, on recense plus d'une centaine de catalyseurs testés, dont il est parfois difficile de tirer des conclusions claires.

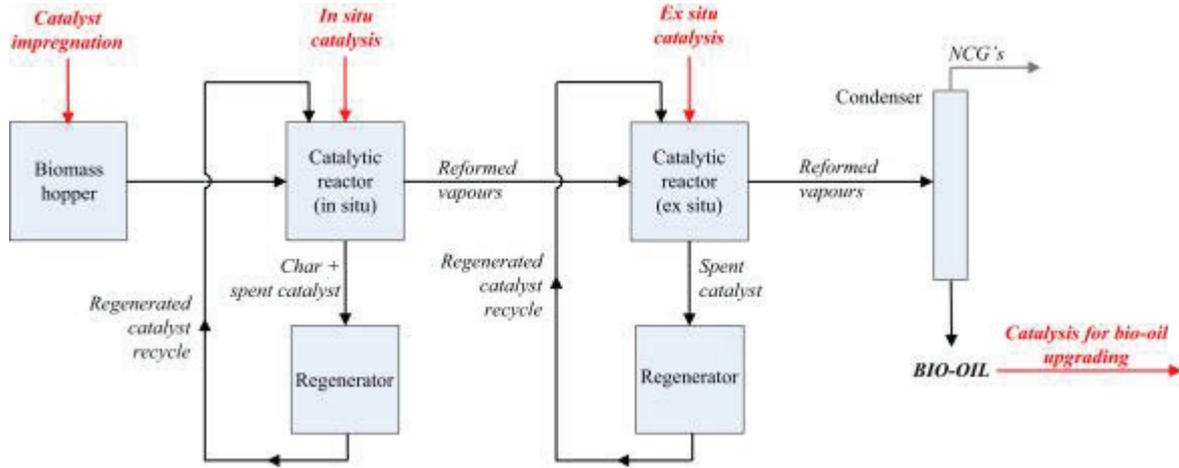


Figure I.10 : Les différentes options pour l'ajout de l'étape catalytique dans un procédé de pyrolyse rapide ^[61]

Pour étudier l'effet de la catalyse ex situ, des travaux ont été réalisés à l'échelle de pilotes de laboratoire, soit en double lit fixe ^[69,70], afin d'accueillir le catalyseur, soit en lit fluidisé ^[71]. Dans ces cas-là, il s'agit d'une étape de post-traitement des vapeurs de pyrolyse, permettant ainsi un bon contrôle du temps de contact entre les vapeurs de pyrolyse et le catalyseur.

Les étapes catalytiques promouvant la qualité des huiles après le procédé de pyrolyse sont des procédés déjà connus et utilisés par l'industrie pétrolière (HDO ou FCC). Mais contrairement aux autres options, qui sont incluses dans le procédé même de pyrolyse, ces procédés sont totalement différents avec des conditions de réactions qui ne sont pas aussi sévères que celles de la pyrolyse rapide (catalyseur sous forte pression d'hydrogène lors de l'HDO par exemple). Ainsi, l'effet des métaux dans ces conditions ne peuvent être comparé directement à ceux utilisés lors du procédé même de pyrolyse rapide.

III.2. L'imprégnation de catalyseur sur la biomasse

La pyrolyse de biomasse imprégnée par des sels métalliques est une option de recherche prometteuse. En effet, le catalyseur est au contact de la matière lignocellulosique et il est supposé agir directement sur les réactions primaires de pyrolyse ^[72]. Beaucoup d'études ont reporté que les métaux restaient imprégnés dans les charbons (char) après la pyrolyse et qu'ils pouvaient être récupérés et réutilisés après une simple combustion du carbone ^[73,74]. Ainsi, le recyclage des métaux à partir des charbons est aussi facile que le recyclage des structures aluminosilicates. Dans la littérature, un grand nombre de sels métalliques ont été imprégnés sur la biomasse pour comparer leurs performances catalytiques comme illustrées dans le **Tableau I.8**.

Le rôle catalytique des minéraux a souvent été reporté. Shafizadeh et al. ^[41] ont trouvé que les sels inorganiques (Na_2CO_3 , NaCl , NaOH) supprimaient la formation des goudrons et favorisaient les réactions secondaires de formation du charbon. Une pyrolyse avec un bois

déminéralisé conduit à une augmentation dans les rendements en goudrons et une diminution dans les rendements en liquides et gaz. Raveendran et al. [75] concluent que les minéraux de la biomasse jouent un rôle majeur dans la distribution des produits de pyrolyse et de leurs propriétés. Ainsi le faible taux des composés inorganiques en présence dans la biomasse (sodium, potassium, calcium, magnésium, fer, phosphore, aluminium, silicium pour les plus importants mais également cobalt, chrome, cuivre, manganèse, nickel, soufre et zinc) est suffisant pour altérer le comportement de la pyrolyse.

Auteurs et références	Type de réacteur	Précurseurs utilisés
Eibner et al. [72]	Tubulaire à lit fixe	Ce(NO ₃) ₃ , Mn(NO ₃) ₂ , Fe(NO ₃) ₃ , Co(NO ₃) ₂ , Ni(NO ₃) ₂ , Cu(NO ₃) ₂ , Zn(NO ₃) ₂
Khelfa et al. [76]	Py/GC-MS	NiCl ₂ , MgCl ₂
Di Blasi et al. [77]	Lit fixe	NaOH, KOH, Na ₂ CO ₃ , K ₂ CO ₃ , KC ₂ H ₃ O ₂ , NaCl
Di Blasi et al. [78] Lu et al. [63]	Lit fixe Py/GC-MS	ZnCl ₂
Jakab et al. [79]	Py/GC-MS	ZnC ₂ H ₃ O ₂ , CaC ₂ H ₃ O ₂
Collard et al. [80] Bru et al. [81]	Tubulaire à lit fixe	Fe(NO ₃) ₃ , Ni(NO ₃) ₂
Conesa et al. [82]	Lit fixe	CoCl ₂ avec traitement H ₂ SO ₄ et NaOH
Terakado et al. [83]	Lit fixe	Fe(NO ₃) ₃ , Ni(NO ₃) ₂ , Zn(NO ₃) ₂ , Cu(NO ₃) ₂ , Al(NO ₃) ₃ , ZnCl ₂ , Zn(SO ₄) ₂
Dobeles et al. [84]	Py/GC-MS	Fe ₂ (SO ₄) ₃ avec H ₃ PO ₄
Mayer et al. [85]	Py/GC-MS	Zn(NO ₃) ₂ , Pb(NO ₃) ₂ , ZnSO ₄ , PbSO ₄
Patwardhan et al. [86]	Lit fixe	NaCl, KCl, MgCl ₂ , CaCl ₂ , Ca(OH) ₂ , Ca(NO ₃) ₂ , CaCO ₃ , CaHPO ₄

Tableau I.8 : Précurseurs utilisés pour l'imprégnation de biomasse

Concernant l'imprégnation de sels métalliques dans la biomasse, on peut distinguer deux grands effets : l'effet de l'anion et l'effet du métal.

III.2.1. L'effet de l'anion

Une grande variété d'anions (chlorures, nitrates, hydroxydes, carbonates, acétates, sulfates et phosphates) a été utilisée pour la pyrolyse catalytique et il a été démontré que la nature de l'anion a un impact sur les produits de la pyrolyse. Par exemple, Conesa et al. [82] ont reporté la formation de chlorométhane avec l'utilisation de CoCl₂ ou encore Dobeles et al. [84] qui ont comparé le rôle de Fe₂(SO₄)₃ et Fe³⁺ pendant la pyrolyse de la cellulose. Les ions sulfates semblent jouer le rôle d'un catalyseur acide qui réduit le rendement en levoglucosan pendant que le levoglucosénone (un sucre moins hydraté) est favorisé alors qu'il n'est pas détecté avec les ions Fe³⁺ seuls. Terakado et al. [83] ont comparé différents précurseurs de zinc (chlorures,

nitrate et sulfates) et révélé que les sels de nitrate étaient dégradés à une température plus basse que les sels de sulfates et de chlorures en supposant que les sulfates et les nitrates soient éliminés sous forme NO_x et SO_x respectivement. Les différences induites par l'utilisation des sels de nitrates ou de sulfates, sur les mécanismes de dégradation primaires du bois imprégné, ont été étudié par Mayer et al. [85], cependant aucune explication n'a pu être formulée pour expliquer ces différences. De plus, quelques anions peuvent aussi avoir un effet d'empoisonnement du catalyseur comme par exemple il a été montré que les chlorures favorisent la désactivation du cuivre [87]. Au final, les effets d'anions rencontrés par l'imprégnation de sels métalliques sur la biomasse sont analogues à ceux rencontrés avec les catalyseurs [88].

III.2.2. L'effet du métal

Une grande variété de métal a été imprégnée sur la biomasse, des métaux alcalins aux métaux de transition en passant par les alcalino-terreux. Certains comme le fer, le nickel ou le zinc font partie des métaux les plus étudiés [72,83] mais globalement très peu d'effets ont été reportés sur la qualité des bio-huiles. Eibner et al. [72] ont quand même mesurés des changements sur les rendements en sucres en fonction du catalyseur. La production en LAC (1-hydroxy-(1R)-3,6-dioxabicyclo[3,2,1]octan-2-one) décroît selon l'ordre suivant :



Par contre de faible quantité de LAC a été produit avec le Cu.

Des résultats sur la décomposition du bois par Terakado et al. [83] ont mis en évidence que l'imprégnation de sels de nitrate changeait drastiquement le profil thermogravimétrique. Ainsi le cuivre et le zinc permettent de dégrader presque instantanément (perte de masse vraiment très abrupte) les copeaux de bois à 110°C, et 150°C pour le nickel, au lieu d'une dégradation entre 300 et 400°C pour le bois seul. Le fer et l'aluminium ne permettent pas, quant à eux, une dégradation abrupte de la biomasse mais réduisent tout de même sa température de dégradation mais de manière très étalée entre 100 et 400°C.

Entre les différents effets, il est difficile de tirer des conclusions claires sur l'impact du catalyseur imprégné sur la pyrolyse et notamment de l'effet du métal.

III.3. L'utilisation d'un catalyseur in situ à la pyrolyse

Une autre manière de procéder est de mettre en contact directement un catalyseur avec la biomasse par un simple mélange mécanique. Le catalyseur et la matière première étant intimement mélangé, les processus de pyrolyse et de craquage sont censés être favorisés dû à une meilleure décomposition des gros fragments et à une réduction du charbon produit. Ainsi des études mélangeant des cendres ou de l'oxyde de calcium avec le bois a permis d'accroître la formation des produits liquides et de réduire celle en charbon. Généralement la biomasse est mélangée au catalyseur seul ou parfois avec, en plus, un matériau solide inerte (habituellement du sable), cependant le transfert de chaleur de la particule de biomasse peut différer de celle du catalyseur et du solide inerte. De plus, dans ces conditions le catalyseur est ajouté dans d'énormes proportions par rapport à la biomasse, généralement ce rapport est égal à un, mais parfois la quantité de catalyseur est plus importante que la lignocellulose.

De nombreux articles sur les performances catalytiques de différents solides en fonction de la qualité des bio-huiles ont été publiés, montrant l'utilisation de différentes techniques d'analyses et de réacteurs à l'échelle laboratoire. Toutefois les résultats sont difficiles à

comparer à cause de la variété des conditions expérimentales adoptées, ainsi que du type de biomasse utilisée, des méthodes de caractérisation des bio-huiles ou enfin du type de réacteur.

III.3.1. Py/GC-MS

Malgré son défaut de générer un rendement en charbon très élevé, le système Pyroprobe a l'avantage de pouvoir tester un grand nombre de catalyseurs rapidement. Cependant une quantification absolue de tous les produits est presque impossible. Différents facteurs de réponse pour chaque analyse des produits de pyrolyse ralentissent la quantification d'un grand nombre de composés par calibration interne. C'est pourquoi de bons bilans massiques sont rarement obtenus. Pour pallier ce problème, des Py/GC couplés à des détecteurs plasma induit par micro-ondes (MID) et/ou à des détecteurs d'émission atomique (AED) ^[65] peuvent être utilisés.

Les catalyseurs testés sont essentiellement des oxydes métalliques, des supports dopés avec divers métaux ou des zéolithes avec différentes structures avec différents cations dopés également ou non. Pour la plupart des catalyseurs, une diminution significative des rendements en bio-huile a été observée par rapport à la pyrolyse non catalytique sachant que le système Py/GC ne favorise déjà pas la formation des liquides.

Au niveau des catalyseurs oxydes, CaO, CuO et ZnO ont été les catalyseurs les plus efficaces dans la modification des produits pyrolytiques ^[62, 65,89]. L'oxyde de calcium a réduit la plupart des sucres et phénols et éliminé les acides, tout en augmentant la formation d'hydrocarbures et de cyclopentanones ^[62] et cela encore davantage lorsque ce support est dopé avec du fer ^[89]. C'est également le cas avec des oxydes mixtes contenant du cuivre et du cobalt ou du fer ^[65].

Diverses zéolithes ont été testées dans la littérature ^[65,90-92] mais une grande majorité de publications donne la zéolithe ZSM-5 comme le catalyseur le plus actif ^[64,92-98] car elle augmente considérablement la formation d'hydrocarbures aromatiques (BTX) et de phénols, diminue les composés oxygénés dérivés de la lignine, réduit les composés carbonylés qui contiennent un groupement hydroxy et convertit en grande quantité l'acide acétique. La zéolithe s'est révélée efficace dans les conditions de la pyrolyse et en l'absence d'ajout d'hydrogène au milieu réactionnel. Toutefois, le rapport silicium sur alumine (Si/Al) de la ZSM-5 affecte la distribution et le rendement des produits aromatiques. Les rapports faibles (23, 30) ont donné les meilleurs rendements en aromatiques ^[92].

Gamliel et al. ^[94] ont étudié une ZSM-5 mésoporeuse conçue par une méthode de désilication douce. Elle a produit les meilleurs résultats avec un rendement accru en aromatiques et une diminution significative du rendement en solide (charbon et « coke »). Une accessibilité améliorée aux sites acides du catalyseur par la désilication a provoqué la cassure des composés oxygénés volumineux, ce qui leurs ont permis, par la suite, d'entrer dans les micropores entraînant une réduction dans la formation du coke. L'augmentation du volume mésoporeux entraîne malheureusement une réduction en sélectivité de forme et des rendements accrus en hydrocarbures aromatiques polycycliques et en « coke ». Le catalyseur idéal nécessite à la fois une taille optimale et une distribution en taille des pores.

D'autres auteurs ont imprégnés la zéolithe ZSM-5 avec divers métaux tels que Ni, Co, Ga, Mo, Pd ^[96,97,99]. D'une manière générale, l'ajout de métal sur ou dans la zéolithe a contribué à la conversion des produits pyrolytiques en aromatiques en inhibant la formation des hydrocarbures aromatiques polycycliques qui provoquent la désactivation du catalyseur. Le

nickel, le molybdène et le gallium se sont révélés être les plus efficaces dans ces publications, avec tout de même, un rapport catalyseur / biomasse allant de 1 à 15.

III.3.2. Lit fixe

Un autre moyen de faire des tests de pyrolyse catalytique est d'utiliser un lit fixe en mélangeant mécaniquement l'échantillon de biomasse avec le catalyseur. Toutefois, ce type de réacteur non agité étant peu approprié, les auteurs utilisant le lit fixe préfèrent séparer le catalyseur et la lignocellulose en deux lits fixes distincts, ce qui revient à réaliser la catalyse ex-situ et sera traité dans le paragraphe III.4. C'est pourquoi peu d'articles sont répertoriés pour la catalyse in-situ en lit fixe. Néanmoins quelques études ^[66,67,100-102], utilisant comme catalyseur quelques oxydes (TiO₂, Al₂O₃), des Ni-Mo supportés ou encore des zéolithes, ont été publiées. Et puis parfois des systèmes originaux sont développés comme une pyrolyse catalytique de boues d'épuration pour la production de bio-huiles assistée par micro-ondes ^[103].

III.3.3. Lit fluidisé

Dans un pyrolyseur à lit fluidisé, le lit est composé de la biomasse et d'un matériau solide inerte, généralement du sable, permettant la fluidisation de celui-ci. Avec une catalyse in-situ, le catalyseur est additionné à ce mélange ou remplace le sable. C'est la technologie qui permet le meilleur contact entre la biomasse et le catalyseur grâce au brassage permanent du lit permis par le gaz vecteur inerte. Ainsi, étant déjà la technique qui permet d'obtenir les meilleurs rendements en bio-huile, il est logique de penser que c'est dans cette configuration que le catalyseur sera le plus efficace à rapport catalyseur / biomasse équivalent.

Comme pour les autres types de réacteurs, les catalyseurs testés sont sensiblement identiques. Ainsi les oxydes métalliques font partie des premiers catalyseurs utilisés, purs ou mixtes ^[104-107]. Les auteurs constatent une diminution remarquable de la fraction en huile lourde et une augmentation de l'eau, du coke et des rendements de gaz non condensables. Plus le ratio catalyseur / biomasse augmente plus les composés riches en oxygène dans la bio-huile, tels que le levoglucosan, l'acide formique, l'acide acétique et le D-allose, ont été convertis diminuant la teneur totale en oxygène de la bio-huile. Dayton et al. ^[106] arrivent à une teneur de 24% massique d'oxygène dans l'huile avec un catalyseur à base d'alumine par exemple.

Beaucoup d'études se concentrent essentiellement sur la zéolithe ZSM-5 ^[108-113] qui comparativement avec d'autres zéolithes donne les rendements en liquides les plus élevés et tend le moins à « coker » ^[68]. L'étude d'autres paramètres avec cette zéolithe montre que le rendement en liquide diminue avec l'augmentation de la température, jusqu'à 700°C, produisant davantage de gaz. Outre les réactions de décarbonylation et de décarboxylation, les réactions de déshydratation sont aussi favorisées. Ainsi une condensation à plusieurs étages permet une bonne séparation de la fraction d'huile et de l'eau. Les hydrocarbures aromatiques sont accrus dans les bio-huiles et tous les autres types de composés ont diminués. Enfin la zéolithe ZSM-5 permet une diminution de la teneur en oxygène du liquide collecté.

En dopant la zéolithe avec un métal (Ga ou Co) l'acidité diminue suggérant que le métal a remplacé les protons de la zéolithe ^[114,115]. Ainsi le catalyseur présente un caractère bifonctionnel. La décarbonylation des furanes et l'aromatization des oléfines sont favorisées par le gallium tandis que la zéolithe catalyse d'autres réactions telles que l'oligomérisation. Cependant, avec la perte en sites acides de Brønsted, la conversion du furane et la sélectivité en

aromatiques sont plus faibles mais le catalyseur est plus résistant face à la formation des dépôts carbonés. Quant à la qualité des produits liquides obtenus elle semble être modifiée selon le type de catalyseur et sa teneur en métal. Enfin le test d'un catalyseur basique, par Yildiz et al. ^[116], montre que la déshydratation est le principal mécanisme de désoxygénation de ce catalyseur contrairement à la décarbonylation et à la décarboxylation avec une catalyse acide. Quelques tests de régénération de ces catalyseurs métalliques ont prouvé que les catalyseurs perdaient en activité.

Avec un lit fluidisé il est possible de régénérer les zéolites usées par un simple traitement en température. Avec un système impliquant une circulation continue du catalyseur, le catalyseur peut être régénéré, soit par séparation du charbon et des cendres avant l'élimination du coke, soit en brûlant tout et en séparant les cendres du catalyseur dans un cyclone, mais des propriétés de particule similaire (taille, densité) peuvent limiter cette séparation. Ces deux options sont difficiles à mettre en place mais la séparation du char avant la régénération du catalyseur est la plus réalisable. Cependant la technologie du réacteur est prépondérante, ainsi avec un réacteur à lit bouillonnant la régénération est déjà possible ^[117] mais c'est techniquement beaucoup plus difficile à mettre en place dans un système de lit vibrant. Ainsi diverses études testent la régénération du catalyseur et notamment de la zéolithe ZSM-5 ^[109,112].

Sur une série de huit régénérations consécutives, Yildiz et al. ^[109] montrent que le catalyseur est difficilement régénérable observant une perte de la surface spécifique de la zéolithe certainement dû à l'accumulation des cendres sur le catalyseur. Ils opèrent sans séparation préalable du sable et des cendres du catalyseur.

III.3.4. Conclusions sur la catalyse in-situ

La pyrolyse catalytique rapide in-situ offre une opportunité pour la production d'aromatiques (BTX) ^[118]. Les zéolithes semblent être les meilleurs catalyseurs pour cela. Le rendement des composés aromatiques dépend principalement des propriétés acides, texturales et topologiques de la zéolithe utilisée. Ainsi, augmenter le nombre de sites acides de Brønsted donne de meilleurs rendements en BTX. Ces sites sont donc importants pour catalyser la conversion des composés oxygénés de la bio-huile par une série de réactions telles que la déshydratation, le craquage, la décarbonylation, la décarboxylation, l'oligomérisation, l'alkylation, la cyclisation et l'aromatisation. Au contraire augmenter l'acidité favorise le « coke » du catalyseur. La zéolithe ZSM-5 avec des canaux à pores moyens a montré des sélectivités améliorées en aromatiques et une résistance face aux dépôts carbonés. En revanche, des zéolites telles que les BEA et les Y avec des pores plus ouverts ont montré des sélectivités inférieures en composés aromatiques en raison du blocage des pores très rapidement par le « coke ». L'incorporation d'un métal ou d'un oxyde peut améliorer la diffusion, la structure et la stabilité des zéolites. La hiérarchisation améliore le taux d'accessibilité aux sites acides de Brønsted et modifie également les propriétés structurales. L'évaluation complète de ces zéolithes pourrait permettre de limiter le dépôt de coke et d'améliorer les rendements faibles en aromatiques associés à des catalyseurs non hiérarchiques.

Cependant la catalyse in-situ pose quelques problèmes, dont certains ont déjà été cités dans l'introduction de cette partie, comme de ne pas bien découpler les mécanismes physico-chimiques dans la mesure où le contact catalyseur / biomasse / vapeurs n'est pas maîtrisé ou encore le ratio catalyseur / biomasse très élevé. De plus, la régénération des catalyseurs s'annonce plus difficile avec le charbon et les cendres en présence. C'est pourquoi s'orienter vers une catalyse ex-situ à la pyrolyse semble bien plus simple à mettre en place à l'échelle

industrielle et permettrait de se ramener à des problèmes connus dans bon nombre d'applications de la catalyse hétérogène.

III.4. La catalyse ex-situ à la pyrolyse

Avec une catalyse ex-situ, les vapeurs de pyrolyse sont produites à l'intérieur d'un premier réacteur (c'est-à-dire une pyrolyse non catalytique) et sont transportées jusqu'à un second réacteur où elles sont mises en contact avec le catalyseur. Ainsi, l'ajustement indépendant des températures des réacteurs est possible. De plus, l'entrée d'un gaz secondaire (par exemple H₂) au réacteur de catalyse est réalisable et peut aider la réaction en contrôlant la distribution et la sélectivité des produits. Un autre avantage important est la régénération des catalyseurs usés qui est réalisée en l'absence du charbon et des cendres, et ainsi empêche l'accumulation de cendres ^[119,120] pouvant causer la désactivation du catalyseur. Un inconvénient de la présence d'un réacteur catalytique pourrait être l'augmentation du temps de séjour des vapeurs qui est connu pour favoriser le craquage thermique et entraîner une perte des composés condensables. Pour éviter ces réactions secondaires en phase vapeur, le temps de séjour entre les deux réacteurs doit être réduit et les connexions aussi courtes que possibles.

D'un point de vue industriel, la catalyse ex-situ semble techniquement la plus difficile à mettre en place et a probablement le coût le plus élevé en raison de la présence d'un régénérateur supplémentaire, d'un réacteur ex-situ et de ses composants auxiliaires tels qu'un ou des cyclone(s), etc... Cependant, sur le long terme, ce mode de traitement est le plus approprié pour la pyrolyse catalytique de la biomasse. L'activité du catalyseur est conservée sur une période beaucoup plus longue car il n'est pas en contact avec les minéraux de la biomasse permettant un nombre plus important de cycles de régénération que celui d'une opération in-situ. Toutefois, la quantité et la qualité des bio-huiles obtenus dans le traitement ex-situ pourraient différer de celle du traitement in-situ ^[121].

III.4.1. Réacteur de grande échelle

La plupart des études sur la pyrolyse catalytique ex-situ étant assez récentes, les catalyseurs à base de zéolithe ZSM-5 sont les plus testés étant donné que les études effectuées en in-situ, plus anciennes en générales, ont démontré l'efficacité de ce catalyseur. C'est donc, tout naturellement, que cette zéolithe est souvent un des premiers catalyseurs testés chez plusieurs auteurs ^[71,121-124]. Williams et al. ^[71] ont obtenu des bio-huiles avec un rendement plus faible mais contenant des composés aromatiques simples et des hydrocarbures aromatiques polycycliques. Par contre, dans ces publications le ratio catalyseur / biomasse est encore assez élevé et varie de 5 à 1/2.

Des travaux sur différents oxydes tel que ZnO ^[125] ont amélioré la stabilité de l'huile, avec une viscosité nettement inférieure à celle de l'huile de référence, en faisant très peu varier la quantité d'huile produite. Toutefois, il faut noter que les auteurs n'ont pas ciblé une application pour les bio-carburants ou pour une insertion dans une raffinerie. Ils ont utilisé des oxydes métalliques pour obtenir une légère modification chimique de l'huile de pyrolyse, en évitant une forte diminution de ses rendements mais en stabilisant l'huile pour permettre son stockage, son transport et son utilisation comme supports d'énergie pour la production d'électricité et de chaleur. Des idées similaires peuvent être trouvées dans des travaux liés au

reformage à la vapeur, qui vise à éliminer les petits composants les plus problématiques, comme l'acide formique, l'acide acétique et les petits aldéhydes et cétones ^[126,127].

Wan et al. ont utilisé un catalyseur bifonctionnel, Ru/TiO₂, sous un léger flux d'hydrogène ^[128]. Des travaux antérieurs sur des molécules modèles ont montré de bonne conversion de molécules oxygénés, ainsi le traitement catalytique permet une conversion significative des oxygénés légers en molécules plus grandes et moins oxygénées. De plus, les composés phénoliques de la bio-huile ont également été convertis en phénoliques moins oxygénés avec des groupements méthoxys et méthyles. En vieillissant, la viscosité de la phase organique provenant du traitement catalytique ne varie pas tandis que celle de l'huile non traitée augmente spectaculairement.

Dans des conditions encore plus hydrogénantes et à plus basse température (350°C), Wan et al. ont étudié un phosphore de nickel ^[129]. Les phosphures métalliques de transition des métaux de base ont récemment attiré l'attention en tant que catalyseurs HDO. Ainsi, le Ni₂P/SiO₂ a été modérément efficace pour réduire la teneur en oxygène de la bio-huile. L'activité de Ni₂P / SiO₂, dans le but de désoxygéner, était supérieure aux autres catalyseurs métalliques (Ni/SiO₂, Pd/C) et acides (zéolite ZSM-5, silice-alumine et catalyseur FCC).

La plupart des réacteurs utilisés sont des lits fluidisés qui même à l'échelle laboratoire sont de taille assez conséquente (au moins une centaine de grammes de biomasse utilisée) et une bonne partie sont des petits pilotes (échelle du kilogramme de biomasse). Même les réacteurs Auger sont assez volumineux ^[124]. Pour étudier l'effet catalytique, même avec un ratio catalyseur / biomasse faible de l'ordre de 1/10, une grande quantité de catalyseur est nécessaire (au moins 10 g pour 100 g de biomasse donc). Cette quantité élevée de catalyseur n'est pas facile à synthétiser à l'échelle laboratoire. Ainsi à cette échelle, les études de la pyrolyse catalytique ex-situ préfèrent utiliser des réacteurs à lits fixes permettant de pyrolyser de plus petite quantité de biomasse et d'utiliser moins de catalyseur en conséquence.

III.4.2. Réacteur à lit fixe de petite échelle

A l'échelle laboratoire, la pyrolyse en lit fixe est plus facile à mettre en place qu'avec un lit fluidisé. Pour supporter le catalyseur, il suffit de placer un second lit juste après le premier, et cette facilité de mise en place a permis l'apparition de diverses études. Avec une quantité de catalyseur beaucoup plus petite, le test de plusieurs catalyseurs synthétisés ou modifiés est beaucoup plus aisé.

Ainsi, French et Czernik ^[70] ont mené une vaste étude sur l'amélioration des zéolithes avec divers métaux ou cations. Parmi les 40 catalyseurs synthétisés en laboratoire et les catalyseurs disponibles sur le marché testés, les auteurs ont constaté que la ZSM-5 était la meilleure zéolithe et que des rendements maximaux en hydrocarbures, 16% en poids, étaient obtenus avec l'incorporation des métaux nickel, cobalt, fer et gallium. Choi et al. ^[130] ont étudié trois zéolithes, H-Beta, H-ZSM-5 et Ga/H-ZSM-5. La zéolithe ZSM-5 présentait une sélectivité élevée pour les composés aromatiques, et l'imprégnation de Ga augmentait encore cette sélectivité. La zéolithe H-Beta pourrait provoquer la décomposition des lévoglucosans en raison de sa grande taille de pores, ce qui entraînerait une augmentation du rendement en gaz ou en composés légers.

D'une manière générale, tous les métaux imprégnés, sur la zéolithe ZSM-5 ou autres, améliorent l'efficacité du catalyseur mais il est difficile d'en tirer des conclusions claires quant

à l'effet d'un métal par rapport à un autre. Les métaux les plus testés sont le nickel, le fer, le cobalt, le gallium, le zinc ou encore le cuivre.

Une autre modification, autre que l'imprégnation d'un métal, est la modification de la porosité de la zéolithe (hiérarchisation). Les zéolithes ZSM-5 mésoporeuses ont montré une meilleure activité de désoxygénation et d'aromatisation lors de la conversion des vapeurs pyrolytiques par rapport à la ZSM-5 traditionnelle^[131]. De plus, l'incorporation du gallium dans la zéolithe mésoporeuse a augmenté à la fois la fraction organique de la bio-huile et la résistance au dépôt de « coke »^[132].

Au niveau des catalyseurs à base d'oxydes métalliques, Nguyen et al.^[133] ont étudié la conversion des vapeurs de pyrolyse sur un catalyseur 20% Na₂CO₃/c-Al₂O₃. Il peut éliminer significativement l'oxygène principalement par cétonisation (ketonisation) des acides en cétones jusqu'à 12,3% massique dans l'huile. Cependant le rendement en huiles n'est que d'environ 9%. Ces travaux ont été poursuivis par Imran et al.^[134] avec toujours une excellente efficacité pour éliminer l'acidité des bio-huiles (ratio catalyseur / biomasse de 1/1).

Enfin, une autre possibilité de la catalyse ex-situ est d'utiliser des monolithes permettant de réduire la perte de charge au niveau du réacteur de catalyse par rapport à un lit fixe^[135]. Le principal problème est la densité volumique de catalyseur qui est beaucoup plus faible qu'avec des poudres ou des extrudés et donc l'efficacité du catalyseur sera amoindrie pour le même volume (ratio catalyseur / biomasse plus faible). C'est notamment le cas de Abu Bakar et al. qui, avec un rapport de 1/100, ne modifient que très peu la composition de l'huile.

Le **Tableau I.9** donne un récapitulatif de différentes publications.

III.4.3. Conclusions sur la catalyse ex-situ

Sur l'ensemble de ces tests catalytiques ex-situ^[136], beaucoup se sont limitées aux effets du catalyseur ou aux rendements en produits, peu ou pas ne donnent de détails spécifiques sur les caractéristiques du produit (viscosité, poids moléculaire, tendance au coke ...) pour justifier une meilleure qualité des bio-huiles. En fait, aucune jusqu'à présent ne se concentre sur les rendements en liquides par rapport à leur qualité^[137]. La plupart se « contente » d'une analyse GC-MS pour justifier de la qualité des huiles sans prendre en compte davantage de caractéristiques de ce mélange complexe. Un autre point critiquable est le manque de contrôle total du débit des vapeurs de pyrolyse passant au travers du lit catalytique. La plupart des études de cette échelle, pyrolyse les quelques grammes de biomasse d'un seul coup sans chercher à contrôler le débit d'injection et ainsi le débit de vapeur. Des tests en continu seraient ainsi plus représentatifs de ce qui se passe sur le catalyseur en permettant le contrôle de la vitesse volumique horaire par exemple essentiel en catalyse hétérogène.

Tableau I.9 : Résumé de différentes publications en catalyse ex-situ à l'échelle laboratoire

Biomasse	Pyrolyse/Lit catalytique	Capacité (g)	Catalyseur	Température catalyse (°C)	Catalyseur/Biomasse	Meilleur rendement organique %(m/m)	Analyse des liquides	Résumé des résultats	Référence
Tige de maïs	Double lit fixe	5	ZSM-5, HY, USY	500	1/10	27,55	GC-MS, RMN ¹ H	Aromatiques et hydrocarbures ont été produits, ZSM-5 meilleur catalyseur, USY favorise les gaz	Uzun et al. ^[138] (2009)
Fourrage de maïs	Micro-onde double lit fixe	5	ZSM-5 avec déposition de SiO ₂	500	1/20	22,6	GC-MS, Karl-Fisher	Plus de SiO ₂ est déposé, plus l'acidité de ZSM-5 diminue, les hydrocarbures et le teneur en oxygène augmentent puis diminuent avec la teneur en SiO ₂	Zhang et al. ^[139] (2015)
Pin	Réacteur horizontal batch, Py/GC-MS, Double lit fixe avec injection de bois	5	ZSM-5	500	1/5	/	MBMS	Hydrocarbures et oléfines sont produits sur le catalyseur frais puis des composés oxygénés apparaissent avec la régénération du catalyseur	Mukarakate et al. ^[140] (2014)
Pin	Réacteur horizontal batch, Py/GC-MS, Double lit fixe avec injection de bois	5	HBeta	500	1/5	/	MBMS	Les catalyseurs frais forment des benzènes et des naphthalènes et plus il y a de vapeurs de pyrolyse qui passent par le catalyseur, plus les composés sont méthylés	Mukarakate et al. ^[141] (2014)
Bois de hêtre (Lignocel) et miscanthus	Réacteur piston avec double lit fixe	1,5	Cu-Al-MCM-41, Fe-Al-MCM-41, Zn-Al-MCM-41	500	1/2	23	GC-MS	Si/Al faible = meilleur rendements en aromatiques, Fe et Cu produisent plus de phénols et Cu plus d'hydrogène	Antoniakou et al. ^[142] (2006)
Bois de hêtre (Lignocel HBS 150-500)	Réacteur piston avec double lit fixe	1,5	Al-MCM-41	500	1/2	22,55	GC-MS	MCM-41 augmente la concentration en phénols, le steaming de Al-MCM-41 augmente l'activité du catalyseur bien qu'il perde en surface spécifique et en acidité	Iliopoulou et al. ^[143] (2007)
Pin	Double lit fixe	5	Ga/ZSM-5 mésoporeuse	500	1/10	15,4	GC-MS, Karl Fisher	L'ajout de Ga améliore la sélectivité en BTX mais si trop d'ajout, perte en acidité et donc moins efficace	Park et al. ^[143] (2010)
Epicéa, Miscanthus	Réacteur piston avec double lit fixe	1,5	Al-MCM-41, Cu-Al-MCM-41, SBA-15, Al-SBA-15, catalyseur FCC	500	1/2	19,52	GC-MS	Le métal a un effet bénéfique sur la qualité de l'huile, le catalyseur FCC et Al-MCM-41 sont les meilleurs catalyseurs	Adam et al. ^[144] (2006)
Douglas	Micro-ondes + lit fixe	20	Zn/ZSM-5	375	1/10 à 1/2,5	37,8	GC-MS	Les rendements liquidés diminuent et les rendements gazeux augmentent	Wang et al. ^[145] (2014)
Lignocel HBS 150-500	Réacteur piston + lit fixe	1,5	ZSM-5, ReUSY, Fe/Cr, Al ₂ O ₃	500	1/2	47,3 (Al ₂ O ₃)	GC-MS	L'alumine et Fe/Cr sont peu efficace, ZSM-5 produit des aromatiques mais aussi beaucoup d'eau	Samolada et al. ^[146] (2000)
Pin	Semi-batch + lit fixe	0,5	NiO/ZSM-5, Ni/ZSM-5	500	1/1	/	MBMS	Impossible de dissocier NiO et Ni après l'exposition des catalyseurs aux vapeurs avec un ratio catalyseur/biomasse supérieur à 4/1	Yung et al. ^[147] (2016)
Son de riz	Semi-Batch + lit fixe	100	ZSM-5, Al-MCM-41, Al-MSU-F, monolithe	490-540	1/100	39,98	GC-MS	ZSM-5 produit des aromatiques et Al-MCM-41 réduit l'acidité de la bio-huile mais au final très peu de changement avec ce faible ratio catalyseur/biomasse	Abu Bakar et al. ^[148] (2013)
Sciure de pin	Double lit fixe	4	Fe, Zr, Co/ZSM-5	450-650	1/2	/	GC-MS	Augmenter la température favorise les gaz, Co favorise le craquage et Fe et Zr favorisent les aromatiques	Li et al. ^[148] (2016)
Particule de bois	Semi-batch + lit fixe	5	HBeta, ZSM-5, Ga/ZSM-5	500	1/10	25,3	Py/GC-MS	HBeta convertit très bien le levoglucosan, ZSM-5 est le meilleur catalyseur pour la production des aromatiques surtout avec la présence du gallium	Choi et al. ^[149] (2013)
Copeaux de pin	Double lit fixe	2	NaY, Na _{0,2} H _{0,8} Y, HY	500	1/10	24,3 plus faible	GC-MS, Karl-Fisher, TAN, GPC	Na _{0,2} H _{0,8} Y est le meilleur catalyseur avec 38% d'oxygène massique	Nguyen et al. ^[149] (2013)
Copeaux de pin	Double lit fixe	2	20% Na ₂ CO ₃ /c-Al ₂ O ₃	500	1/2 à 2/1	9	GC-MS, Karl-Fisher, TAN, GPC	12,3% d'oxygène massique dans les bio-huiles	Nguyen et al. ^[133] (2013)
Renouée du Japon	Double lit fixe	0,6	Cu-Beta	600	1/0,3	environ 25	GC-MS	Hydrocarbures facilement formés mais le coke aussi. Ajouter la teneur en Cu augmente la surface spécifique puis arriver à un certain taux, elle décroît	Widayatno et al. ^[169] (2016)
Sciure de pin	Double lit fixe	100	Mo-Cu/ZSM-5 à différents taux	500	1/10	16,61	GC-MS	Mo(3%)-Cu(3%)/HZSM-5 permet d'obtenir le plus d'hydrocarbures et aussi davantage de méthane	Huang et al. ^[150] (2015)
Tremble, cellulose, lignine de paille	Double lit fixe	10	Co, Fe, Ni, Ce, Ga, Cu, Na/ZSM-5, X et Y, SAPO-11, Mn, H/alumine	400 à 600	10/1 à 5/1	/	MBMS	L'augmentation de la température favorise la production des gaz, Ni/ZSM-5 et différents ZSM-5 synthétisés sont les plus efficaces pour former des hydrocarbures	French et al. ^[70] (2010)

III.5. Utilisation d'un catalyseur dans une étape ultérieure à la pyrolyse

III.5.1. L'amélioration de la qualité des huiles après leur formation

Quelques études ne font pas de pyrolyse mais partent de bio-huiles condensées qu'ils revaporisent pour les convertir sur un catalyseur pour améliorer leur qualité. Bien que cela soit différent d'une catalyse ex-situ intégrée au procédé de pyrolyse, elles peuvent nous renseigner sur le choix de catalyseurs. Cela peut être un moyen plus simple à mettre en œuvre bien que les composés qui ont été condensés et revaporisés peuvent être différents des vapeurs de pyrolyse classiques car l'étape de condensation / vaporisation peut modifier les composés. Cependant, les catalyseurs utilisés sont sensiblement les mêmes^[151].

Veses et al. ont utilisé des zéolithes ZSM-5 avec différents métaux (Mg, Ni, Cu, Ga ou Sn)^[152]. Leurs résultats révèlent, tout comme pour une catalyse ex-situ, une amélioration significative des propriétés liquides, notamment en termes de viscosité et de teneur en oxygène plus faibles. Ils observent une réduction des composés acides et furaniques et une augmentation de la fraction hydrocarbures. Ni/ZSM-5 et Sn/ZSM-5 semblent être des catalyseurs prometteurs, car ils ont permis une amélioration de la production en hydrocarbures tout en conservant un taux de formation du « coke » faible.

Veses et al. ont également étudié des zéolithes hiérarchisées imprégnées avec différents métaux (Sn, Cu, Ni ou Mg)^[153]. La désoxygénation est améliorée dans tous les cas par rapport à la zéolithe hiérarchique ZSM-5 de départ. En particulier, avec le catalyseur Mg/ZSM-5 qui a permis d'obtenir les meilleures caractéristiques des huiles pour des biocarburants. Malgré l'incorporation du magnésium, la production en composés aromatiques n'est pas optimale. Ils constatent un effet positif sur la qualité du liquide final, en diminuant l'acidité et en permettant une désoxygénation plus importante. La désoxygénation semble provenir principalement d'un processus de décarboxylation et/ou de décarbonylation plutôt que de déshydratation d'après les auteurs.

III.5.2. L'hydrodésoxygénation (HDO)

L'hydrodésoxygénation des bio-huiles, qui est réalisée généralement en deux étapes, permet l'amélioration de leur qualité grâce à l'élimination de l'oxygène sous forme d'eau à température modérée (300-600°C)^[54,55]. Cependant le coût de l'hydrogène nécessaire en grande quantité (plusieurs bars de pression) pour l'HDO est un frein à son utilisation. De plus, les catalyseurs actuels utilisés pour l'HDO conventionnel ne sont pas optimaux pour l'amélioration des bio-huiles. Un catalyseur actif et stable joue un rôle crucial dans le processus et jusqu'à aujourd'hui, les sulfures, les carbures, les nitrures, les oxynitrures, les phosphures, les métaux nobles, les métaux précieux, les oxydes métalliques ont été utilisés comme phases actives mais surtout pour traiter des fractions pétrolières. Les Ni-Mo et les Co-Mo sulfurés supportés sur Al₂O₃ sont les catalyseurs classiques principalement utilisés en co-traitement des fractions issues du pétrole et des bio-huiles^[154].

Les catalyseurs d'hydrotraitement industriels classiques sont ainsi moins appropriés pour l'HDO des bio-huiles en raison de l'utilisation du soufre, de la contamination des produits et d'une mauvaise stabilité en présence d'eau. Par conséquent, le développement de catalyseurs sans soufre pour la valorisation des bio-huiles est nécessaire. Le procédé HDO en présence de catalyseurs nobles semble le plus efficace car l'hydrogène est facilement activé et divisé en surface du catalyseur pour réagir ensuite avec les réactifs. Ainsi, on s'attend à ce que les catalyseurs à base de métaux nobles supportés puissent permettre d'obtenir une meilleure activité et une meilleure stabilité. Cependant, le principal défi réside dans la disponibilité du

catalyseur, le coût et une sensibilité plus élevée aux empoisonnements tels que le fer et le soufre [155].

Enfin, lors de l'HDO, des réactions de polymérisation peuvent se produire qui ne sont pas nécessairement appréciées pour l'amélioration de la qualité des bio-huiles [59].

III.5.3. Le « steam-reforming »

Le reformage à la vapeur est aussi une stratégie viable pour l'amélioration de la qualité des bio-huiles de pyrolyse. La réaction pourrait en même temps produire de l'hydrogène gazeux renouvelable, ce qui représente la partie importante de ce procédé.

Généralement le reformage nécessite des hautes températures (entre 800 et 900°C) et le choix d'un catalyseur est aussi une tâche importante sachant que la désactivation par le « coke » est un des paramètres importants. Remón et al. utilisent, par exemple, un catalyseur Ni-Co/Al-Mg [156].

III.5.4. L'estérification

Les inconvénients des bio-huiles tels que leur faible valeur calorifique, leur viscosité élevée, leur forte corrosivité et leur mauvaise stabilité peuvent être résolus par une estérification des composés acides améliorant leurs qualités. Ainsi l'huile qui en résulte contient un nombre d'acide, une teneur en eau et une viscosité plus faible alors que la stabilité s'est améliorée. L'estérification conduit également à de lourds résidus de phénol ainsi que des cétones et des hydrocarbures [157]. Plusieurs recherches révèlent que ce sont les catalyseurs acides, propices à une activité catalytique élevée, qui sont les plus performants pour convertir les composés acides en esters [158].

Ils existent encore d'autres techniques pour améliorer la qualité des huiles tels que la distillation moléculaire ou en utilisant des fluides supercritiques [155,159].

IV. Etude de molécules modèles des bio-huiles de pyrolyse

IV.1. Conversion de l'acide acétique

La valorisation des bio-huiles obtenues par pyrolyse flash de la biomasse en produits chimiques notamment pour la pétrochimie est un challenge technologique et économique majeur. Les huiles de pyrolyse brutes sont des mélanges complexes de produits oxygénés contenant une grande concentration d'acides carboxyliques (-RCOOH).

L'acide acétique est le composé majoritaire des bio-huiles de pyrolyse du bois. Cet acide carboxylique contribue fortement à la diminution du pH des bio-huiles, point défavorable à la miscibilité avec des reformats pétroliers. De plus l'acide acétique a un faible PCI (875,16 kJ.mol⁻¹) et donc apporte peu d'énergie lors de la combustion. Il est donc important de convertir cette molécule afin de produire des molécules avec un meilleur pouvoir calorifique et ainsi diminuer sa teneur dans les bio-huiles. De plus l'acide acétique est corrosif pour de nombreux métaux (comme par exemple ceux des moteurs ou des conteneurs) et il favorise des réactions de polymérisation / condensation non voulues. Les propriétés physico-chimiques de l'acide acétique sont résumées dans le *Tableau I.10*.

Propriété	Valeur
Formule brute	C ₂ H ₄ O ₂
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	60,05
Densité	1,05
Point de fusion (°C), à P _{atm}	16,6
Point d'ébullition (°C), à P _{atm}	117,9
pKa du couple CH ₃ COOH/CH ₃ COO ⁻	4,8
Solubilité	Eau, alcool, acétone, benzène

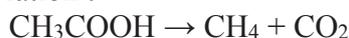
Tableau I.10 : Propriétés physico-chimiques de l'acide acétique

IV.1.1. La conversion thermique de l'acide acétique

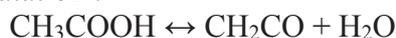
Avant de penser à utiliser la catalyse pour augmenter la vitesse de conversion de l'acide acétique et modifier la sélectivité de la réaction, il est nécessaire de s'intéresser aux réactions de conversion thermique de l'acide acétique. La pyrolyse rapide se déroulant à des températures comprises entre 450 et 550°C, les réactions thermiques sont non-négligeables à ces températures-ci.

La décomposition thermique de l'acide acétique, dans des conditions de températures comprises entre 460 et 595°C et de pressions entre 10 et 730 mm, donne majoritairement du cétène, de l'eau, du dioxyde de carbone et du méthane^[160]. Des petites quantités de monoxyde de carbone, de propadiène et d'éthylène et des traces d'éthane sont également formées. D'après Blake et al.^[160,161] la décomposition thermique de l'acide acétique se produit selon plusieurs réactions :

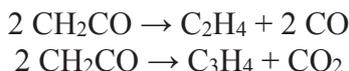
- une réaction de décarboxylation :



- une réaction de déshydratation :



- puis des réactions secondaires de décarbonylation et de décarboxylation à partir du cétène CH_2CO :



Mackie et al. ^[162] ont étudié la décomposition thermique de l'acide acétique dans un tube de choc à impulsion unique. À l'aide d'un chromatographe en phase gazeuse et d'une analyse par les cellules IR des gaz produits, ils ont constaté que l'acide acétique s'est décomposé à travers les deux voies concurrentes, décarboxylation et déshydratation, à des taux approximativement égaux, réactions de premier ordre. Une autre étude de Butkovskaya et al. ^[163] dans laquelle les auteurs ont utilisé un réacteur à écoulement et un détecteur IR a montré que le rapport déshydratation / décarboxylation était égal à deux et en accord avec les calculs ab initio de Nguyen et al. ^[164] et Duan et al. ^[165].

IV.1.2. La conversion catalytique de l'acide acétique

a) Sur les oxydes métalliques

Un des premiers catalyseurs utilisés pour la conversion de l'acide acétique était la silice (SiO_2). Blake et al. ^[161] observe la formation d'acétone et de dioxyde de carbone sur ce catalyseur dans leur étude de la décomposition thermique de l'acide acétique.

En fait l'acide acétique se cétonise en acétone et en dioxyde de carbone sur la plupart des oxydes métalliques et notamment sur l'oxyde de titane (Barteau et al. ^[166,167]), et l'acétone est le produit valorisable majoritaire. Crisci et al. ont étudié la conversion de l'acide acétique sur zinc-zircone et donne le mécanisme de la **Figure I.11**.

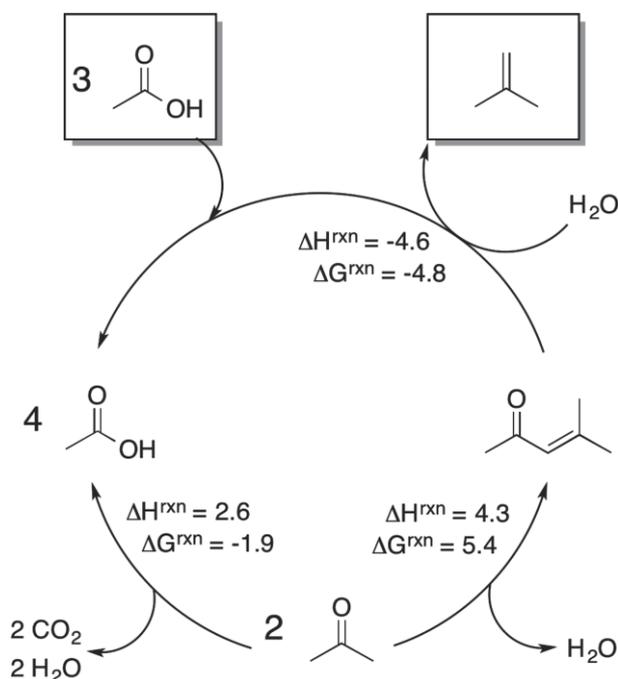


Figure I.11 : Mécanisme de réaction de l'acide acétique selon Crisci et al. ^[168]

Selon Resasco et al. ^[169], Ru/TiO_2 montre de grandes promesses comme catalyseur de cétonisation des acides carboxyliques en raison de l'augmentation des lacunes en oxygène par

rapport au TiO₂. La cinétique de cétonisation de l'acide acétique sur différents catalyseurs Ru/TiO₂ prétraités a été étudiée. L'ordre de la réaction observé (>1,5) tend à décrire un processus bimoléculaire d'ions carboxylates adsorbés produisant un intermédiaire β-cétoacide. La réaction d'ordre négatif produisant du CO₂, de l'eau et l'acétone reflète l'inhibition par compétition d'adsorption sur les sites actifs.

Divers auteurs^[170,171] ont étudié l'oxyde de cérium comme catalyseur pour des réactions d'acides carboxyliques. Ils observent que l'acide acétique s'adsorbe sous forme d'ions acétates et se décomposent vers 327°C pour produire principalement les produits de la réaction de déshydratation, H₂O et CH₂CO respectivement.

b) Sur les zéolithes

Dans les zéolithes l'acide acétique se cétonise également d'après Ramasamy et al.^[172]



Le but de Ramasamy et al. est de désoxygéner des petites molécules issues de la biomasse sur des zéolithes H-ZSM-5 dans des conditions de température entre 360 et 450°C et de pression 20 bars sous flux d'azote. A partir de cette première réaction de cétonisation (16) pour donner de l'acétone, une réaction d'aldolisation peut démarrer à partir de l'acétone.

A température modérée (<300°C), l'acide acétique interagit avec les groupements Si-OH-Al dans les zéolithes pour donner des ions acétates et de l'eau. Ainsi les groupements Si-OH-Al, étant connu pour être de fort donneur de protons, peuvent aussi agir comme accepteurs de protons. Les zéolithes sont ainsi désactivées via le mécanisme d'empoisonnement des sites actifs. Les ions acétates créés dans les zéolithes sont des espèces plutôt stables mais leurs décompositions commencent à une température supérieure à 300°C et produisent essentiellement CO₂, CO et C₂H₆^[173].

A température plus élevée (>300°C), la cétonisation de l'acide acétique commence à apparaître. Cette réaction se produit par une déshydratation primaire sur la zéolite pour former une espèce acyle qui réagit ensuite avec un carboxylate adsorbé adjacent pour former la cétone. En augmentant la température le nombre de sites actifs participant à la réaction de cétonisation augmente ou alors la cinétique de la réaction de cétonisation est accélérée pour augmenter la conversion de l'acide acétique^[172]. En fait, basé sur la topologie de la structure telle que la différence de l'angle et de la longueur de la liaison Si-O-Al des sites non-équivalents sont créés dans les zéolithes. Ainsi la zéolithe H-ZSM-5 a 12 sites actifs non-équivalents^[174]. L'acide acétique peut réagir sur un ou quelques-uns de ces sites actifs non-équivalents mais préférentiellement avec ceux ayant la plus forte acidité qui sont disponible dans la zéolithe H-ZSM-5. Lorsque la température de réaction augmente, la vitesse de cétonisation de l'acide acétique augmente, soit parce que plus de sites actifs non-équivalents sont accessibles pour la molécule d'acide acétique, soit parce que la cinétique de la réaction de cétonisation augmente mais le nombre de sites actifs non-équivalents reste inchangé. Il est également possible d'envisager une action combiné de ces deux effets.

IV.1.3. L'acétone

Dans la cétonisation de l'acide acétique, l'acétone est le produit majoritaire. L'acétone est une molécule pouvant réagir avec d'autres molécules d'acétone selon différentes voies et ainsi former des produits d'intérêt pour les carburants. L'acétone peut être hydrogénée sélectivement en isopropanol, ce qui est attrayant en tant que additif direct à l'essence pour plusieurs raisons (indice d'octane élevé, combustion propre, faible pression de vapeur, etc.).

L'isopropanol peut également être utilisé comme précurseur en phase liquide pour l'alkylation des produits dérivés de la lignine. En plus de la conversion potentielle en l'isopropanol, l'acétone peut également subir une réaction directe, la condensation aldolique, soit avec des composés furaniques, soit avec elle-même, produisant des produits intermédiaires. En résumé, la réaction de cétonisation est une voie très attrayante pour produire des composés pouvant être incorporés dans des carburants de transport liquides [175].

IV.1.4. Les butènes

Les butènes peuvent être produits via la formation de l'acétone à partir de l'acide acétique notamment sur les catalyseurs acides de types zéolites suite à trois réactions, impliquant les réactions de cétonisation, d'aldolisation et de clivage hydrolytique de la liaison C-C. Ainsi les zéolites telles que H-ZSM-5, H-Y et H-Beta peuvent directement convertir l'acétone en butène [176,177]. Crisci et al. [168] montre que $Zn_xZr_yO_z$ catalyse efficacement l'acide acétique en isobutène jusqu'à obtenir des rendements de 50% avec le catalyseur $Zn_2Zr_8O_z$. Les auteurs identifient qu'un équilibre de concentration entre les sites acides et basiques est responsable des réactions de cétonisation et d'aldolisation et que les sites acides de Brønsted sont responsables du clivage hydrolytique de l'oxyde de mésityle en isobutène. Séparément, la présence de ZnO et de ZrO_2 ne permettent de produire que très peu d'isobutène à partir de l'acide acétique ou de l'acétone (rendement <3%), ZnO étant généralement considéré comme une base faible et ZrO_2 comme un acide. Toutefois lorsque les métaux sont mélangés/utilisés ensemble, ils sont actifs et très sélectifs pour la réaction de cétonisation de l'acide acétique en acétone, spécialement à 450°C sous 1 atm. De plus, l'isobutène est un produit à haute valeur ajoutée, utilisé pour fabriquer certains additifs de carburant (par exemple, ETBE, MTBE, triisobutène) ou encore par des réactions de condensations, pour former des composés aromatiques.

IV.2. Conversion du gâïacol

Le *Tableau I.11* donne les propriétés physico-chimiques du gâïacol

Propriété	Valeur
Formule brute	$C_7H_8O_2$
Masse molaire ($g \cdot mol^{-1}$)	124,14
Densité	1,13
Point de fusion ($^{\circ}C$), à P_{atm}	28 $^{\circ}C$
Point d'ébullition ($^{\circ}C$), à P_{atm}	204 $^{\circ}C$
Solubilité	Soluble dans les solvants organiques Peu soluble dans l'eau

Tableau I.11 : Propriétés physico-chimiques du gâïacol

Les phénols fonctionnalisés sont les principaux composants des bio-huiles obtenues à partir de la fraction de lignine de la biomasse lignocellulosique, ainsi les molécules modèles utilisées dans les études sont principalement le gâïacol (2-méthoxyphénol), les crésols ou l'anisole. Le gâïacol est alors un composé modèle intéressant à étudier pour la désoxygénation sachant que les groupes gâïacyles (ortho méthoxyphénol) [12,18] sont plus réfractaires à la

désoxygénation que les groupes carbonyle et carboxylique^[178]. De plus, en présence de gaïacol, l'on observe une tendance au « cokage » plus élevée, par rapport à d'autres composés modèles, notamment sur des catalyseurs acides^[179]. Dans le but de réaliser du co-processing, il a plutôt été étudié dans des conditions d'HDO (sous forte pression d'hydrogène) sur des catalyseurs CoMo et NiMo soufrés et supportés sur divers supports.

Le schéma de réaction HDO du gaïacol sur les catalyseurs CoMoS supportés implique la transformation en catéchol, en phénol et en composés désoxygénés (benzène, cyclohexène, cyclohexane) comme composés substitués par un méthyle^[178]. Une autre voie de réaction du gaïacol au phénol en passant par le catéchol a été envisagée, mais certains auteurs ont mentionné la possibilité d'une étape d'hydrogénolyse directe produisant du phénol à partir de gaïacol par élimination de la molécule de méthanol, en présence de catalyseurs CoMoS sur carbone^[180,181]. Ainsi Bui et al.^[182] proposent le schéma réactionnel indiqué en **Figure I.12**.

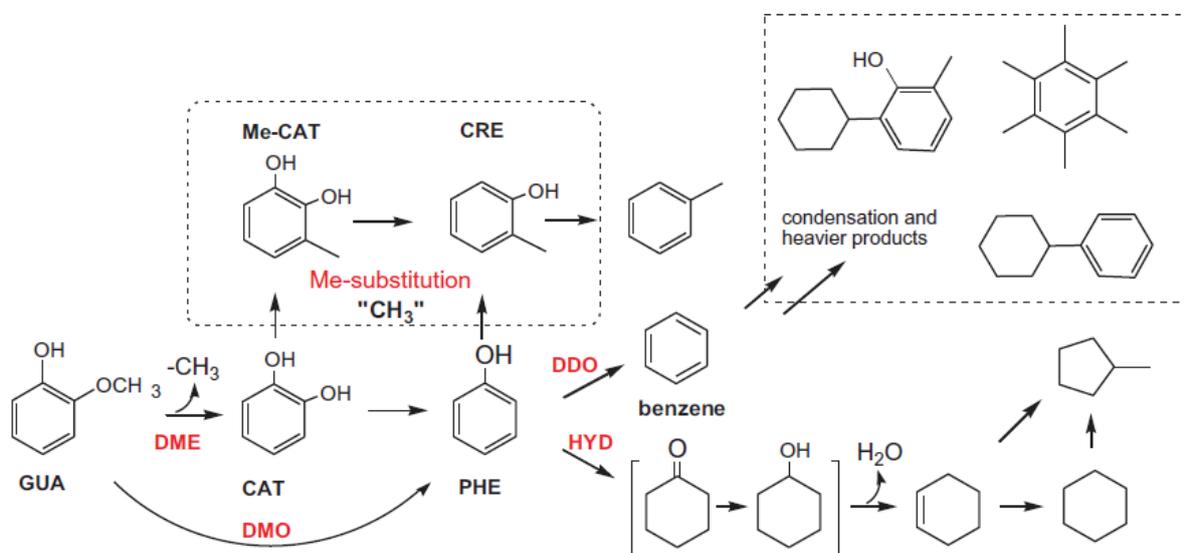


Figure I.12 : Schéma général de la réaction de conversion du gaïacol^[182]

L'utilisation de l'alumine- γ comme support pour cette phase CoMoS conduit à des réactions de déméthylation / substitution de méthyle après clivage $C_{sp^3}-O$ et cette formation de produits substitués par un méthyle (méthylcatéchols ou crésols) ne facilite pas le processus de désoxygénation. Ainsi dans une autre étude^[183] les auteurs montrent que le support ZrO_2 est bien plus sélectif vis-à-vis de l'hydrogénolyse de la liaison $C_{aromatique}-O$, la déméthoxylation (DMO) et la désoxygénation directe (DDO). Cette activité catalytique élevée avec CoMoS/ ZrO_2 est probablement le résultat d'un effet combiné entre la phase CoMoS en interaction étroite avec un support permettant d'activer des molécules oxygénées. Par la suite d'autres auteurs ont continué d'étudier ce type de support^[184].

Dans des conditions différentes, se rapprochant du craquage catalytique FCC, Graça et al.^[185] ont étudié comment la présence du gaïacol peut affecter les propriétés catalytiques des catalyseurs FCC dans l'éventualité de remplacer partiellement les distillats pétroliers par des bio-huiles. Ainsi, ils montrent que la présence du gaïacol a un effet négatif sur la conversion du n-heptane et du gasoil principalement avec le catalyseur ZSM-5. Il est responsable de l'augmentation des dépôts carbonés sur les catalyseurs corrélant les informations précédentes^[179].

Les phosphures métalliques de transition des métaux de base ont récemment attiré l'attention en tant que catalyseurs d'HDO ^[186,187], en particulier, le phosphure de nickel s'est révélé être un catalyseur très actif pour l'HDO de composés modèles comme le gaïacol ^[188].

Egalement des travaux ont montré que Ru/TiO₂ avait une meilleure activité de conversion du gaïacol pour la transalkylation et la désoxygénation parmi plusieurs catalyseurs métal/oxyde testés ^[189,190].

IV.3. Familles de molécules modèles des bio-huiles et mécanismes réactionnels de leur formation

IV.3.1. Familles de molécules modèles des bio-huiles

Il serait dommage de se limiter à l'étude de deux molécules modèles des bio-huiles de pyrolyse. Le défi réside dans la complexité de ce liquide. Les bio-huiles contiennent plus de 400 composés oxygénés différents avec une grande variété de groupes fonctionnels. Ces composés peuvent être divisés en plusieurs familles, tels que les composés oxygénés liquides solubles (alcools, acides, aldéhydes, cétones notamment), les composés furaniques, les composés phénoliques, les sucres et les oligomères plus gros. Malheureusement, toute approche catalytique unique pourrait exclusivement cibler la conversion d'une ou deux familles de molécules en produits à plus haute valeur ajoutée sans convertir les autres familles. Ainsi, il est intéressant d'étudier séparément puis ensemble plusieurs composés de familles chimiques très différentes car l'interaction entre composés peut être importante ^[175,191].

a) Les acides carboxyliques

L'acidité qui accompagne les acides carboxyliques légers rend les bio-huiles corrosives tout en accélérant la polymérisation d'autres espèces dans le mélange. Parce que les acides légers contenus dans les bio-huiles se composent principalement d'acide propionique contenant deux à trois carbones, les stratégies pour convertir ces composés en carburant doivent considérer soit la formation sélective d'alcools, soit la construction de chaîne C-C dans la gamme essence / diesel. Plusieurs études examinent les réactions de cétonisation ^[192-196] de différents acides carboxyliques ou encore des esters sur divers types de catalyseurs.

b) Les dérivés furaniques

La condensation aldolique des furaniques a été validée sur différents systèmes ^[197,198]. Cependant si la stratégie de valorisation des furaniques utilise la condensation aldolique, le produit nécessite encore une désoxygénation sélective pour produire des composants acceptables dans les carburants destinés au transport. Lors de cette étape de désoxygénation il est souhaitable de préserver les liaisons C-C tout en rompant efficacement les liaisons C-O. Les catalyseurs qui ne sont actifs que pour l'hydrogénation, comme le Cu, ne peuvent pas éliminer l'oxygène. En revanche, les catalyseurs qui sont actifs pour la décarbonylation, tels que Pd ou Ni ^[199,200], entraînent des effets indésirables, des pertes en carbone. Les catalyseurs performants pour l'hydrogénolyse des liaisons C-O seraient les meilleurs candidats.

Une autre réaction qui a reçu une grande attention ces dernières années est l'ouverture, par un catalyseur acide, de l'alcool furfurylique et de l'hydroxyméthylfurfural pour produire de l'acide lévulinique. Généralement l'ouverture des cycles à 5 ^[201] est une voie possible de transformations des dérivés furaniques.

Enfin, les réactions de Diels-Alder favorisées par des catalyseurs tels que les zéolithes ZSM-5 ^[114,202-204], mécanisme présenté ultérieurement dans le paragraphe IV.3.2, peuvent permettre la désoxygénation et la formation de composés aromatiques.

c) Les composés phénoliques

La décomposition de la lignine présente dans le bois donne une variété de composés phénoliques qui contiennent un à trois groupes fonctionnels oxygénés sous la forme de groupes OH phénoliques ou de groupes méthoxy et des groupements alkyles de 1 à 3 carbones. La conversion des phénoliques en aromatiques de type BTX (Benzène Toluène Xylène) est très attrayante car ceux-ci pourraient être incorporés aux combustibles liquides après désoxygénation. Toutefois ces composés phénoliques sont réfractaires à la désoxygénation et conduisent souvent à des réactions de condensation et à la désactivation des catalyseurs par formation de coke. Concernant les méthoxyphénols, la liaison la plus facile à rompre est la liaison C_{ar}-O-Me, par une réaction de déméthylation, qui conduit à la formation d'une fonction phénol supplémentaire (catéchol) et du méthane. La déméthoxylation (rupture liaison C_{ar}-O-Me est également facile à réaliser et conduit à du méthanol et la désoxygénation partielle du phénol.

Le méthane et le méthanol sont des produits à faible valeur ajoutés qui sont éliminés mais la préservation de leur carbone pourrait améliorer la teneur en carbone dans les bio-huiles de 10% [128]. Pour cela il faut favoriser les réactions de dismutation et de transalkylation par catalyse acide. Plusieurs études ont exploré les voies de réaction des méthoxyphénols sur les zéolites acides [205-207]. Un autre défi associé à l'introduction de l'acidité dans un mélange de composés phénoliques est la désactivation rapide du catalyseur qui se produit en raison de la forte adsorption des phénoliques sur les catalyseurs acides, y compris les zéolites [208]. Une approche pour atteindre l'objectif est d'introduire un métal capable de dissocier l'hydrogène et de l'associer à la fonction acide [209]. Cette approche n'augmente pas seulement la durée de vie du catalyseur, mais entraîne également une désoxygénation des groupes OH phénoliques.

d) Les sucres

Les glucides constituent la classe principale des composés de la biomasse, toute stratégie d'utilisation de la biomasse doit donc impliquer la conversion efficace de ces composés en bioproduits et / ou en énergie. Des carburants et des intermédiaires chimiques peuvent être produits à partir de glucides en utilisant différents types de réactions comme l'hydrolyse, la déshydratation, l'isomérisation, la condensation aldolique, le réformage, l'hydrogénation et l'oxydation [210]. Les catalyseurs hétérogènes utilisés pour ces réactions peuvent comprendre des acides, des bases, des métaux et des oxydes métalliques. Au vue des différents types de réactions se produisant il est intéressant d'utiliser des catalyseurs multifonctionnels.

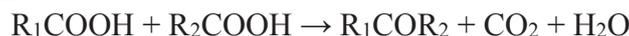
La conversion du glucose en aromatiques sur ZSM-5 a été étudiée par Carlson et al. [211]. Cette réaction se déroule en trois étapes, d'abord à l'intérieur de la biomasse, puis en phase gazeuse et enfin au sein du catalyseur. Le glucose se décompose tout d'abord en sucres anhydres, qui sont ensuite transformés par d'autres réactions de déshydratation en furanes (HMF). Ces décompositions peuvent être thermiques ou catalytiques. Les produits déshydratés entrent alors dans la zéolithe ZSM-5 où ils sont transformés en composés aromatiques, CO, CO₂ et eau par une série de réactions de déshydratation, de décarbonylation, de décarboxylation, d'oligomérisation et de déshydrogénation. La formation des dépôts carbonés est la principale réaction concurrente avec la production des aromatiques. En étudiant différentes zéolithes de tailles de pores différentes, Jae et al. [212] se sont aperçus que le rendement aromatique était fonction de la taille des pores des zéolithes. Les zéolithes à petits pores ne produisent pas d'aromatiques à partir de la pyrolyse du glucose mais du CO, du CO₂ et du « coke » principalement. Les rendements aromatiques sont les plus élevés dans les zéolithes à pores moyens avec des tailles de pores comprises entre 5,2 et 5,9 Å. Un rendement élevé en coke et de faibles rendements en aromatiques ont été obtenus avec des zéolithes à gros pores suggérant que les grands pores facilitent la formation de « coke ». En plus de la taille de la fenêtre des pores, l'espace poreux interne et l'encombrement stérique jouent un rôle déterminant pour la

production aromatique. Les zéolithes à pores moyens avec un espace poreux interne modéré et un encombrement stérique (ZSM-5 et ZSM-11) ont obtenu le rendement aromatique le plus élevé et produisent moins de dépôts carbonés.

IV.3.2. Réactions pouvant se produire lors de la pyrolyse

a) « Ketonization »

La cétonisation (ou la décarboxylation cétonique) est une réaction qui permet de convertir deux molécules d'acide carboxylique en une cétone, avec élimination de dioxyde de carbone et d'eau, comme suit^[195] :



Par conséquent, la cétonisation peut jouer un rôle crucial dans de nombreux processus de conversion de la biomasse, car elle peut éliminer les groupes fonctionnels carboxyliques hautement réactifs tout en augmentant la taille de la chaîne carbonée. Le résultat est un produit plus stable avec un contenu énergétique plus élevé. De plus, les cétones produites sont des synthons pouvant subir une condensation aldolique (aldolisation) permettant d'atteindre des molécules de la gamme de taille moléculaire essence/diesel. Ainsi, dans l'étape d'hydrodésoxygénation suivante, les molécules les plus petites ne sont pas toutes éliminées sous forme de gaz légers, mais elles peuvent être conservées dans le produit liquide.

Le premier exemple de cétonisation a été reporté en 1858 par Friedel^[213] qui a produit de l'acétone par décomposition de l'acétate de calcium. Suivant la même approche, d'autres oxydes alcalins et alcalino-terreux avec de faibles énergies réticulaires ont été jugés efficaces pour produire de l'acétone à partir de l'acide acétique par décomposition de l'acétate correspondant. Des développements ultérieurs ont montré que des oxydes métalliques à plus haute énergie réticulaire tels que TiO_2 , CeO_2 , ZrO_2 et MnO_2 ^[167, 169, 171, 193, 196, 214], ainsi que des zéolithes^[215] et des hétéropolyacides mais avec des voies de décomposition de l'acide différents, peuvent agir comme catalyseurs de surface pour la réaction de cétonisation.

Les applications industrielles de la cétonisation sont apparues avant la Première Guerre mondiale, lorsque l'acétone a été produite commercialement par distillation sèche de l'acétate de calcium, obtenu à partir de la neutralisation des distillats de bois^[216]. Les voies pétrochimiques plus récentes et rentables de la production d'acétone, telles que le procédé au cumène^[217], ont rendu la cétonisation moins attrayante sur le plan commercial. Cependant, la cétonisation a eu un regain d'attention ces dernières années en raison de ses applications potentielles dans la conversion de la biomasse.

Ainsi, la réaction de cétonisation des acides carboxyliques est une réaction efficace pour améliorer la qualité des vapeurs de pyrolyse qui contiennent une forte teneur en acide acétique. Elle permet d'augmenter la qualité des bio-huiles tout en diminuant leur acidité. De plus, les cétones ainsi produites peuvent subir une autre réaction de couplage C-C ou d'hydrogénation pour produire des hydrocarbures.

b) « Aldol condensation »

Les réactions de condensation des aldéhydes et des cétones (**Figure I.13**) sont largement utilisées dans la synthèse organique, principalement parce qu'elles conduisent à la formation de liaison C-C. Ces réactions sont généralement catalysées par des bases^[218] mais peuvent également se produire sur des catalyseurs acides^[219].

Dans sa forme habituelle, la réaction implique l'addition nucléophile d'un énolate sur une cétone ou un aldéhyde pour former une β -hydroxycétone, ou « aldol » qui peuvent subir une réaction de déshydratation-élimination (molécule d'eau ou molécule d'alcool). La

déshydratation peut s'accompagner d'une décarboxylation lorsqu'un groupe carboxyle activé est présent. Le produit d'addition d'aldol peut être déshydraté par deux mécanismes :

- dans un mécanisme énolate catalysé par une base forte^[220]
- dans un mécanisme énol catalysé par un acide

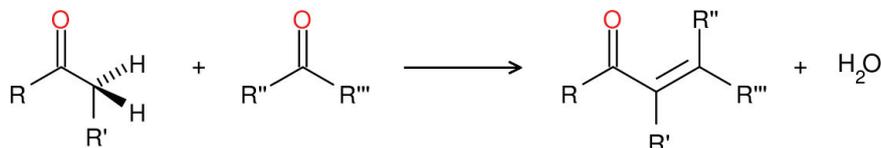


Figure I.13 : Mécanisme de la réaction d'aldolisation

c) « Michael addition »

L'addition de Michael (Figure I.14) est une réaction qui permet la création de liaisons carbone-carbone, voire de liaisons carbone-soufre. C'est une réaction entre un nucléophile (donneurs de Michael) et une oléfine activée (accepteurs de Michael) pour produire une liaison covalente entre le donneur et l'accepteur.

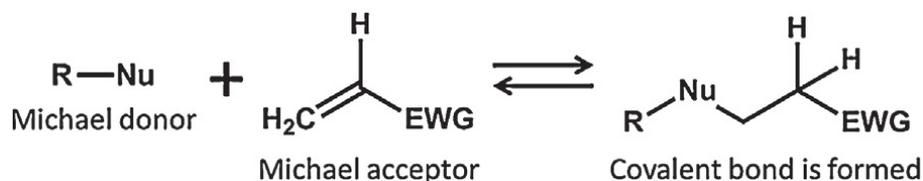


Figure I.14 : Mécanisme général de la réaction de l'addition de Michael^[221]

EWG : Electron Withdrawing Group ; Nu : Nucleophile

Même s'il n'est souvent pas nécessaire d'ajouter un catalyseur pour accélérer la réaction, il peut être utile d'en ajouter un pour s'assurer que la réaction atteigne une conversion élevée. Le catalyseur peut être soit une base soit un acide.

C'est une réaction de condensation très utile pour former des composés aromatiques tels que l'isophorone après réaction de l'oxyde de mésityle avec l'acétone^[222,223], ou plus simplement pour faire réagir des cétones avec des α,β -insaturés^[224] issus de la réaction d'aldolisation.

d) « Diels-Alder reaction »

La réaction de Diels-Alder est une réaction de cycloaddition qui met en jeu un diène conjugué (diénophile) et un alcène (diéthylène) pour donner des dérivés de cyclohexène (Figure I.15). Otto Diels et Kurt Alder reçurent le prix Nobel de chimie de 1950 pour les travaux relatifs à cette réaction^[225].



Figure I.15 : Mécanisme de la réaction de Diels-Alder

La réaction de Diels-Alder est une réaction qui pourrait être intéressante lors de la pyrolyse catalytique puisqu'elle se déroule en une étape et produit des composés cycliques à six carbones, structure qui est favorisée par les pores de la zéolithe ZSM-5^[204]. Brandvold a obtenu un rendement théorique de 30% de p-xylène en utilisant des catalyseurs à base de charbon actif ou de zéolithe lavés à l'acide^[226]. Dauenhauer et al. ont effectué les mêmes réactions (diméthylfurane + éthylène) sur les catalyseurs HY et ZSM-5 à 200-300°C^[227] et ont trouvé que la réaction de déshydratation catalysée par des acides de Brønsted est l'étape déterminante de la vitesse ce qui ainsi favorise la cyclo-addition de Diels-Alder. Dans ces études, les réactions ont été effectuées à basse température (100-300°C) et long temps de séjour (1-48 h), ce qui est loin des conditions de la pyrolyse rapide. Néanmoins, ces résultats suggèrent que les réactions de Diels-Alder peuvent fournir une voie alternative pour produire des composés aromatiques ciblés à partir de biomasse renouvelable^[228-230]. Ainsi, des études sur des molécules modèles comme le furane^[202,203] permettent de former des benzofuranes, des aromatiques mais aussi du « coke »^[114] sur des zéolithes ZSM-5. Très souvent, dans les réactions précédentes à celle de Diels-Alder, l'oxygène est éliminé par des réactions de déshydratation.

V. Les zéolithes

Les zéolithes sont des solides microporeux parfaitement cristallisés utilisés dans de nombreux domaines tels que :

- la détergence
- le séchage du gaz naturel, de l'air, etc...
- la purification, la séparation économique d'isomères ou de l'oxygène de l'air etc... (tamis moléculaire)
- de nombreuses réactions catalytiques

Leur structure poreuse contient les centres catalytiques actifs permettant les réactions. Leur caractère cristallin implique que les porosités de leur structure sont toutes de mêmes tailles ou très proches. Leurs pores peuvent donc être considérés comme des nanoréacteurs identiques. Les caractéristiques des centres actifs, mais ainsi que la taille et la forme de ces nanoréacteurs, influe sur la vitesse, la stabilité et la sélectivité des transformations catalytiques. On parle de sélectivité de forme. De plus les zéolithes sont à la base de procédés propres, économes en atomes et en énergie.

V.1. Généralités

Découvertes en 1756 par le minéralogiste suédois Crönsted ^[231], les zéolithes (signifiant en grec « la pierre qui bout ») étaient une nouvelle famille de matériaux (aluminosilicates hydratés) essentiellement utilisées en joaillerie pour la beauté de leurs cristaux.

L'apparition des zéolithes synthétiques a permis leurs utilisations dans de nombreuses applications, ces 60 dernières années, et notamment en catalyse. Les premières zéolithes synthétiques (appelées X, Y, A) servirent à l'adsorption pour le séchage puis pour la séparation de gaz (procédé Isoviv ^[232]), à la catalyse pour l'isomérisation (1959) et au craquage (1962) et à l'échange d'ions pour le remplacement des polyphosphates polluants dans les détergents (1962). Elles ont pu être utilisées pour le tamisage moléculaire prouvant leur sélectivité de forme par P.B. Weisz en 1960 ^[233]. L'utilisation de structurants organiques a permis la synthèse de nombreuses zéolithes de rapport Si/Al élevé et notamment les zéolithes ZSM-5 ou MFI auxquelles nous nous sommes intéressés pour notre étude.

La plupart des zéolithes sont classées en trois catégories définies par le nombre d'atomes T (Al et Si) dans les ouvertures de pores les plus larges :

- zéolithes à petits pores avec des ouvertures à 8 atomes T qui ont des diamètres libres entre 0,3 et 0,45 nm
- zéolithes de taille de pore intermédiaire : ouverture à 10 atomes T, diamètres libres de 0,45 à 0,6 nm
- zéolithes à larges pores : ouverture à 12 atomes T, diamètres libres de 0,6 à 0,8 nm

Des tamis moléculaires non aluminosilicatés ayant des ouvertures à plus de 12 atomes T ont également pu être synthétisés.

La commission de l'association internationale des zéolithes (IZA) ^[234] a défini un code composé de trois lettres majuscules. Par exemple, FAU correspond à la structure Faujasite à laquelle les zéolithes X et Y appartiennent. Aujourd'hui, ils existent plus de 200 structures différentes, naturelles ou synthétiques dont quelques-unes sont données dans le **Tableau I.12**.

	Type structural	Formule	Applications
Zéolithes à larges pores	FAU	$(\text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Na}^{+})_{29} (\text{H}_2\text{O})_{240} / [\text{Al}_{58}\text{Si}_{134}\text{O}_{384}]$ -FAU	X : séchage, purification, séparation (p-xylène) Y : Séparation, catalyse (FCC, hydrocraquage)
	MOR	$\text{Na}^{+}_8 (\text{H}_2\text{O})_{24} / [\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96}]$ -MOR	Catalyse (isomérisation C5-C6 alcanes, C8 aromatiques)
	BEA	$\text{Na}^{+}_7 [\text{Al}_7\text{Si}_{57}\text{O}_{128}]$ -BEA	Catalyse (synthèse du cumène, acétylation de l'anisole)
	LTL	$\text{K}^{+}_6\text{Na}^{+}_3 (\text{H}_2\text{O})_{21} / [\text{Al}_9\text{Si}_{27}\text{O}_{72}]$ -LTL	Catalyse (aromatization)
Zéolithes à taille de pore intermédiaire	MFI (ZSM-5)	$\text{Na}^{+}_n (\text{H}_2\text{O})_{16} / [\text{Al}_n\text{Si}_{96-n}\text{O}_{192}]$ -MFI	Catalyse (MTO, MTG, FCC, aromatiques...)
	MWW (MCM-22)	$\text{H}^{+}_{2,4}\text{Na}^{+}_{3,1} / [\text{Al}_{0,4}\text{B}_{5,1}\text{Si}_{66,5}\text{O}_{144}]$ -MWW	Catalyse (éthylbenzène, cumène)
	FER	$\text{Mg}^{2+}_2\text{Na}^{+}_2 (\text{H}_2\text{O})_{18} / [\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72}]$ -FER	Catalyse (C4 isomérisation)
	AEL (SAPO 11)	$[\text{Al}_{20}\text{P}_{20}\text{O}_{80}]$ -AEL	Catalyse (procédé isodewaxing)
	TON (ZSM-22)	$\text{Na}^{+}_n (\text{H}_2\text{O})_4 / [\text{Al}_n\text{Si}_{24-n}\text{O}_{48}]$ -TON	
Zéolithes à petits pores	LTA	$(\text{Na}^{+}_{12}(\text{H}_2\text{O})_{27})_8 / [\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}]_8$ -LTA	Détergents, séparation, dessiccation
	CHA (SAPO 34)	$\text{Ca}^{2+}_6 (\text{H}_2\text{O})_{40} / [\text{Al}_{12}\text{Si}_{24}\text{O}_{72}]$ -CHA	Catalyse (MTO)

Tableau I.12 : Quelques zéolithes utilisées industriellement

FCC: Fluid Catalytic Cracking; MTO: Methanol To Olefins; MTG: Methanol To Gasoline

Les zéolithes sont grandement utilisées dans les procédés de raffinage, dans les procédés pétrochimiques mais aussi dans les procédés de chimie fine. Chaque type de zéolithe peut être obtenu avec une large gamme de composition et divers composés peuvent être introduits dans les micropores ou même y être synthétisés expliquant pourquoi les zéolithes peuvent être utilisées comme catalyseurs acides, basiques, acido-basiques, redox ou bifonctionnels.

V.2. La zéolithe « Mobil Five » : MFI

La découverte de la zéolithe ZSM-5, de type structural MFI, par la société Mobil Oil vers la fin des années 1960, a été publiée en 1972^[235]. Sa structure poreuse présentée **Figure I.16** est constituée d'un réseau tridimensionnel de canaux cylindriques interconnectés, dont les ouvertures sont comprises entre 0,51 et 0,56 nm.

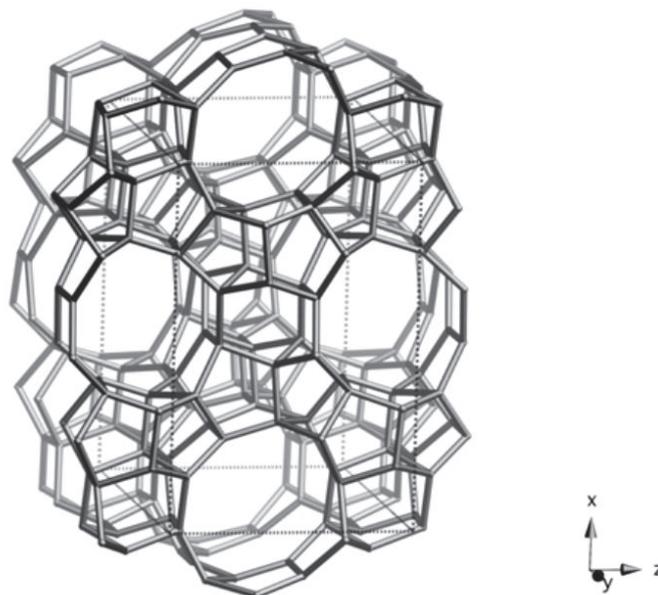


Figure I.16 : Structure de la zéolithe « Mobil Five » (MFI) ^[236]

La zéolithe ZSM-5 a été utilisée, en premier, par Mobil dans le procédé MTG ^[237,238] et MTO ^[239]. Elle est également utilisée dans de nombreuses opérations industrielles de raffinage et de pétrochimie comme l'isomérisation des xylènes ^[240,241]. Noter que sous forme protonique, cette zéolithe est qualifiée de résistante à la formation du « coke » due à sa porosité étroite qui inhibe fortement deux catégories de réactions :

- les condensations qui conduisent à la formation de poly-aromatiques dans les pores,
- les transferts d'hydrogène qui sont des passages obligés pour la formation des précurseurs de « coke » ^[242-244].

V.3. La catalyse acide

V.3.1. Sites de Brönsted

La catalyse acide met en jeu des sites protoniques ^[245]. Dans les zéolithes, les sites acides de Brönsted sont les groupements hydroxyles (OH) pontants entre un atome de silicium et un atome d'aluminium ou terminaux sur un atome d'aluminium. Les groupements silanol (Si-OH) font aussi partie des groupements OH mais ne sont pas assez acides et ne sont donc pas considérés comme des sites de Brönsted comme les autres groupements ^[246] (**Figure I.17**). Les sites de Brönsted peuvent être formés par :

- l'échange ionique de cations par des ions NH_4^+ suivi d'une calcination pour éliminer NH_3
- la réduction des cations compensateurs en métal
- la rupture d'une liaison dans la charpente de la zéolithe d'où la création d'un Al-OH ou d'un Si-OH
- l'hydrolyse de cations compensateurs multivalents M^{n+} qui créerait des protons H^+ après recombinaison avec la charpente ($[\text{M}(\text{H}_2\text{O})]^{n+} \rightarrow [\text{M}(\text{OH})]^{(n-1)} + \text{H}^+$)

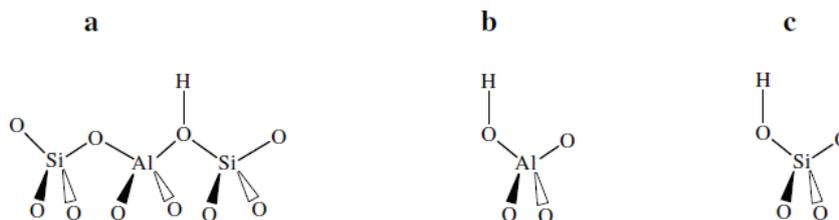


Figure I.17 : Sites acides de Brønsted a) Al-OH-Si, b) Al-OH et c) Si-OH dans les zéolithes

L'activité des zéolithes dépend donc du nombre de sites protoniques et de leur activité (fréquence de rotation) qui dépend, elle, de leur localisation (accessibilité) ou de leur force (La force acide peut être définie comme l'énergie d'interaction entre les sites acides et des molécules basiques).

L'accessibilité par les molécules de réactif aux sites protoniques est nécessaire pour permettre une quelconque réaction. Ainsi, par exemple, dans les zéolithes H-FAU (Y, X), une partie des sites est localisée dans les supercages (ouverture de 7,4 Å), donc accessible à une partie des molécules organiques, et une autre partie localisé dans les prismes hexagonaux qui sont, eux, accessibles à toutes les autres. En revanche dans la zéolithe H-MFI, les sites protoniques étant localisés à l'intersection des canaux (0,51×0,56 nm), ils sont accessibles uniquement aux molécules capables d'y pénétrer.

La force acide dépend de nombreux paramètres tels que l'angle de liaison Al-(OH)-Si, la proximité des sites, le taux d'échange protonique, les interactions entre sites de Lewis et Brønsted et l'élément de charpente trivalents (si différent de Al, par exemple B, Ga, Fe...) [247].

L'aluminium est le métal permettant la plus forte acidité. Plus il est présent dans la zéolithe, plus la concentration en sites acides de Brønsted est importante d'où une augmentation de l'acidité de la zéolithe. Il est intéressant de noter qu'arrivée à une certaine concentration de sites, leurs forces acides diminuent, s'inhibant mutuellement à cause de leur proximité. Mais si la concentration des sites acides de Brønsted continue à augmenter, cette perte en force acide est compensée et l'acidité globale de la zéolithe augmente.

Le nombre maximal de sites acides protoniques est obtenu pour un rapport théorique Si/Al de 1 (8,3 mmol H⁺.g⁻¹ zéolithe) mais aucune zéolithe purement protonique ne peut être préparée avec ce faible rapport Si/Al de charpente. Pour ce rapport mais également pour les rapports Si/Al plus élevés, le nombre réel de sites protoniques est plus petit que le nombre théorique par suite d'un échange protonique incomplet des cations et de phénomènes de déshydroxylation voire de désalumination pendant l'activation de la zéolithe à température élevée (500-550°C) avant son utilisation en catalyse.

V.3.2. Sites de Lewis

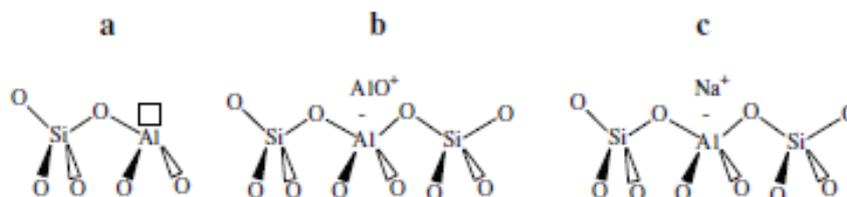


Figure I.18 : Sites acides de Lewis a) aluminium tri-coordonné dans la charpente, b) oxydes d'aluminium en position extra-réseau et c) cations compensateurs de charge dans les zéolithes

Les espèces susceptibles d'avoir une acidité de Lewis (**Figure I.18**) sont :

- les atomes d'aluminium tri-coordinés de la charpente issus de la déshydratation de certains sites de Brønsted lors d'étapes de calcination ou d'échange ionique des zéolithes
- les oxydes d'aluminium (AlO^+ ou $\text{Al}_x\text{O}_y^{n+}$) en position extra-réseau qui peuvent être engendrés par désalumination et/ou désilication et qui sont accepteurs d'électrons
- les cations de compensations échangeables

Pour la grande majorité des réactions catalysées par voie acide, les sites de Brønsted sont considérés comme étant les sites actifs des zéolithes mais les sites de Lewis peuvent également jouer un rôle dans l'activité des zéolithes en augmentant la force acide des sites de Brønsted [248].

V.4. La catalyse d'oxydoréduction

Le titanosilicate TS1 est un tamis moléculaire de structure poreuse MFI. Le titane (IV), substitué au silicium de charpente permet la catalyse d'oxydation sélective par l'eau oxygénée dans des conditions douces [249-251]. Son efficacité pour l'oxydation de divers groupes fonctionnels par l'eau oxygénée est dû à [252] :

- l'isolement des atomes de titane qui rend très difficile la décomposition indésirable de H_2O_2 , réaction qui nécessiterait deux sites adjacents pour sa catalyse
- l'hydrophobicité du réseau qui permet l'adsorption en présence d'eau de molécules hydrophobes dans les micropores de ce tamis moléculaire

La découverte de TS1 a rapidement conduit au développement d'un procédé écologique et économique d'hydroxylation du phénol [253].

L'hydroxylation du benzène en phénol par l'oxyde nitreux avec des catalyseurs Fe/ZSM-5 est un autre exemple important de l'utilisation industrielle des zéolithes en catalyse d'oxydation. Au contraire du TS1, les espèces Fe actives ne seraient pas situées dans la charpente zéolithique [254].

Des espèces oxydo-réductrices peuvent aussi être introduites dans les pores des zéolithes comme des métaux nobles ($\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ par exemple) par échange cationique. Ces catalyseurs métaux nobles / zéolithes sont utilisés dans divers procédés, la plupart d'entre eux opérant par catalyse bifonctionnelle : les étapes d'hydrogénation et de déshydrogénation se produisent sur les sites métalliques, celles de réarrangement, craquage, etc. sur les sites acides.

V.5. La catalyse bifonctionnelle

Des catalyseurs présentant une fonction hydro-déshydrogénante et une fonction acide sont utilisés dans divers procédés industriels tels que l'isomérisation des alcanes légers, l'hydrocraquage, l'aromatization des alcanes légers etc... Ces composants hydro-déshydrogénants peuvent être très différents et localisés en différentes positions :

- métaux nobles bien dispersés (Pt, Pd...), les petites cristallites étant localisés dans les pores des zéolithes (Pd/H-FAU, hydrocraquage), ou déposés sur un autre support (Pt/ Al_2O_3 -HMOR, isomérisation de la coupe C_8 aromatique)
- sulfures métalliques généralement mixtes déposés sur alumine (NiMoS/ Al_2O_3 , hydrocraquage)
- oxydes métalliques (Ga_2O_3 /H-MFI, aromatisation des alcanes légers)

Les réactions de catalyse bifonctionnelle font intervenir une succession d'étapes catalytiques d'hydrogénation-déshydrogénation et de réarrangement, craquage, etc. avec formation d'intermédiaires réactionnels. Ceux-ci doivent migrer des sites d'hydrogénation-déshydrogénation aux sites acides (et vice-versa), cette migration par diffusion étant, dans certains cas, l'étape cinétiquement limitante de la réaction.

Le craquage (FCC) est un procédé catalytique visant à obtenir des produits légers (C₃-C₄ et essence) à partir des distillats sous vide. Le catalyseur acide H-FAU (H-Y) est le plus utilisé. L'hydrocraquage est un procédé visant, quant à lui, à obtenir des distillats moyens (kérosène + gazoles) à partir de ces mêmes distillats. Les catalyseurs bifonctionnels choisis pour ce procédé (Pd/H-FAU, NiMoS/H-FAU), opérant sous forte pression d'hydrogène, permettront la transformation de charges poly-aromatiques réfractaires avec un simple catalyseur acide. L'activité hydrogénante augmente selon : NiMoS < NiWS < Pd et l'acidité de la zéolithe peut être ajustée par désalumination. Ce traitement crée une porosité secondaire (mésopores) qui favorise la diffusion des molécules de réactifs, intermédiaires et produits limitant le craquage secondaire. Cependant une question importante dans les catalyseurs d'hydrocraquage est la proximité des sites hydrogénants et acides. En effet, celle-ci joue un rôle majeur dans la désactivation par dépôt de coke (la quantité de coke formé diminuant avec la proximité des sites ^[255,256]).

V.6. Formation des dépôts carbonés, désactivation et régénération des zéolithes

Les dépôts de « coke » sont la principale cause de désactivation des zéolithes. Ils empoisonnent les sites actifs ou bloquent leur accès et d'autre part, leur élimination, réalisée par oxydation à température élevée (>500°C), peut provoquer la désalumination et la dégradation de la charpente zéolithique ou encore conduire au frittage des métaux supportés. La quantité et la rapidité de formation du « coke » dépendent fortement de la charge traitée, de la nature du catalyseur (acide, bifonctionnelle, etc...) et des conditions opératoires. Ainsi lors de procédés sous hydrogène à basse température par exemple (hydro-isomérisation des alcanes n-C₅ et n-C₆ sur Pt/H-MOR à 250°C) la formation des dépôts carbonés est très lente. En revanche, dans le craquage catalytique FCC, qui traite des charges très lourdes à plus haute température (560-600°C, la durée de vie du catalyseur n'est que de 1 à 4 secondes.

V.6.1. Formation des dépôts carbonés

Le « cokage » doit d'abord être considéré comme une véritable réaction ^[257-259]. La formation de « coke » exige une série d'étapes catalytiques, la plupart d'entre elles étant bimoléculaires (condensation, transfert d'hydrogène). Les réactions de condensation intramoléculaire (cyclisation) et intermoléculaire, étant exothermiques, sont largement réversibles dans les conditions opératoires ainsi la concentration des produits lourds formés reste donc faible. Toutefois, leur transformation via des réactions presque irréversibles (transfert d'hydrogène, déshydrogénation, etc...) permet la production de molécules chimiquement stables, notamment des hydrocarbures polyaromatiques.

Une autre condition doit toutefois être satisfaite pour que les produits lourds et chimiquement stables puissent être considérés comme du « coke », il s'agit de leur rétention dans les pores ou sur la surface externe du catalyseur. La rétention des molécules de « coke » dans les pores peut être due à leur blocage stérique (leur piégeage), à leur chimisorption forte

sur les sites actifs ou encore à leur faible volatilité (réaction en phase gaz) ou solubilité (réaction en phase liquide), ces trois causes pouvant intervenir simultanément [257–259]. Par ailleurs, la rétention des molécules de « coke » sur la surface externe est, quant à elle, essentiellement due à leur trop faible volatilité, leur migration dans le lit catalytique pouvant être limitée par leur chimisorption. C'est le cas pour les composants polyaromatiques lourds, suffisamment basiques pour être retenus sur les sites acides de la surface externe des catalyseurs.

V.6.2. Composition et vitesse de cokage

Le « coke » se forme très rapidement à partir de certaines molécules de réactifs ou d'impuretés qui sont particulièrement réactives (ex : diènes en catalyse acide) et/ou fortement retenues sur la surface externe ou dans les micropores (ex : polyaromatiques). Les premières se polymérisent très rapidement, les produits lourds et polaires formés étant suffisamment retenus par le catalyseur et assez réactifs pour être transformés en « coke ». Les secondes de réactivité plus limitée sont, en raison de leur taille et de leur basicité très fortement retenues dans les zéolithes acides, leur temps de contact très long avec les sites acides favorisant leur transformation en « coke ».

La composition du « coke » dépend beaucoup de la température de réaction, les hydrocarbures polyaromatiques sont formés à température élevée (>350°C) et les hydrocarbures aliphatiques à longue chaîne, saturés ou insaturés, à plus basse température (< 200°C). Ceci s'explique par un effet prononcé de la température de réaction à la fois sur le type de réactions impliquées (étapes chimiques) dans la formation des molécules de « coke » et sur la cause de leur rétention.

La vitesse de « cokage » est très largement déterminée par les caractéristiques des sites actifs et de la porosité des catalyseurs.

Il y a également un effet d'autres variables opératoires (pression partielle des réactifs, etc.) sur la vitesse de cokage et sa composition [260].

V.6.3. Désactivation

La désactivation des catalyseurs solides par le « coke » est due à l'empoisonnement de leurs sites actifs et/ou à la limitation ou au blocage de leur accès par les molécules de réactifs ou de la désorption des molécules de produit. Dans le premier cas, seul un site actif est généralement désactivé par une molécule de « coke » ; la désactivation pouvant toutefois être limitée en cas de compétition avec les molécules de réactifs pour la chimisorption sur les sites actifs ou plus importante si la molécule de « coke » est suffisamment volumineuse pour interagir avec plusieurs sites actifs. La désactivation par blocage est souvent beaucoup plus marquée ; ainsi, une seule molécule de « coke » pourra bloquer l'accès des molécules de réactif à tous les sites actifs d'une cage ou d'un canal de zéolithe. Par ailleurs, ce second mode a également un effet plus marqué sur la diminution du volume poreux accessible aux molécules de réactifs et produits de réaction. La *Figure I.22* donne les étapes de désactivation de la zéolithe H-MFI par le « coke ».

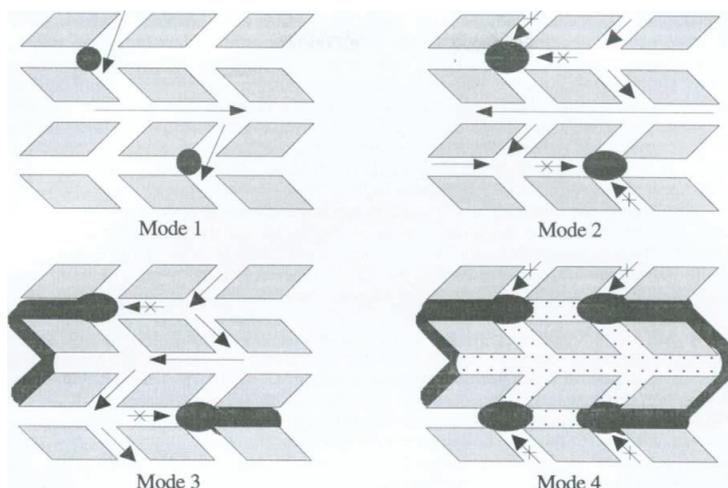


Figure I.19 : Schématisation des quatre modes possibles de désactivation de la zéolithe H-MFI par le « coke ». Modes (1) : limitation et (2) : blocage de l'accès des molécules du réactif aux sites actifs d'une cage contenant une molécule de « coke » ; Modes (3) : limitation et (4) : blocage de l'accès des molécules du réactif aux sites actifs d'une cage ne contenant aucune molécule de « coke » ^[258]

V.6.4. Régénération

La régénération des catalyseurs zéolithiques cokés est généralement réalisée par simple combustion du coke sous flux d'air. Le choix des conditions opératoires est particulièrement important pour limiter la dégradation de la charpente zéolithique que provoque à température élevée l'eau produite par combustion. C'est pourquoi une régénération en deux étapes successives est très fréquemment pratiquée en craquage catalytique. Ainsi, l'oxydation à haute température (680-760°C) est réalisée après oxydation quasi complète à plus basse température des atomes d'hydrogène du « coke ».

En effet l'oxydation des molécules de « coke » commence par leurs atomes d'hydrogène avec formation d'intermédiaires oxygénés, décomposés par la suite en CO et CO₂. L'utilisation d'une molécule modèle, le pyrène, introduite dans les pores d'une zéolithe HY, a permis de préciser les réactions impliquées dans la combustion du coke ^[261] :

- oxydation ménagée des hydrocarbures polyaromatiques en composés fonctionnels du type aldéhyde, acide, anhydrique, qui se produit dès 150°C
- condensation des constituants polyaromatiques et de leurs dérivés oxygénés avec formation de composés très polyaromatiques au-dessus de 250°C
- décarbonylation et décarboxylation des composés oxygénés qui débutent au-dessus de 300°C
- oxydation totale des composés résiduels en CO₂ (et H₂O en faible quantité) à partir de 350-400°C

La régénération peut également entraîner le frittage des métaux déposés à l'intérieur de la zéolithe. Les petites particules de métal s'agglomèrent pour en former des plus grosses. Cet effet, plus la destruction de la charpente zéolithique, peut dégrader les catalyseurs zéolithiques et amener à une perte d'activité pour leurs futures utilisations.

Objectifs du travail de thèse

Malgré la relative maturité des procédés de pyrolyse rapide, qui compte des unités de démonstration à l'échelle industrielle, et la diversité d'usages potentiels cités dans la littérature, il existe peu, à ce jour, de débouchés commerciaux établis pour les huiles de pyrolyse. Le verrou technologique majeur porte sur la qualité médiocre des bio-huiles produites dans les procédés conventionnels qui nécessitent de subir un traitement coûteux en hydrogène après avoir été formé afin d'améliorer leur stabilité.

Le projet CATAPULT (CATAlyse en Pyrolyse pour une co-valorisation de bio-hUiles en chimie et carburanTs) s'inscrit dans l'utilisation d'un catalyseur pour convertir les vapeurs de pyrolyse avant leurs condensations en bio-huiles dans le but d'améliorer leur stabilité et leurs pouvoirs calorifiques et ainsi de limiter les étapes ultérieures d'hydrotraitement.

Dans ce contexte, les finalités visées par l'utilisation de la catalyse sont de :

- **Améliorer la stabilité des bio-huiles en diminuant l'acidité**
- **Diminuer la teneur en oxygène dans les bio-huiles et limiter les pertes en carbone**
- **Comprendre le rôle du catalyseur dans la conversion des vapeurs**

Afin de réaliser ces objectifs, il a été nécessaire de :

- Effectuer un criblage préliminaire de catalyseurs pour la conversion de molécules modèles, l'acide acétique et le galcol représentatifs des acides et composés oxygénés des bio-huiles
- Construire un banc de test de pyrolyse afin de reproduire les conditions d'une expérience de pyrolyse en continu représentative d'un test pilote
- Analyser en profondeur les liquides produits afin de comprendre du rôle du catalyseur dans la conversion des vapeurs

Les résultats obtenus pourront fournir des indicateurs économiques et environnementaux permettant d'évaluer la viabilité de la filière envisagée.

Références bibliographiques

- [1] European Energy Network (EnR), *Energy efficiency in Europe: Overview of policies and good practices*, **2014**.
- [2] British Petroleum, *BP Statistical Review of World Energy June 2015*, **2015**.
- [3] A. Murugesan, C. Umarani, R. Subramanian, N. Nedunchezian, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 13 (**2009**) 653.
- [4] Intergovernmental Panel on Climate Change, *Climate Change 2014 Synthesis Report Summary Chapter for Policymakers*, **2014**.
- [5] ONU, *Protocole de Kyoto à la convention-cadre des nations unies sur les changements climatiques*, **1998**.
- [6] ONU, *Accord de Paris*, **2015**. http://unfccc.int/portal_francoophone/items/3072.php.
- [7] E.C. Petrou, C.P. Pappis, *Energy and Fuels*, 23 (**2009**) 1055.
- [8] Parlement européen et Conseil de l'Union Européenne, *Journal Officiel de l'Union Européenne*, 46 (**2003**) 42.
- [9] Parlement européen et Conseil de l'Union Européenne, *Journal Officiel de l'Union Européenne*, 2008 (**2009**) 16. <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/FR/TXT/?uri=CELEX:32009L0028&qid=1419347950788>.
- [10] A. Brandt, J. Gräsvik, J.P. Hallett, T. Welton, *Green Chemistry*, 15 (**2013**) 550.
- [11] J. Zakzeski, P.C.A. Bruijninx, A.L. Jongerius, B.M. Weckhuysen, *Chem. Rev.*, 110 (**2010**) 3552.
- [12] P. Azadi, O.R. Inderwildi, R. Farnood, D.A. King, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 21 (**2013**) 506.
- [13] Z. Anwar, M. Gulfraz, M. Irshad, *Journal of Radiation Research and Applied Sciences*, 7 (**2014**) 163.
- [14] A. a. Peterson, F. Vogel, R.P. Lachance, M. Fröling, M.J. Antal, Jr., J.W. Tester, *Energy & Environmental Science*, 1 (**2008**) 32.
- [15] D. Mohan, C.U. Pittman, P.H. Steele, *Energy & Fuels*, 20 (**2006**) 848.
- [16] B.C. Saha, *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology*, 30 (**2003**) 279.
- [17] W.S.L. Mok, M.J. Antal, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 31 (**1992**) 1157.
- [18] F.S. Chakar, A.J. Ragauskas, *Industrial Crops and Products*, 20 (**2004**) 131.
- [19] G. Guerriero, J.F. Hausman, J. Strauss, H. Ertan, K.S. Siddiqui, *Engineering in Life Sciences*, 16 (**2016**) 1.
- [20] Y.H.P. Zhang, *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology*, 35 (**2008**) 367.
- [21] R. Kumar, S. Singh, O. V. Singh, *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology*, 35 (**2008**) 377.
- [22] C.R. Fischer, D. Klein-Marcuschamer, G. Stephanopoulos, *Metabolic Engineering*, 10 (**2008**) 295.
- [23] R. Van den Broek, A. Faaij, A. van Wijk, *Biomass and Bioenergy*, 11 (**1996**) 271.
- [24] V. Kirubakaran, V. Sivaramkrishnan, R. Nalini, T. Sekar, M. Premalatha, P. Subramanian, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 13 (**2009**) 179.
- [25] M.J. Antal, M. Grønli, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 42 (**2003**) 1619.
- [26] M. L. Gruner, *Traité de métallurgie*, **1875**.
- [27] M. Violette, *Ann. Chim. Phys.*, 32 (**1853**) 304.
- [28] J. Lédé, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 94 (**2012**) 17.
- [29] A. Damien, *La biomasse énergie*, Dunod, 2nd, n.d.
- [30] W. Sebhat, *Valorisation de la lignine par catalyse hétérogène en condition sous-critique en milieux aqueux et eau/alcool*, **2015**.
<http://www.theses.fr/2015LYO10273%5Cnhttp://theses.fr/2015LYO10273>.
- [31] A.V. Bridgwater, *Biomass and Bioenergy*, 38 (**2012**) 68.
- [32] A.V. Bridgwater, H. Hofbauer, S. Van Loo, ed., *Thermal biomass conversion*, **2009**.
- [33] BTG, <http://www.btgworld.com/en/> (accessed July 28, 2017).
- [34] Xiaquan Wang, Sascha R. A. Kersten, Wolter Prins, and Wim P. M. van Swaaij, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 44 (**2005**) 8786.

- [35] X. Wang, *Biomass Fast Pyrolysis in Fluidized Bed. Product Cleaning by In-Situ Filtration*, **2006**.
- [36] Sascha R. A. Kersten, Xiaoquan Wang, Wolter Prins, and Wim P. M. van Swaaij, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 44 (2005) 8773.
- [37] H. Yang, R. Yan, H. Chen, D.H. Lee, C. Zheng, *Fuel*, 86 (2007) 1781.
- [38] J. Lédé, *Biomass and Bioenergy*, 7 (1994) 49.
- [39] J. Lédé, H.Z. Li, J. Villermaux, H. Martin, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 10 (1987) 291.
- [40] J. Lede, J. Panagopoulos, H.Z. Li, J. Villermaux, *Fuel*, 64 (1985) 1514.
- [41] F. Shafizadeh, *Advances in Carbohydrate Chemistry*, 23 (1968) 419.
- [42] F. Shafizadeh, P.P.S. Chin, *Wood Technology: Chemical Aspects*, 43 (1977) 57.
- [43] L.K.M. Overend, R. P., T. A. Milne, ed., *Fundamentals of Thermochemical Biomass Conversion*, **1985**.
- [44] C. Di Blasi, *Progress in Energy and Combustion Science*, 34 (2008) 47.
- [45] A. Broido, *Kinetics of Solid-Phase Cellulose Pyrolysis*, ACADEMIC PRESS, INC., **1976**.
- [46] A.G.W. Bradbury, Y. Sakai, F. Shafizadeh, *Journal of Applied Polymer Science*, 23 (1979) 3271.
- [47] S.M. Ward, J. Braslaw, *Combustion and Flame*, 61 (1985) 261.
- [48] B. Freel, *Ensyn Announces Commissioning of new Biomass Facility*, **2002**.
- [49] R.H. Venderbosch, W. Prins, *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 4 (2010) 178.
- [50] J. Lehto, A. Oasmaa, Y. Solantausta, M. Kyt??, D. Chiaramonti, *Applied Energy*, 116 (2014) 178.
- [51] D. Chiaramonti, A. Oasmaa, Y. Solantausta, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 11 (2007) 1056.
- [52] M.C. Samolada, W. Baldauf, I.A. Vasalos, *Fuel*, 77 (1998) 1667.
- [53] A. Gutierrez, M.E. Domine, Y. Solantausta, Co-processing of upgraded bio-liquids in standard refinery units - fundamentals, in: 15th Eur. Biomass Conf. Exhib., **2007**.
http://www.biocoup.com/uploads/media/Berlin_2007_Solantausta_Biocoup_final2.pdf.
- [54] R.H. Venderbosch, A.R. Ardiyanti, J. Wildschut, A. Oasmaa, H.J. Heeres, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 85 (2010) 674.
- [55] J. Wildschut, J. Arentz, C.B. Rasrendra, R.H. Venderbosch, H.J. Heeres, *Environmental Science & Technology*, 28 (2009) 450.
- [56] M.A. Khadim, M.A. Sarbar, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 23 (1999) 213.
- [57] T. Milne, F. Agblevor, M. Davis, S. Deutch, D. Johnson, A review of the chemical composition of fast-pyrolysis oils from biomass, **1997**, 409.
- [58] A. Oasmaa, D. Meier, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 73 (2005) 323.
- [59] A. Oasmaa, E. Kuoppala, A. Ardiyanti, R.H. Venderbosch, H.J. Heeres, *Energy and Fuels*, 24 (2010) 5264.
- [60] R.C. Brown, ed., *Thermochemical processing of biomass conversion into fuels chemicals and power*, Wiley, **2011**.
- [61] G. Yildiz, F. Ronsse, R. Van Duren, W. Prins, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 57 (2016) 1596.
- [62] Q. Lu, Z.F. Zhang, C.Q. Dong, X.F. Zhu, *Energies*, 3 (2010) 1805.
- [63] Q. Lu, C.Q. Dong, X.M. Zhang, H.Y. Tian, Y.P. Yang, X.F. Zhu, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 90 (2011) 204.
- [64] A. Pattiya, J.O. Titiloye, A.V. Bridgwater, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 81 (2008) 72.
- [65] C. Torri, M. Reinikainen, C. Lindfors, D. Fabbri, A. Oasmaa, E. Kuoppala, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 88 (2010) 7.
- [66] E. Pütün, B.B. Uzun, A.E. Pütün, *Bioresource Technology*, 97 (2006) 701.
- [67] O. Onay, *Fuel*, 86 (2007) 1452.
- [68] A. Aho, N. Kumar, K. Eränen, T. Salmi, M. Hupa, D.Y. Murzin, *Fuel*, 87 (2008) 2493.
- [69] W.B. Widayatno, G. Guan, J. Rizkiana, J. Yang, X. Hao, A. Tsutsumi, A. Abudula, *Applied Catalysis B: Environmental*, 186 (2016) 166.

- [70] R. French, S. Czernik, *Fuel Processing Technology*, 91 (2010) 25.
- [71] P.T. Williams, N. Nugranad, *Energy*, 25 (2000) 493.
- [72] S. Eibner, F. Broust, J. Blin, A. Julbe, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 113 (2015) 143.
- [73] R. Font, A. Marcilla, E. Verdù, J. Devesa, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 68 (1990) 312.
- [74] Y. Richardson, J. Blin, G. Volle, J. Motuzas, A. Julbe, *Applied Catalysis A: General*, 382 (2010) 220.
- [75] K. Raveendran, A. Ganesh, K.C. Khilar, *Fuel*, 74 (1995) 1812.
- [76] A. Khelfa, A. Bensakhria, J. V. Weber, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 101 (2013) 111.
- [77] C.D. Blasi, A. Galgano, C. Branca, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 48 (2009) 3359.
- [78] C. Branca, C. Di Blasi, A. Galgano, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 49 (2010) 9743.
- [79] E. Jakab, E. Mészáros, J. Borsa, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 87 (2010) 117.
- [80] F.X. Collard, J. Blin, A. Bensakhria, J. Valette, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 95 (2012) 213.
- [81] K. Bru, J. Blin, A. Julbe, G. Volle, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 78 (2007) 291.
- [82] J.A. Conesa, A. Marcilla, J.A. Caballero, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 43 (1997) 59.
- [83] O. Terakado, A. Amano, M. Hirasawa, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 85 (2009) 231.
- [84] G. Dobelev, G. Rossinskaja, T. Dizhbite, G. Telysheva, D. Meier, O. Faix, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 74 (2005) 401.
- [85] Z.A. Mayer, A. Apfelbacher, A. Hornung, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 94 (2012) 170.
- [86] P.R. Patwardhan, J.A. Satrio, R.C. Brown, B.H. Shanks, *Bioresource Technology*, 101 (2010) 4646.
- [87] M. V. Twigg, M.S. Spencer, *Applied Catalysis A: General*, 212 (2001) 161.
- [88] A. Paredes-Nunez, D. Lorito, Y. Schuurman, N. Guilhaume, F.C. Meunier, *Journal of Catalysis*, 329 (2015) 229.
- [89] X. Zhang, L. Sun, L. Chen, X. Xie, B. Zhao, H. Si, G. Meng, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 108 (2014) 35.
- [90] J. Adam, M. Blazsó, E. Mészáros, M. Stöcker, M.H. Nilsen, A. Bouzga, J.E. Hustad, M. Grønli, G. Øye, *Fuel*, 84 (2005) 1494.
- [91] M.J. Jeon, J.K. Jeon, D.J. Suh, S.H. Park, Y.J. Sa, S.H. Joo, Y.K. Park, *Catalysis Today*, 204 (2013) 170.
- [92] S. Kelkar, C.M. Saffron, K. Andreassi, Z. Li, A. Murkute, D.J. Miller, T.J. Pinnavaia, R.M. Kriegel, *Applied Catalysis B: Environmental*, 174–175 (2015) 85.
- [93] A. Zheng, Z. Zhao, S. Chang, Z. Huang, H. Wu, X. Wang, F. He, H. Li, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 383–384 (2014) 23.
- [94] D.P. Gamliel, H.J. Cho, W. Fan, J.A. Valla, *Applied Catalysis A: General*, 522 (2016) 109.
- [95] S. Kelkar, C.M. Saffron, Z. Li, S.-S. Kim, T.J. Pinnavaia, D.J. Miller, R. Kriegel, *Green Chemistry*, 16 (2014) 803.
- [96] S. Vichaphund, D. Aht-ong, V. Sricharoenchaikul, D. Atong, *Renewable Energy*, 65 (2014) 70.
- [97] S. Vichaphund, D. Aht-ong, V. Sricharoenchaikul, D. Atong, *Renewable Energy*, 79 (2015) 28.
- [98] A. Boateng, C. Mullen, C.M. McMahan, M.C. Whalen, K. Cornish, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 87 (2010) 14.
- [99] J. Li, Y. Yu, X. Li, W. Wang, G. Yu, S. Deng, J. Huang, B. Wang, Y. Wang, *Applied Catalysis B: Environmental*, 172–173 (2015) 154.
- [100] D. Fabbri, C. Torri, I. Mancini, *Green Chemistry*, 9 (2007) 1374.
- [101] E. Pütün, F. Ateş, A.E. Pütün, *Fuel*, 87 (2008) 815.
- [102] F. Ateş, A.E. Pütün, E. Pütün, *Energy Conversion and Management*, 46 (2005) 421.

- [103] Q. Xie, P. Peng, S. Liu, M. Min, Y. Cheng, Y. Wan, Y. Li, X. Lin, Y. Liu, P. Chen, R. Ruan, *Bioresource Technology*, 172 (2014) 162.
- [104] H. Zhang, R. Xiao, D. Wang, Z. Zhong, M. Song, Q. Pan, G. He, *Energy & Fuels*, 23 (2009) 6199.
- [105] D.S. a. G. Radlein, S.L. Mason, J. Piskorz, D.S. Scott, *Energy & Fuels*, 5 (1991) 760.
- [106] D.C. Dayton, J.R. Carpenter, A. Kataria, J.E. Peters, D. Barbee, O.D. Mante, R. Gupta, *Green Chem.*, 17 (2015) 4680.
- [107] Y. Lin, C. Zhang, M. Zhang, J. Zhang, *Energy and Fuels*, 24 (2010) 5686.
- [108] A.A. Lappas, M.C. Samolada, D.K. Iatridis, S.S. Voutetakis, I.A. Vasalos, *Fuel*, 81 (2002) 2087.
- [109] G. Yildiz, T. Lathouwers, H.E. Toraman, K.M. Van Geem, G.B. Marin, F. Ronsse, R. Van Duren, S.R. a Kersten, W. Prins, *Energy & Fuels*, 28 (2014) 4560.
- [110] H. Zhang, R. Xiao, H. Huang, G. Xiao, *Bioresource Technology*, 100 (2009) 1428.
- [111] J. Jae, R. Coolman, T.J. Mountziaris, G.W. Huber, *Chemical Engineering Science*, 108 (2014) 33.
- [112] S. Du, J. a. Valla, G.M. Bollas, *Green Chemistry*, 15 (2013) 3214.
- [113] H. Yang, R.J. Coolman, P. Karanjkar, H. Wang, Z. Xu, H. Chen, T.J. Moutziaris, G.W. Huber, *Green Chem.*, 17 (2016) 2912.
- [114] Y.T. Cheng, J. Jae, J. Shi, W. Fan, G.W. Huber, *Angewandte Chemie - International Edition*, 51 (2012) 1387.
- [115] E.F. Iliopoulou, S. Stefanidis, K. Kalogiannis, a. C. Psarras, a. Delimitis, K.S. Triantafyllidis, A.A. Lappas, *Green Chemistry*, 16 (2014) 662.
- [116] G. Yildiz, F. Ronsse, J. Vercruyse, J. Daels, H.E. Toraman, K.M. Van Geem, G.B. Marin, R. Van Duren, W. Prins, *Fuel Processing Technology*, 144 (2016) 312.
- [117] D.S. Scott, J. Piskorz, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 62 (1984) 404.
- [118] A. Galadima, O. Muraza, *Energy Conversion and Management*, 105 (2015) 338.
- [119] C.A. Mullen, A.A. Boateng, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 52 (2013) 17156.
- [120] G. Yildiz, F. Ronsse, R. Venderbosch, R. van Duren, S.R.A. Kersten, W. Prins, *Applied Catalysis B: Environmental*, 168–169 (2015) 203.
- [121] G. Yildiz, M. Pronk, M. Djokic, K.M. Van Geem, F. Ronsse, R. Van Duren, W. Prins, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 103 (2013) 343.
- [122] P.A. Horne, N. Nugranad, P.T. Williams, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 34 (1995) 87.
- [123] P.A. Horne, P.T. Williams, *Fuel*, 75 (1996) 1043.
- [124] B. Li, W. Lv, Q. Zhang, T. Wang, L. Ma, *Fuel*, 129 (2014) 61.
- [125] M.I. Nokkosmäki, E.T. Kuoppala, E.A. Leppämäki, A.O.I. Krause, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 55 (2000) 119.
- [126] M. Marquovich, S. Czernik, E. Chornet, D. Montane, *Energy&Fuels*, 13 (1999) 1160.
- [127] J. Sun, D. Mei, A.M. Karim, A.K. Datye, Y. Wang, *ChemCatChem*, 5 (2013) 1299.
- [128] S. Wan, T. Pham, S. Zhang, L. Lobban, D. Resasco, R. Mallinson, *BIOMOLECULAR ENGINEERING, BIOENGINEERING, BIOCHEMICALS, BIOFUELS, AND FOOD*, 59 (2013) 2275.
- [129] N. Koike, S. Hosokai, A. Takagaki, S. Nishimura, R. Kikuchi, K. Ebitani, Y. Suzuki, S.T. Oyama, *Journal of Catalysis*, 333 (2016) 115.
- [130] S.J. Choi, S.H. Park, J.K. Jeon, I.G. Lee, C. Ryu, D.J. Suh, Y.K. Park, *Renewable Energy*, 54 (2013) 105.
- [131] Z. Ma, E. Troussard, J.A. Van Bokhoven, *Applied Catalysis A: General*, 423–424 (2012) 130.
- [132] H.J. Park, H.S. Heo, J.K. Jeon, J. Kim, R. Ryoo, K.E. Jeong, Y.K. Park, *Applied Catalysis B: Environmental*, 95 (2010) 365.
- [133] T.S. Nguyen, M. Zabeti, L. Lefferts, G. Brem, K. Seshan, *Bioresource Technology*, 142 (2013) 353.
- [134] A. Imran, E.A. Bramer, K. Seshan, G. Brem, *Fuel Processing Technology*, 127 (2014) 72.
- [135] M.S. Abu Bakar, J.O. Titiloye, Catalytic pyrolysis of rice husk for bio-oil production, in: J. Anal. Appl. Pyrolysis, 2013: pp. 362–368.

- [136] S. Wan, Y. Wang, *Frontiers of Chemical Science and Engineering*, 8 (2014) 1.
- [137] R.H. Venderbosch, *ChemSusChem*, 8 (2015) 1306.
- [138] B.B. Uzun, N. Sarioğlu, *Fuel Processing Technology*, 90 (2009) 705.
- [139] B. Zhang, Z. Zhong, P. Chen, R. Ruan, *Bioresource Technology*, 197 (2015) 79.
- [140] C. Mukarakate, X. Zhang, A.R. Stanton, D.J. Robichaud, P.N. Ciesielski, K. Malhotra, B.S. Donohoe, E. Gjersing, R.J. Evans, D.S. Heroux, R. Richards, K. Iisa, M.R. Nimlos, *Green Chemistry*, 16 (2014) 1444.
- [141] C. Mukarakate, M.J. Watson, J. ten Dam, X. Baucherel, S. Budhi, M.M. Yung, H. Ben, K. Iisa, R.M. Baldwin, M.R. Nimlos, *Green Chem.*, 16 (2014) 4891.
- [142] E. Antonakou, A. Lappas, M.H. Nilsen, A. Bouzga, M. Stöcker, *Fuel*, 85 (2006) 2202.
- [143] E.F. Iliopoulou, E. V. Antonakou, S. a. Karakoulia, I. a. Vasalos, a. a. Lappas, K.S. Triantafyllidis, *Chemical Engineering Journal*, 134 (2007) 51.
- [14] J. Adam, E. Antonakou, A. Lappas, M. Stöcker, M.H. Nilsen, A. Bouzga, J.E. Hustad, G. Øye, *Microporous and Mesoporous Materials*, 96 (2006) 93.
- [145] L. Wang, H. Lei, Q. Bu, S. Ren, Y. Wei, L. Zhu, X. Zhang, Y. Liu, G. Yadavalli, J. Lee, S. Chen, J. Tang, *Fuel*, 129 (2014) 78.
- [146] M.C. Samolada, a. Papafotica, I. a. Vasalos, *Energy & Fuels*, 14 (2000) 1161.
- [147] M.M. Yung, A.K. Starace, C. Mukarakate, A.M. Crow, M.A. Leshnov, K.A. Magrini, *Energy and Fuels*, 30 (2016) 5259.
- [148] P. Li, D. Li, H. Yang, X. Wang, H. Chen, *Energy and Fuels*, 30 (2016) 3004.
- [149] T.S. Nguyen, M. Zabeti, L. Lefferts, G. Brem, K. Seshan, *Biomass and Bioenergy*, 48 (2013) 100.
- [150] Y. Huang, L. Wei, Z. Crandall, J. Julson, Z. Gu, *Fuel*, 150 (2015) 656.
- [151] R.K. Sharma, N.N. Bakhshi, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 71 (1993) 383.
- [152] A. Veses, B. Puértolas, M.S. Callén, T. García, *Microporous and Mesoporous Materials*, 209 (2015) 189.
- [153] A. Veses, B. Puértolas, J.M. López, M.S. Callén, B. Solsona, T. García, *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 4 (2016) 1653.
- [154] V.N. Bui, G. Toussaint, D. Laurenti, C. Mirodatos, C. Geantet, *Catalysis Today*, 143 (2009) 172.
- [155] A.R.K. Gollakota, M. Reddy, M.D. Subramanyam, N. Kishore, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 58 (2016) 1543.
- [156] J. Remón, F. Broust, J. Valette, Y. Chhiti, I. Alava, a. R. Fernandez-Akarregi, J. Arauzo, L. Garcia, *International Journal of Hydrogen Energy*, 39 (2014) 171.
- [157] H. Wang, J. Male, Y. Wang, *ACS Catalysis*, 3 (2013) 1047.
- [158] M. Milina, S. Mitchell, J. Pérez-Ramírez, *Catalysis Today*, 235 (2014) 176.
- [159] L. Zhang, R. Liu, R. Yin, Y. Mei, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 24 (2013) 66.
- [160] P.G. Blake, G.E. Jackson, *J. Chem. Soc. B*, (1968) 1153.
- [161] G.E. Blake, P. G., Jackson, *J. Chem. Soc. B*, (1969) 94.
- [162] J.C. Mackie, K.R. Doolan, 16 (1984) 525.
- [163] N. I. Butkovskaya, G. Manke, and D. W. Setser, *J. Phys. Chem.*, 99 (1995) 11115.
- [164] M.T. Nguyen, D. Sengupta, G. Raspoet, L.G. Vanquickenborne, *J. Phys. Chem.*, 99 (1995) 11883.
- [165] X. Duan, M. Page, *Journal of the American Chemical Society*, 117 (1995) 5114.
- [166] M. Barteau, *Chemical Reviews*, 96 (1996) 1413.
- [167] K.S. Kim, M. A. Barteau, *Journal of Catalysis*, 125 (1990) 353.
- [168] A.J. Crisci, H. Dou, T. Prasomsri, *ACS Catalysis*, 4 (2014) 4196.
- [169] T.N. Pham, D. Shi, D.E. Resasco, *Topics in Catalysis*, 57 (2014) 706.
- [170] J.M.V. J. Stubenrauch E. Brosha, *Catalysis Today*, 28 (1996) 431.
- [171] R.W. Snell, B.H. Shanks, *Applied Catalysis A: General*, 451 (2013) 86.
- [172] K.K. Ramasamy, M.A. Gerber, M. Flake, H. Zhang, Y. Wang, *Green Chemistry*, 16 (2014) 748.
- [173] E. Kukulska-Zajac, K. Góra-Marek, J. Datka, *Microporous and Mesoporous Materials*, 96 (2006) 216.

- [174] H.G. Karge, J. Weitkamp, *Molecular Sieves, Acidity and Basicity*, **2006**.
- [175] D.E. Resasco, S.P. Crossley, *Catalysis Today*, 257 (2015) 185.
- [176] G. Hutchings, P. Johnston, D. Lee, C. Williams, *Catalysis Letters*, 21 (1993) 49.
- [177] T. Tago, H. Konno, S. Ikeda, S. Yamazaki, W. Ninomiya, Y. Nakasaka, T. Masuda, *Catalysis Today*, 164 (2011) 158.
- [178] E. Laurent, B. Delmon, *Applied Catalysis A: General*, 109 (1994) 77.
- [179] A. Centeno, E. Laurent, B. Delmon, *Journal of Catalysis*, 154 (1995) 288.
- [180] M. Ferrari, B. Delmon, P. Grange, *Carbon*, 40 (2002) 497.
- [181] M. Ferrari, R. Maggi, B. Delmon, P. Grange, *Journal of Catalysis*, 55 (2001) 47.
- [182] V.N. Bui, D. Laurenti, P. Afanasiev, C. Geantet, *Applied Catalysis B: Environmental*, 101 (2011) 239.
- [183] V.N. Bui, D. Laurenti, P. Delichère, C. Geantet, *Applied Catalysis B: Environmental*, 101 (2011) 246.
- [184] J.-O. Shim, D.-W. Jeong, W.-J. Jang, K.-W. Jeon, B.-H. Jeon, S.-H. Kim, H.-S. Roh, J.-G. Na, S.S. Han, C.H. Ko, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 16 (2016) 4587.
- [185] I. Graça, J.M. Lopes, M.F. Ribeiro, F. Ramôa Ribeiro, H.S. Cerqueira, M.B.B. de Almeida, *Applied Catalysis B: Environmental*, 101 (2011) 613.
- [186] R. Prins, M.E. Bussell, *Catalysis Letters*, 142 (2012) 1413.
- [187] S.T. Oyama, T. Gott, H. Zhao, Y.K. Lee, *Catalysis Today*, 143 (2009) 94.
- [188] H.Y. Zhao, D. Li, P. Bui, S.T. Oyama, *Applied Catalysis A: General*, 391 (2011) 305.
- [189] S. Boonyasuwat, T. Omotoso, D.E. Resasco, S.P. Crossley, *Catalysis Letters*, 143 (2013) 783.
- [190] T. Omotoso, S. Boonyasuwat, S.P. Crossley, *Green Chemistry*, 16 (2014) 645.
- [191] M. Ozagac, *Etude mécanistique de l'hydroconversion catalytique de bio-huiles de pyrolyse*, **2016**.
- [192] M.A. Jackson, *Energy and Fuels*, 27 (2013) 3936.
- [193] C.A. Gaertner, J.C. Serrano-Ruiz, D.J. Braden, J.A. Dumesic, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 49 (2010) 6027.
- [194] C.A. Gaertner, J.C. Serrano-Ruiz, D.J. Braden, J.A. Dumesic, *Journal of Catalysis*, 266 (2009) 71.
- [195] T.N. Pham, T. Sooknoi, S.P. Crossley, D.E. Resasco, *ACS Catalysis*, 3 (2013) 2456.
- [196] R.W. Snell, B.H. Shanks, *ACS Catalysis*, 3 (2013) 783.
- [197] W. Shen, G.A. Tompsett, K.D. Hammond, R. Xing, F. Dogan, C.P. Grey, W.C. Conner, S.M. Auerbach, G.W. Huber, *Applied Catalysis A: General*, 392 (2011) 57.
- [198] X. Huang, Q. Zhang, T. Wang, Q. Liu, L. Ma, Q. Zhang, *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 40 (2012) 973.
- [199] S. Sitthisa, D.E. Resasco, *Catalysis Letters*, 141 (2011) 784.
- [200] H. Singh, M. Prasad, R.D. Srivastava, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 30 (1980) 293.
- [201] J.C. Serrano-Ruiz, D. Wang, J. a. Dumesic, *Green Chemistry*, 12 (2010) 574.
- [202] Y.T. Cheng, G.W. Huber, *ACS Catalysis*, 1 (2011) 611.
- [203] J.-C. Kim, T.-W. Kim, Y. Kim, R. Ryoo, S.-Y. Jeong, C.-U. Kim, *Applied Catalysis B: Environmental*, 206 (2017) 490.
- [204] Y.-T. Cheng, G.W. Huber, *Green Chemistry*, 14 (2012) 3114.
- [205] A.G. Gayubo, A.T. Aguayo, A. Atutxa, B. Valle, J. Bilbao, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 80 (2005) 1244.
- [206] J.D. Adjaye, N.N. Bakhshi, *Biomass & Bioenergy*, 8 (1995) 131.
- [207] P.D. Chantal, S. Kaliaguine, J.L. Grandmaison *Applied Catalysis*, 18 (1985) 133.
- [208] T. Prasomsri, A.T. To, S. Crossley, W.E. Alvarez, D.E. Resasco, *Applied Catalysis B: Environmental*, 106 (2011) 204.
- [209] A. Ausavasukhi, T. Sooknoi, D.E. Resasco, *Journal of Catalysis*, 268 (2009) 68.
- [210] J.N. Chheda, G.W. Huber, J.A. Dumesic, *Angewandte Chemie - International Edition*, 46 (2007) 7164.
- [211] T.R. Carlson, J. Jae, Y.C. Lin, G.A. Tompsett, G.W. Huber, *Journal of Catalysis*, 270 (2010) 110.

- [212] J. Jae, G.A. Tompsett, A.J. Foster, K.D. Hammond, S.M. Auerbach, R.F. Lobo, G.W. Huber, *Journal of Catalysis*, 279 (2011) 257.
- [213] C. Friedel, *Ann.*, 108 (1858) 125.
- [214] R. Martinez, M.C. Huff, M. a. Barteau, *Journal of Catalysis*, 222 (2004) 404.
- [215] A. Gumidyala, T. Sooknoi, S. Crossley, *Journal of Catalysis*, 340 (2016) 76.
- [216] S. Sifniades, A. B. Levy, H. Bahl, *Acetone*, 2005.
- [217] M.K.-B. M. Weber, M. Weber, *Phenol*, 2004.
- [218] S. Malinowski, S. Basigski, *Journal of Catalysis*, 2 (1963).
- [219] K. Nedomová, S. Beran, P. Jiru, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 32 (1986) 353.
- [220] A.T. Nielsen, W.J. Houlihan, *The aldol condensation*, 1968.
- [221] A. Paramarta, D.C. Webster, *Progress in Organic Coatings*, 108 (2017) 59.
- [222] S. Canning, S.D. Jackson, E. McLeod, E.M. Vass, *Applied Catalysis A: General*, 289 (2005) 59.
- [223] J.I. Di Cosimo, V.K. Díez, C.R. Apesteguía, *Applied Catalysis A: General*, 137 (1996) 149.
- [224] D.B. Andrews, R. Connor, *Journal of the American Chemical Society*, 57 (1935) 895.
- [225] O. Diels, Alder, *Leibigs Ann. Chem.*, 460 (1928) 98.
- [226] T.A. Brandvold, Carbohydrate route to para-xylene and terephthalic acid, US 2010/0331568 A1, 2010.
- [227] C.L. Williams, C.C. Chang, P. Do, N. Nikbin, S. Caratzoulas, D.G. Vlachos, R.F. Lobo, W. Fan, P.J. Dauenhauer, *ACS Catalysis*, 2 (2012) 935.
- [228] K.D. Maher, D.C. Bressler, *Bioresource Technology*, 98 (2007) 2351.
- [229] B. Danon, P. Van Der Gryp, C.E. Schwarz, J.F. Görgens, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 112 (2015) 1.
- [230] P. T. M. Do, J. R. McAtee, D. A. Watson, R. F. Lobo, *ACS Catalysis*, 3 (2013) 41.
- [231] A.F. Crönsted, *Akademie Handlingar Stockholm*, 18 (1756) 120.
- [232] IsoSiv, *Chemical & Engineering News Archive*, 40 (1962) 59.
- [233] Weisz, P. B., Frilette, V. J., *Journal of Physical Chemistry A*, 64 (1960) 382.
- [234] International Zeolite Association, <http://www.iza-online.org/>.
- [235] Argauer, R. J., Landolt G. R., Crystalline zeolithe ZSM-5 and method of preparing the same, 3,702,886, 1972.
- [236] C. Baerlocher, W.M. Meier, D.H. Olson, *Atlas of Zeolite Framework Types*, 2001.
- [237] M. Stöcker, *Microporous and Mesoporous Materials*, 29 (1999) 3.
- [238] S. Svelle, F. Joensen, J. Nerlov, U. Olsbye, K.P. Lillerud, S. Kolboe, M. Bjørgen, *Journal of the American Chemical Society*, 128 (2006) 14770.
- [239] R.M. Dessau, *Journal of Catalysis*, 99 (1986) 111.
- [240] F. Bauer, W.H. Chen, Q. Zhao, A. Freyer, S. Bin Liu, *Microporous and Mesoporous Materials*, 47 (2001) 67.
- [241] F. Thibault-Starzyk, A. Vimont, J.P. Gilson, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 135 (2001) 133.
- [242] P. Sazama, B. Wichterlova, J. Dedeczek, Z. Tvaruzkova, Z. Musilova, L. Palumbo, S. Sklenak, O. Gonsiorova, *Microporous and Mesoporous Materials*, 143 (2011) 87.
- [243] H.G. Jang, H.K. Min, J.K. Lee, S.B. Hong, G. Seo, *Applied Catalysis A: General*, 437–438 (2012) 120.
- [244] M.S. Scurrell, *Applied Catalysis*, 41 (1988) 89.
- [245] K.A. Becker, H.G. Karge, W.D. Streubel, *Journal of Catalysis*, 28 (1973) 403.
- [246] V. Santos, *Caractérisation et modification de l'acidité résiduelle en zéolithes cationiques*, 2008.
- [247] J. Rabo, G. J. Gajda, *Guidelines for mastering the properties of molecular sieves*, 1990.
- [248] M. Guisnet, F. R. Ribeiro, *Les zéolithes, un nanomonde au service de la catalyse*, 2006.
- [249] M. Taramasso, G. Perego, B. Notari, Preparation of porous crystalline synthetic material comprised of silicon and titanium oxides, 4410501, 1983.
- [250] M. Taramasso, G. Manara, V. Fattore, B. Notari, Silica-based synthetic material containing titanium in the crystal lattice and process for its preparation, 4666692, 1987.
- [251] B. Notari, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 37 (1988) 413.

- [252] R.A. Sheldon, H. van Bekkum, eds., *Fine Chemicals through Heterogeneous Catalysis*, **2001**.
- [253] A. Esposito, M. Taramasso, C. Neri, US Patent 4396783 A
- [254] V.I. Sobolev, K.A. Dubkov, E.A. Paukshtis, L. V Pirutko, M.A. Rodkin, A.S. Kharitonov, G.I. Panov, *Applied Catalysis a-General*, 141 (**1996**) 185.
- [255] J.L. Lemberon, M. Touzeyidio, M. Guisnet, *Applied Catalysis*, 54 (**1989**) 101.
- [256] J.L. Lemberon, M. Touzeyidio, M. Guisnet, *Applied Catalysis A, General*, 79 (**1991**) 115.
- [257] M. Guisnet, P. Magnoux, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 88 (**1994**) 53.
- [258] M. Guisnet, P. Magnoux, D. Martin, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 111 (**1997**) 1.
- [259] P.O. Connor, Woolery, Geoffrey L, eds., *Deactivation and Testing of Hydrocarbon-Processing Catalysts*, **1996**.
- [260] M. Guisnet, L. Costa, F.R. Ribeiro, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 305 (**2009**) 69.
- [261] K. Moljord, P. Magnoux, M. Guisnet, *Catalysis Letters*, 28 (**1994**) 53.

Chapitre II :

Techniques expérimentales

Table des matières

I. Molécules modèles	64
I.1. Test de l'acide acétique	64
I.1.1. Principe du test.....	64
I.1.2. Chromatographie en phase gazeuse.....	65
I.1.3. Spectrométrie de masse.....	67
I.2. Test du guaïacol.....	67
I.2.1. Principe du test.....	67
I.2.2. Analyse chromatographique.....	69
II. Méthodes analytiques.....	70
II.1. Méthode de caractérisation du bois et des charbons de pyrolyse.....	71
II.1.1. Analyse thermogravimétrique.....	71
II.1.2. Analyse CHONS.....	71
II.2. Méthodes de caractérisation des gaz de pyrolyse.....	71
II.3. Méthodes de caractérisation des liquides de pyrolyse.....	72
II.3.1. Teneur en eau.....	73
II.3.2. Analyse CHONS.....	73
II.3.3. La chromatographie d'exclusion stérique.....	74
II.3.4. La Résonance Magnétique Nucléaire.....	75
a) <i>RMN ¹³C</i>	75
b) <i>RMN DOSY (Diffusion Ordered Spectroscopy) (Annexe G)</i>	76
II.3.5. La chromatographie en phase gazeuse bidimensionnelle.....	76
a) <i>Description</i>	76
b) <i>Quantification des composés des bio-huiles</i>	78
II.4. Justifications et limitations du protocole analytique.....	80
II.5. Méthode de préparation et de caractérisation des catalyseurs.....	80
II.5.1. Préparation.....	80
a) <i>Synthèse par imprégnation à humidité naissante</i>	81
b) <i>Catalyseurs préparés et précurseurs utilisés</i>	81
II.5.2. Techniques d'analyses.....	81
a) <i>Analyse ICP-OES</i>	81
b) <i>Adsorption/désorption d'azote</i>	82
c) <i>Diffraction des rayons X (DRX)</i>	82
d) <i>Microscopie électronique en transmission (TEM)</i>	82
e) <i>Oxydation en température programmée (TPO)</i>	82
f) <i>Analyse CHONS</i>	83
III. Caractérisation de la biomasse de départ.....	84
Références bibliographiques.....	85

I. Molécules modèles

I.1. Conversion de l'acide acétique

I.1.1. Principe du test

Un banc de test a été utilisé afin d'étudier la conversion de l'acide acétique sur des zéolithes à pression atmosphérique en condition anaérobie dans une gamme de température proche de celle de la pyrolyse (*Figure II.1*).

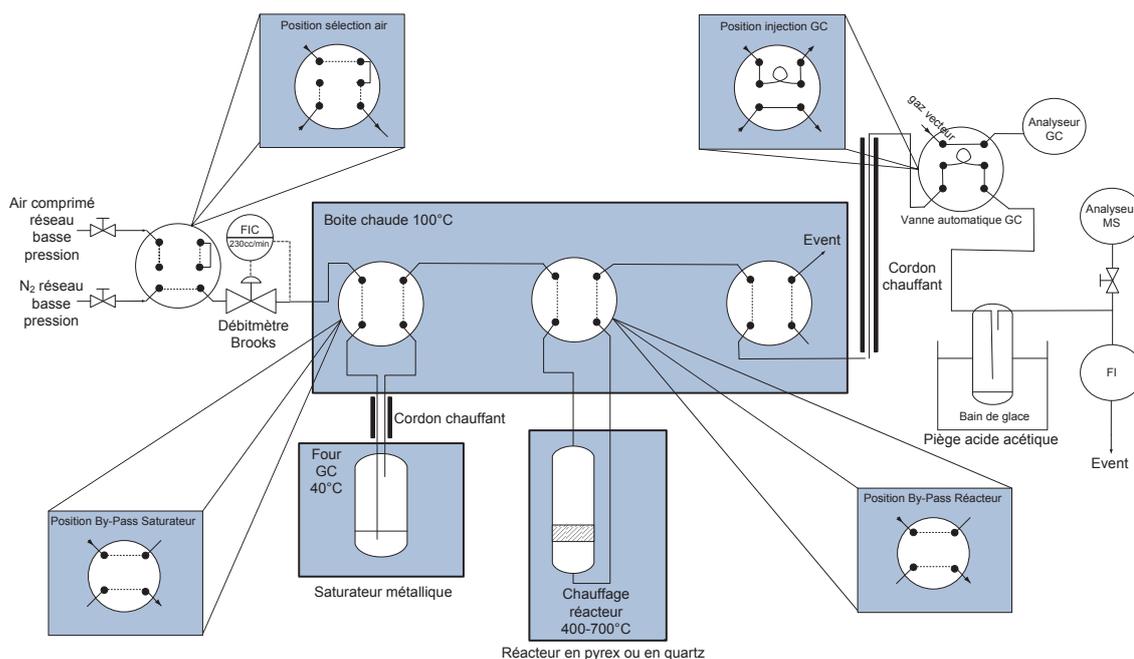


Figure II.1 : Schéma du test de l'acide acétique

Un saturateur métallique, placé dans un four chauffé à 40°C, est utilisé pour entraîner une faible pression partielle d'acide acétique de 35 torr. Cette température a été choisie car elle génère une faible pression partielle tout en étant suffisamment éloignée de la température ambiante pour éviter les variations de température. Ainsi la pression partielle est contrôlée plus facilement. Elle est entraînée par un débitmètre massique Brooks à un débit de 60 mL.min⁻¹.

Le réacteur consiste en un tube en U avec un lit-fixe composé d'un fritté et d'un doigt de gant pouvant accueillir le thermocouple de régulation. Il est chargé avec environ 50 mg de catalyseur et est chauffé à 450°C, dans un four cylindrique.

Deux vannes 4 voies permettent de « by-passer » le saturateur et le réacteur et une vanne placée en amont permet de sélectionner le gaz vecteur utilisé, soit l'azote pour entraîner les vapeurs d'acide acétique, soit l'air pour la régénération du catalyseur.

Pour maintenir une pression partielle d'acide acétique stable et éviter les recondensations, tout le système doit être maintenu à une température supérieure à 40°C. Pour cela, les vannes et la tuyauterie sont placés à l'intérieur d'une boîte chaude chauffée à 100°C environ. Les tuyaux extérieurs reliant le saturateur à la boîte chaude et la boîte chaude à la chromatographie en phase gazeuse (GC) sont chauffés à l'aide de cordons chauffants et isolés avec de la laine de verre.

Après l'analyse GC, l'acide acétique est condensé dans un piège froid. Le problème est le point de fusion de l'acide acétique qui est solide à une température inférieure à 16,6°C. Ainsi la température du piège ne doit pas être inférieure à cette température pour ne pas solidifier l'acide acétique et obstruer le piège.

Un débitmètre à bulles est positionné juste après le piège, dans le montage, afin de contrôler manuellement le débit donné par le débitmètre massique.

I.1.2. Chromatographie en phase gazeuse

Le GC est composé d'une colonne HP Plot Q de longueur $l=15\text{m}$, de diamètre $\varnothing=0,53\text{mm}$ et d'épaisseur de film $e=40\mu\text{m}$, avec N_2 comme gaz vecteur. Sa température maximale d'utilisation est de 270°C. Cette colonne sépare efficacement les isomères du C1 au C3, les alcanes jusqu'au C12, le CO_2 , le méthane, les mélanges air/ CO , les composés oxygénés, les composés soufrés et les solvants. Elle est également robuste et résiste face aux composés acides comme l'acide acétique. La **Figure II.2** indique la rampe de température du GC retenue après quelques tests.

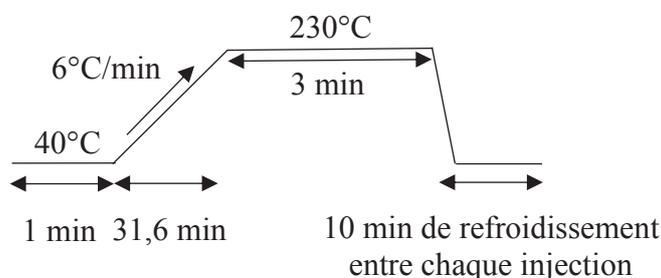


Figure II.2 : Rampe de température du GC

En sortie de colonne se trouve un détecteur à ionisation de flamme (FID). Les composants sont brûlés dans une flamme alimentée par un mélange hydrogène-air. La combustion des composés organiques produit des ions qui génèrent un courant d'ionisation. Ce courant est collecté par une électrode et est amplifié. Ce détecteur est très sensible, car il donne un signal pour environ 20 pg de produit. En revanche, il est discriminant car sa réponse varie suivant la nature des produits injectés ce qui impose un étalonnage si l'on veut analyser un mélange. Le détecteur à ionisation de flamme ne donne aucune réponse pour les composés inorganiques et les molécules très simples comme H_2O , NH_3 ou CO_2 .

La conversion χ de l'acide acétique est calculée selon l'aire totale des produits et des réactifs :

$$\chi_{Acetic\ acid}(\%) = \frac{A_{Acetic\ acid} - A_{aire\ totale}}{A_{aire\ totale}} \times 100$$

La calibration de la chromatographie a été réalisée en injectant les différents produits, obtenus lors de la conversion de l'acide acétique, séparément avec une concentration connue. Ainsi le coefficient de réponse molaire absolu K_i est déterminé selon :

$$K_i = \frac{C_i}{A_i}$$

Avec C_i : la concentration du composé i (mol.L⁻¹)
 A_i : l'aire intégrée par GC.

On en déduit le coefficient de réponse molaire relatif k_i du composé i par rapport à l'acide acétique :

$$k_i = \frac{K_i}{K_{AA}}$$

Avec K_{AA} : coefficient de réponse molaire absolue de l'acide acétique

Pour les composés qui n'ont pas pu être quantifiés expérimentalement, la méthode de calcul empirique a été utilisée. La réponse d'un détecteur FID est liée au nombre d'atomes de carbone de la molécule et à la fonction chimique dans laquelle ils interviennent.

La méthode ECN^[1,2] définit le « nombre de carbone effectif » comme étant la réponse théorique d'une molécule calculée en effectuant la somme des réponses spécifiques de chaque type d'atome constituant cette molécule. La contribution des atomes selon leur fonction chimique est donnée dans le **Tableau II.1**. La réponse atomique théorique R_i^{th} du composé i est :

$$R_i^{th} = \sum x_i \cdot N_i$$

Avec x_i : le coefficient ECN d'une fonction chimique i
 N_i : le nombre d'atomes portant la fonction chimique i

Atome	Fonction chimique	Contribution ECN
Carbone	Aliphatique	1
	Aromatique	1
	Carbonyle	0
	Oléfine	0,95
	Alcyne	1,3
	Nitrile	0,3
Oxygène	Ether	-1
	Alcool primaire	-0,6
	Alcool secondaire	-0,75
	Alcool tertiaire	-0,25

Tableau II.1 : Contribution des atomes selon la méthode ECN

Ainsi le coefficient de réponse molaire théorique relatif k_i^{th} du composé i par rapport à l'acide acétique est :

$$k_i^{th} = \frac{R_i^{th}}{R_{AA}^{th}}$$

Avec R_{AA}^{th} : la réponse atomique théorique de l'acide acétique

On peut comparer les coefficients de réponse théoriques k_i^{th} et expérimentaux k_i relatifs à l'acide acétique (**Tableau II.2**).

Composé	R_i^{th}	k_i^{th}	k_i
Acide acétique	0,75	1	1
Acétone	2	2,67	2,37
Butènes	3,9	5,2	5

Tableau II.2 : Coefficients de réponse atomique théoriques et expérimentaux relatifs des composés principaux lors de la conversion de l'acide acétique

Les coefficients de réponse expérimentaux k_i ont été utilisés pour la calibration.

I.1.3. Spectrométrie de masse

Le test est également équipé d'un spectromètre de masse (MS) pour analyser les gaz légers produits lors de la réaction ou suivre des molécules indétectables par le FID comme le CO_2 ou H_2O . L'entrée du spectromètre de masse est située entre le piège et le débitmètre à bulles et une vanne d'arrêt l'isole du circuit. Le spectromètre de masse permet des mesures jusqu'à $200 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Un simple quadripôle est utilisé pour l'analyse des gaz résiduels dans l'enceinte ultravide. Le spectromètre est équipé d'une cavité de Faraday dont le principe est de détecter le transfert de charge de l'ion sur une surface conductrice avant une amplification du signal. Cette technique est précise mais peu sensible ($<40 \text{ ppm}$), avec une certaine lenteur de mesure et un bruit de fond important. Mais il est aussi équipé d'un multiplicateur d'électrons qui possède une meilleure sensibilité ($<1 \text{ ppm}$) avec une amplification forte, mais une moins bonne précision que le détecteur de Faraday. La température de l'analyse est de 200°C avec un vide de l'ordre de 10^{-6} mbar .

Le logiciel Quadera associé au spectromètre de masse permet de réaliser des spectres de masse sur une plage donnée (jusqu'à $200 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) mais également de suivre certaines masses au cours du temps grâce à la détection à ions multiples (MID).

I.2. Conversion du gaïacol

I.2.1. Principe du test

Le test catalytique fonctionne en continu sous pression atmosphérique avec un réacteur à lit fixe (**Figure II.3**). Le gaïacol est placé dans un saturateur en métal dont la température est fixée à 80°C surmonté d'un condenseur à 60°C pour atteindre par entraînement une pression partielle de 5 torrs.

Le débit de gaz vecteur azote de $28 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ est contrôlé par un débitmètre massique de type Brooks. Le réacteur est relié à une chromatographie en phase gaz en ligne mais peut être « by-passé » par un système de vannes 6 voies.

Le réacteur est en inox mais le catalyseur est déposé sur un insert en pyrex équipé d'un fritté (**Figure II.4**). Cela permet de nettoyer à l'eau régale le réacteur pyrex, sans affecter le réacteur en inox, pour éviter le dépôt de catalyseur sur le fritté. Un joint en téflon graphité assure l'étanchéité entre les deux réacteurs. La température de réaction est prise au niveau du fritté en

pyrex grâce à un doigt de gant permettant le passage d'un thermocouple. La présence du joint téflon graphité limite la température d'utilisation du réacteur à 400°C maximum. Les expériences ont donc été réalisées à cette température bien que la pyrolyse s'effectue davantage autour de 500°C.

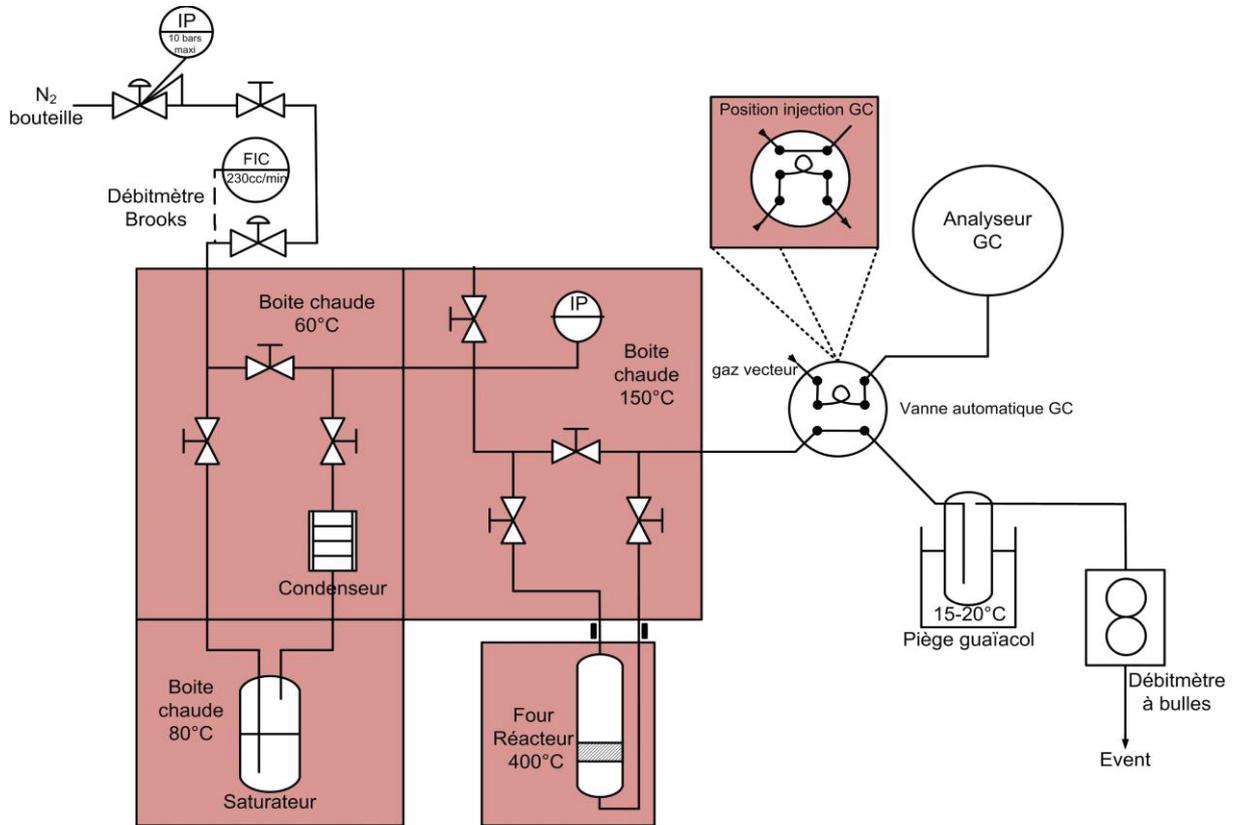


Figure II.3 : Schéma du test du gaïacol

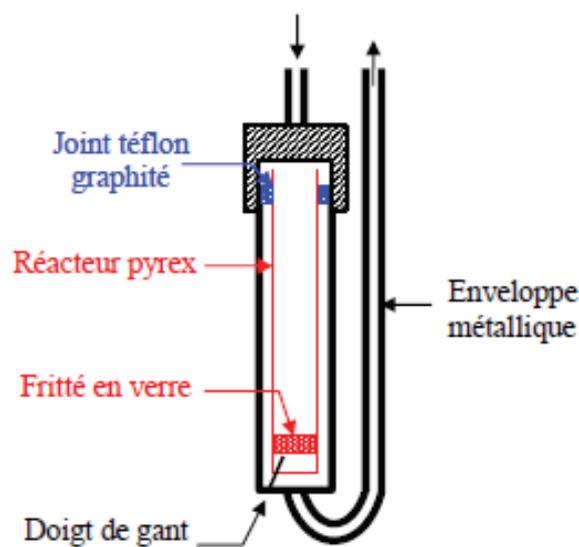


Figure II.4 : Schéma du réacteur du test gaïacol

I.2.2. Analyse chromatographique

Le mélange réactionnel est prélevé grâce à la rotation d'une vanne à six voies et analysé par chromatographie en phase gazeuse à température programmée (HP5890) à l'aide d'un détecteur à ionisation de flamme (FID) en utilisant une colonne de type CP Sil 5 - 100% diméthylpolysiloxane, non polaire (longueur de 50 m, diamètre intérieur de 0,32 mm et épaisseur du film de 5 µm). Le gaz vecteur est l'azote et la pression en tête de colonne est contrôlée à 100 kPa.

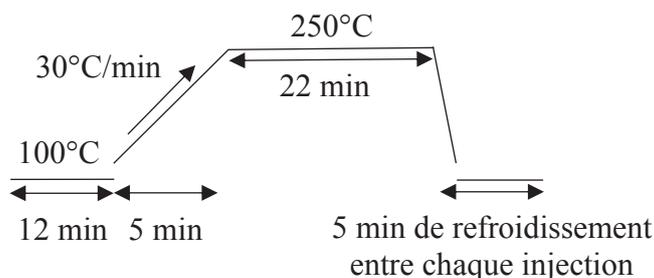


Figure II.5 : Rampe de température du GC

La conversion du gaïacol est calculée selon sa disparition :

$$\chi_{\text{Gaïacol}}(\%) = \frac{A_{\text{gaïacol}} - A_{\text{aire totale}}}{A_{\text{aire totale}}} \times 100$$

Pareillement à l'acide acétique, certains coefficients de réponse atomique relatif au gaïacol ont été déterminés expérimentalement alors que d'autres se basent sur la théorie ECN.

Composé	R _i th	k _i th	k _i
Gaïacol	5,75	1	1
Phénol	5,75	1	1,01
Crésol	6,75	1,17	/
Diméthylphénol	7,75	1,35	/
Triméthylphénol	8,75	1,52	/
Catéchol	5,5	0,96	1,14
Méthylcatéchol	6,5	1,13	/

Tableau II.3 : Coefficients de réponse atomique théoriques et expérimentaux relatifs des composés principaux lors de la conversion du gaïacol

Lorsqu'ils ont pu être déterminés les coefficients de réponse expérimentaux k_i ont été utilisés.

II. Méthodes analytiques

Afin de comprendre les mécanismes réactionnels résultant de la pyrolyse catalytique de la biomasse, la caractérisation des différentes fractions solides, liquides et gazeuses est nécessaire. La mise au point progressive de la stratégie analytique a permis une succession d'approches complémentaires au vu de la complexité de la matrice de départ.

Avant de penser à analyser les différents effluents de la pyrolyse, une caractérisation de la matière première est impérative. Une fois la pyrolyse réalisée, la caractérisation de la fraction liquide a bénéficié d'une large gamme d'analyses permettant une description macroscopique (par exemple teneurs en carbone, en eau, etc...) mais aussi moléculaire grâce à des techniques classiquement utilisées dans l'étude de la conversion de molécules modèles ou des bio-huiles de pyrolyse (chromatographies liquide et gazeuse). Notamment pour réaliser des bilans carbones mais aussi pour une compréhension des réactions chimiques mises en jeu, l'analyse de la fraction gazeuse et de la fraction solide est de grande importance. Enfin, pour comprendre l'effet des catalyseurs préparés et testés, diverses techniques ont été utilisées afin de pouvoir relier leurs caractéristiques à la qualité des bio-huiles obtenues.

Une très large gamme de techniques analytiques a été utilisée et ont été nécessaires, essentiellement pour caractériser les bio-huiles, dans le but d'approfondir le rôle du catalyseur sur la conversion des vapeurs de pyrolyse (*Figure II.6*).

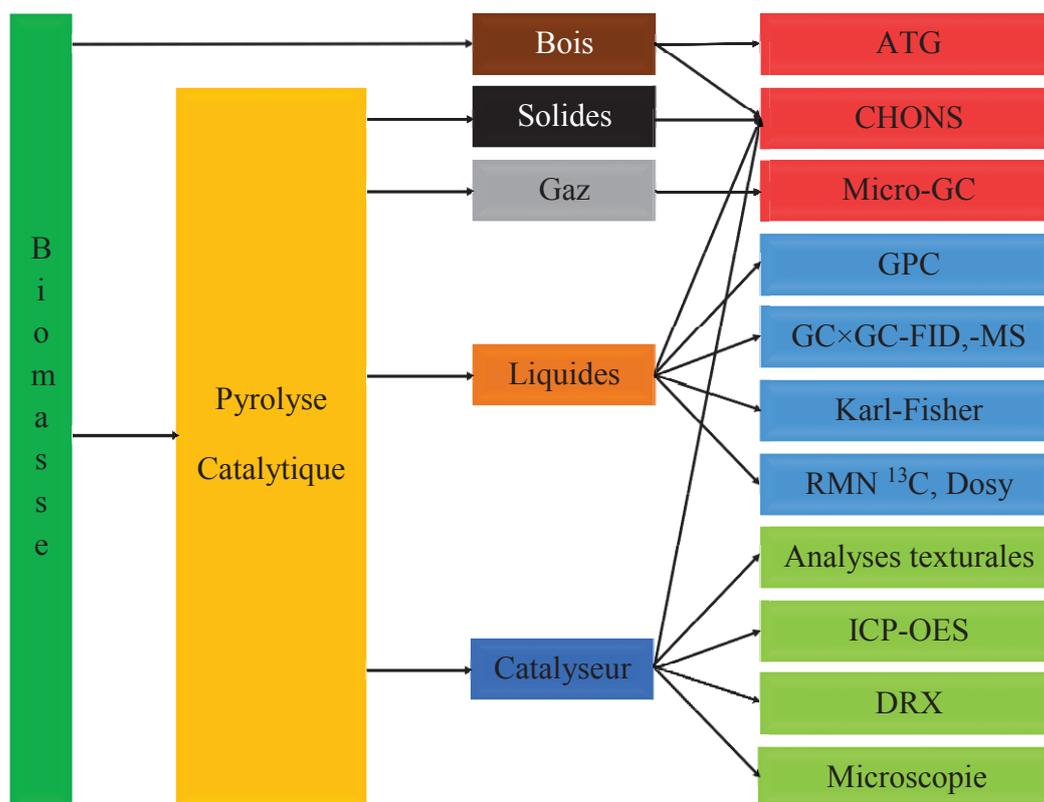


Figure II.6 : Stratégie analytique

II.1. Méthodes de caractérisation du bois et des charbons de pyrolyse

II.1.1. Analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique (ATG) consiste à mesurer la variation de masse d'un échantillon soumis à un régime de température croissante. L'appareil Setsys Evolution 1200 utilisé provient de la société SETARAM. L'évolution thermique des copeaux de bois de hêtre a été enregistrée de la température ambiante à 1000°C avec une rampe de 5°C par minute. Deux analyses ont été effectuées, une première sous azote afin de suivre la décomposition du bois dans les conditions de pyrolyse, et une seconde sous air afin de connaître le taux de cendres en présence dans la biomasse.

II.1.2. Analyse CHONS

Les analyses élémentaires ont été effectuées dans un appareil Flash2000 de Thermo Scientific. Cette technique permet de doser les éléments carbone, hydrogène, azote et soufre présents dans l'échantillon, l'oxygène étant dosé séparément dans un compartiment différent.

Une masse connue (1-2 mg) avec une précision micrométrique est introduite dans une petite nacelle en étain (en argent pour l'oxygène) dont la combustion est très exothermique. Une combustion très rapide à haute température (jusqu'à 1800°C) est effectuée dans le four balayé par de l'hélium quand l'échantillon et une quantité optimale d'oxygène (pas d'oxygène pour le dosage de O) sont injectés. Après une conversion catalytique immédiate pour éviter les réactions parasites dans ce mélange réactif, les gaz de combustion N₂, CO₂, H₂O et SO₂ (CO pour O) sont conduits dans une colonne chromatographique pour les séparer. Ils sont alors détectés et quantifiés par un détecteur à conductivité thermique (TCD).

Une précision importante est que l'analyse des éléments CHNS prend en compte la quantité d'eau présente dans l'échantillon alors que l'analyse de l'élément O non, car les gaz de combustion passent par un absorbeur avant d'être analysés.

Chaque échantillon est analysé au moins deux fois. Si la reproductibilité est de ±1%, les résultats sont considérés bons et la valeur moyenne est prise.

Cette analyse a également été utilisée pour caractériser les huiles de pyrolyse.

II.2. Méthodes de caractérisation des gaz de pyrolyse

Les gaz issus de la pyrolyse sont analysés en ligne par une micro-chromatographie en phase gazeuse. Cette technique chromatographique permet l'analyse de gaz simples. L'appareil (INFICON 3000 Micro GC) est équipé de trois modules contenant chacun une colonne et un détecteur TCD. Une colonne tamis moléculaire, avec une pré-colonne Plot U, analyse les gaz les plus légers : He, H₂, O₂, N₂, CH₄ et CO. Une colonne Plot U quantifie le CO₂, les alcanes et les alcènes légers du C₂ au C₃. La dernière colonne, Alumine avec une pré-colonne Alumine également, analyse les hydrocarbures du C₂ au C₅. La durée totale de l'analyse est de 3 minutes permettant de réaliser 25 analyses durant une expérience de pyrolyse. Le bois est injecté dans le réacteur pendant 1 heure mais le temps que toutes les vapeurs soient générées l'analyse des gaz est réalisée pendant exactement 86 minutes (20 secondes de pompage + 3 minutes d'analyse + 6 secondes entre chaque injection).

Colonne (Film /Diamètre interne /Longueur)	Injection	Température	Pression	Gaz vecteur
Tamis moléculaire: 30 µm /320 µm /10 m Pré-colonne: Plot U: 30 µm /320 µm /3 m	Backflush 10 s	75°C	25 psi	Ar
Plot U: 30 µm /320 µm /8 m	50 ms	75°C	25 psi	He
Alumine: 5 µm /250 µm /14 m Pré-Colonne: Alumine: 5 µm /250 µm /1 m	Backflush 7 s	90°C	30 psi	He

Tableau II.4. : Paramètres des 3 modules du micro-GC

Pour déterminer les temps de rétention des différents gaz, une calibration avec deux bouteilles contenant des gaz de concentrations connus a été nécessaire, ainsi, une fois le micro-GC étalonné, les gaz émis par la pyrolyse peuvent être identifiés et quantifiés. Les composés argon, hydrogène, isobutène, isobutane, isopentane, n-butane, n-pentane, n-hexane, trans-2-butène, trans-2-pentène, azote, oxygène, 1,3-butadiène, 1-butène, 1-pentène, 2 méthyl-2-butène, argon, éthylène, éthane, acétylène, propadiène, propane, propène, méthane, cis-2-butène, cis-2-pentène, monoxyde de carbone et dioxyde de carbone ont été calibrés. L'eau n'est pas dosée par l'appareil.

Au cours de l'expérience 20 mL.min⁻¹ d'hélium sont utilisés comme gaz étalon pour remonter à la valeur réelle d'un gaz *i* émis, avec un débit D_i selon :

$$D_i = \frac{\%V_{He}^{étalon} \cdot D_{N_2}}{100} \cdot \frac{\%V_{gaz}}{\%V_{He}^{mesuré}}$$

Avec $\%V_{He}^{étalon}$: le pourcentage volumique de l'hélium par étalonnage
 $\%V_{gaz}$: le pourcentage volumique du gaz *i* analysé
 $\%V_{He}^{mesuré}$: le pourcentage volumique de l'hélium mesuré au cours de l'expérience
 D_{N_2} : le débit du gaz vecteur N₂

II.3. Méthodes de caractérisation des liquides de pyrolyse

Face à la complexité des bio-huiles de pyrolyse et des produits de conversion, il est nécessaire de recourir à des techniques analytiques de deux catégories :

- Les analyses macroscopiques permettent d'accéder à des caractéristiques globales telles que les propriétés physico-chimiques (densité, viscosité, teneur en eau...). Ces analyses rapides sont généralement utilisées comme premier descripteur de la qualité d'une bio-huile de pyrolyse et renseignent sur la capacité à être raffinée ultérieurement.
- Les analyses moléculaires permettent de comprendre en profondeur l'effet du catalyseur et ses effets sur les mécanismes réactionnels de la pyrolyse. La majorité de ces techniques analytiques ont été développées pour l'analyse de produits pétroliers et nécessitent donc une adaptation pour l'analyse des bio-huiles.

L'analyse des liquides prend en compte celle de la phase organique, qui correspond donc à la bio-huile, mais aussi celle de la phase aqueuse. L'extraction des différentes phases sera expliquée et détaillée dans le chapitre 3.

Les techniques analytiques présentées sont pour certaines destructives, c'est-à-dire que l'échantillon est détruit afin d'effectuer l'analyse, ainsi la question d'une certaine économie des

huiles a été posé sachant qu'au final seules quelques grammes d'huiles sont récoltés. En fait ce n'est pas tant les analyses en elles-mêmes qui sont les plus consommatrices en bio-huiles mais les prélèvements effectués pour chaque analyse. En effet les huiles visqueuses restent collées facilement aux parois des seringues de prélèvement. Ainsi à chaque analyse de l'huile est perdu, encore plus s'il est nécessaire de procéder à une nouvelle analyse si celle-ci n'est pas correcte. Pour éviter de gaspiller, des échantillons sont utilisés pour plusieurs analyses (GC×GC et Karl-Fisher par exemple) et pour les techniques non destructives (RMN), l'huile est récupérée après analyse.

Cela pose inévitablement la question du stockage des différents échantillons qui peut également poser problème. En effet dans la bibliographie, il est connu que les bio-huiles vieillissent mal à température ambiante et, par des réactions de condensation, leur qualité est altérée et elles se détériorent. Ainsi tous les échantillons préparés sont stockés au réfrigérateur et les phases aqueuses et organiques issu des différentes pyrolyses effectuées sont conservées au congélateur lorsque les différents prélèvements pour les analyses sont réalisés.

II.3.1. Teneur en eau

Les mesures ont été effectuées sur un appareil Karl-Fisher Titrand 852 de Metrohm. Les échantillons (phase organique et phase aqueuse) sont dilués dans le THF avant d'être analysés par titrage coulométrique. La phase organique étant une matrice très complexe, contenant des molécules très différentes, peut interagir avec la réaction de titration de l'eau. Il a donc été décidé de diluer l'huile dans un solvant pour l'analyser afin de s'affranchir de ce problème et d'obtenir des résultats plus facilement reproductibles. La phase aqueuse, quant à elle, contient une grande quantité d'eau difficilement analysable par coulométrie. Afin de réduire sa teneur en eau, la phase aqueuse a été diluée également. Le THF, bon solvant des huiles de pyrolyse, a été choisi et contient environ 300 ppm d'eau. On peut alors calculer la masse d'eau dans les échantillons de phase aqueuse et de phase organique pour pouvoir remonter à la masse sèche de bio-huile.

$$\%H_2O = \frac{\%H_2O_{\text{échantillon}} (m_{\text{liquide}} + m_{\text{THF}}) - \%H_2O_{\text{THF}} \times m_{\text{THF}}}{m_{\text{liquide}}}$$

Ainsi on peut calculer la masse d'eau totale dans les liquides de pyrolyse :

$$m_{H_2O} = \frac{\%H_2O_{\text{aqueuse}} \times m_{\text{aqueuse}} + \%H_2O_{\text{organique}} \times m_{\text{organique}}}{100}$$

Enfin on peut connaître la quantité d'eau produite au cours de la pyrolyse :

$$m_{H_2O \text{ produite}} = m_{H_2O} - m_{\text{bois}} \times \%H_2O_{\text{bois}}$$

Le pourcentage d'humidité dans le bois est mesuré par ATG.

II.3.2. Analyse CHONS

L'analyse élémentaire des liquides a été effectuée sur le même appareil que pour les solides avec quelques différences dans le protocole de préparation des échantillons.

L'analyse des phases aqueuses est opérée en ajoutant quelques milligrammes d'absorbant dans la nacelle afin de limiter leur évaporation, ce qui peut poser problème lors de la pesée au microgramme près.

Les phases organiques sont, quant à elle, introduites dans un type de nacelle différent, plus rigide. Le problème majeur de l'analyse des phases organiques est le même que celui pour la teneur en eau, ce sont des mélanges très complexes pouvant contenir des produits désoxygénés, oxygénés et de l'eau. Comme l'analyse requiert très peu de quantité (1-2 mg), cette phase très hétérogène conduit à des résultats peu reproductibles, non pas dû à l'analyse elle-même, mais dû au prélèvement de l'échantillon. Pour remédier à ce problème des tests d'homogénéisation au bain à ultrasons en chauffant légèrement ont été effectués sans succès. Ainsi le prélèvement d'une plus grande quantité d'huiles (5-6 mg), plus représentative de l'échantillon, a été la solution pour obtenir des résultats plus reproductibles. Le but premier de l'analyse élémentaire est d'effectuer un bilan carbone. Des mesures de l'élément oxygène ont été effectuées sur quelques échantillons afin de vérifier la valeur de l'oxygène déterminée par différence. Seuls les résultats obtenus par différence seront présentés dans le **Chapitre V**.

Chaque élément est ramené à sa masse sèche suivant^[3] :

$$C_{sec} = \frac{C_{humide}}{1 - (\%H_2O/100)}$$

$$H_{sec} = \frac{H_{humide} - (\%H_2O (2M_H/(2M_H + M_O)))}{1 - (\%H_2O/100)}$$

$$O_{sec}^* = \frac{O_{humide} - (\%H_2O (M_O/(2M_H + M_O)))}{1 - (\%H_2O/100)}$$

Pour les diagrammes de Van Krevelen, les ratios H/C et O/C ont été calculés à partir des valeurs sèches des analyses élémentaires selon :

$$H/C = \frac{H_{sec}}{C_{sec}} \cdot \frac{M_C}{M_H}$$

$$O/C = \frac{O_{sec}^*}{C_{sec}} \cdot \frac{M_C}{M_O}$$

II.3.3. La chromatographie d'exclusion stérique

Cette méthode de chromatographie en phase liquide permet de séparer un mélange de molécules en fonction de leur volume hydrodynamique, c'est-à-dire selon leur géométrie spatiale et non pas leur masse molaire. L'échantillon liquide brut est alors élué par un solvant et traverse des colonnes poreuses de diamètres contrôlés et variables (grands pores vers petits pores). Si une molécule possède un volume hydrodynamique trop important, elle ne pénètre pas dans la colonne et est éluée rapidement vers le détecteur. Au contraire, une molécule de plus petite taille pénétrera dans les petits pores de la colonne, sera retenue plus longtemps et son temps de rétention sera plus important.

L'appareil utilisé est un système GPC-SEC 1200 series de Agilent Technologies comprenant deux colonnes de marque VARIAN PLgel 5 μm 50 \AA et 500 \AA (300 \times 7,5 mm). Le THF est le solvant utilisé. Deux détecteurs sont placés à la sortie du système de colonne :

- Un détecteur UV permet de balayer une seule longueur d'onde (254 nm ou 280 nm : absorbance des composés aromatiques et des groupements carbonyles),
- Un détecteur à indice de réfraction (RID) permettant une détection globale des composés.

Seul le détecteur RID a été utilisé dans notre cas.

Une étape d'étalonnage est préalablement effectuée sur une gamme de polystyrènes (noté PS) dont la masse molaire est comprise entre 162 et 55100 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Cet étalonnage permet la constitution d'une courbe d'étalonnage, établit par un polynôme d'ordre 3 pour faire corrélérer les points des deux colonnes, liant le temps de rétention à la masse molaire en PS. Ainsi, pour un échantillon brut, tout résultat SEC est considéré en masse molaire équivalent PS. Toute molécule commerciale soluble dans le THF peut être ainsi analysée relativement à la courbe d'étalonnage construite. Cependant, cette courbe étant valable pour le PS, il est inexact de considérer une stricte équivalence entre l'équivalent PS d'un composé et sa masse molaire vraie. Les échantillons à analyser sont préparés en diluant les différentes phases aqueuses ou organiques à 1%, après filtration, dans le THF.

Masses molaires	$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ équivalent PS
Furfural	96	39
Acide acétique	60	96
Anisole	108	21
Benzofurane	118	21
5-HMF	126	117
Guaïacol	124	85

Tableau II.5 : Exemples de molécules étalons analysées en SEC^[4]

Cette analyse qualitative ne permet en aucun cas la comparaison de quantités de molécules selon les intensités de réponse. Le logiciel de traitement normalise le signal par défaut par rapport à l'aire des courbes.

II.3.4. La Résonance Magnétique Nucléaire

Des analyses RMN ^1H , ^{13}C et DOSY (diffusion ordered spectroscopy) ont été réalisées pour essayer de quantifier les proportions des différents types de protons et carbones présents. Un spectromètre RMN Bruker AVANCE 400 MHz a été utilisé et les spectres enregistrés ont été traités à l'aide du logiciel TopSpin 3.0.

a) RMN ^{13}C

La Résonance Magnétique Nucléaire du carbone est une technique spectrométrique permettant l'analyse de l'ensemble des fonctions chimiques liant des atomes de carbone.

Chaque échantillon a été analysé par l'accumulation de 1024 scans. La quantification des groupements fonctionnels présents a été déterminée, après correction de la ligne de base, par intégration des déplacements chimiques caractéristiques des différentes liaisons chimiques présentées dans le **Tableau II.6**. La technique, non destructive, a pour avantage de préserver les composés organiques thermosensibles mais nécessite un long temps d'analyse (6h).

La phase organique a été introduite pure dans un tube RMN externe à double insert^[5]. Le tube interne contient l'étalon interne (trioxane) dilué dans le DMSO-D6 de concentration connue. Cela permet de récupérer la phase organique pure, sans avoir à la mélanger avec le solvant d'analyse. Le trioxane présente 1 pic distinct en RMN ¹³C à 93 ppm et n'interfère pas avec les zones des fonctions de la bio-huile.

Liaison	Groupements fonctionnels	Déplacement chimique δ (ppm)
C=O	Aldéhydes et cétones	220-180
COOR	Acides carboxyliques et dérivés	180-160
C _{aromatique}	Aromatiques	160-105
C _{aromatique} -O	Aromatiques proche d'un atome d'oxygène	160-140
C _{aromatique} -C	Aromatiques incluant oléfines et phénoliques	140-125
C _{aromatique} -H		125-105
C _{aliphatique} -O	Sucres, alcools et éthers	105-60
CH ₃ -OR	Méthoxys dans la lignine	60-55
C _{aliphatique}	Carbones aliphatiques	55-1
Trioxane	Etalon	94-92
DMSO-D6	Solvant	41-38,5

Tableau II.6 : Déplacements chimiques caractéristiques des bio-huiles en RMN ¹³C^[6,7]

b) RMN DOSY (Diffusion Ordered Spectroscopy) (Annexe G)

La DOSY consiste en l'enregistrement d'un spectre RMN proton classique, corrélé avec une mesure de diffusion des molécules dans le solvant d'analyse. Elle permet la distinction entre les composés diffusant différemment, et donc, les composés de tailles différentes. On obtient des spectres bidimensionnelle avec en première dimension le déplacement chimique du proton et en seconde dimension la mesure du coefficient d'autodiffusion des protons d'une molécule. Cette technique, très peu utilisée pour l'analyse des bio-huiles de pyrolyse, est potentiellement très intéressante pour l'analyse des mélanges complexes du fait qu'elle peut discriminer les molécules en fonction de leur taille. Les échantillons ont été préparés dans le DMSO-d6 avec l'ajout du tétrakis(triméthylsilyl)silane (TKIS) comme étalon interne. Le temps de diffusion Δ a été fixé à 150 ms, la longueur du gradient δ à 800 μ s, la température à 25°C, sans rotation du tube et avec 16 points de décroissance.

II.3.5. La chromatographie en phase gazeuse bidimensionnelle

a) Description

L'analyse détaillée des phases organiques et aqueuses a été réalisé par GC×GC. Cette méthode présente un important pouvoir de résolution par l'association de deux colonnes chromatographiques en série. La première colonne sépare les composés selon leur point d'ébullition et la seconde selon leur polarité. Dans notre cas un montage « inverse » a été utilisé, c'est-à-dire que la première colonne séparait selon la polarité et la seconde selon le point d'ébullition, contrairement à un montage normal dit « orthogonal ». Ce montage est adapté à l'analyse des phénols et des composés oxygénés^[8].

L'appareil utilisé est un chromatographe Agilent 6890N équipé d'un modulateur cryogénique fourni par Zoex Corporation^[9,10]. 1 µL d'échantillon est injecté à l'aide d'un passeur automatisé de type 7683 B avec un split de 100. La séparation bidimensionnelle est possible grâce au modulateur constitué d'une colonne de type « silice fondue » de longueur 1 m et de diamètre interne 0,25 mm, qui est placé entre les deux colonnes. Le modulateur a pour rôle de piéger les composés élués de la première colonne en les condensant, puis de les réinjecter dans la deuxième colonne en les revaporisant. Les cycles de piégeage-désorption nécessaires à la modulation sont assurés par un jet froid continu d'azote liquide à -100 °C et un jet chaud alternatif à 280°C. La seconde colonne, placée dans un four secondaire à l'intérieur du premier, est courte afin que chaque impulsion soit séparée dans un temps inférieur à la période de modulation. Le programme de température suivant a été mis au point pour le premier four : 50°C jusqu'à 300°C à 1,75°C.min⁻¹, et pour le second four : 50°C jusqu'à 307°C à 1,8°C.min⁻¹ puis augmentation jusqu'à 320°C à 1,8°C.min⁻¹. S'ensuit un temps de refroidissement avant une nouvelle injection. Les caractéristiques des deux colonnes sont données dans le **Tableau II.7**.

L'installation est équipée d'un spectromètre de masse à impact électronique, simple quadripôle, de type Agilent 5975B permettant de balayer des masses comprises entre 50 et 300 et de réaliser 22 scans.s⁻¹. Un détecteur FID est également installée en parallèle. Ainsi les analyses sont effectuées deux fois, une fois sur chaque détecteur, afin de pouvoir identifier les composés avec le détecteur MS et de pouvoir les quantifier avec le détecteur FID.

	Colonne 1	Colonne 2
Nom	VF 1701 MS	ZB 1
Composition	14% cyanopropyl / phenyl 86% polydiméthylsiloxane	100% diméthylsiloxane
Diamètre interne (mm)	0,25	0,25
Épaisseur du film (µm)	0,25	0,25
Longueur (m)	30	1,5
Polarité	Intermédiaire	Faible
Gaz vecteur	Hélium	
Débit gaz	~1,2 mL.min ⁻¹	
Temps de modulation	12 s	

Tableau II.7 : Paramètres de la chromatographie bidimensionnelle

Les échantillons sont préparés en diluant les phases organiques à une teneur de 1:3 et les phases aqueuses à 1:1 dans le THF. Deux étalons sont ajoutés aux échantillons, le décane et le phényldécane. Ces composés ne se retrouvent pas dans les bio-huiles de pyrolyse, obtenues avec un catalyseur ou non, et leurs pics d'éluion sont isolés de celui des composés présents dans les huiles.

Grâce au modulateur, une grande série de chromatogrammes de 12 s en seconde dimension (« 1. Modulation » de la **Figure II.7**) sont empilés côte à côte pour former un double chromatogramme avec une première dimension représentant le temps de rétention sur la première colonne et la seconde représentant le temps de rétention sur la deuxième colonne. Cette transformation (« 2. Transformation » de la **Figure II.7**) dans une matrice de matrice 2D

est effectuée par le logiciel GC Image. La visualisation (« 3. Visualisation » de la **Figure II.7**) se fait en affichant les pics dans le plan 2D au moyen de couleurs, d'ombre ou de lignes de contour pour indiquer l'intensité du signal afin de pouvoir les faire apparaître en 3 dimensions. Ainsi pour chaque composé, des pics coniques sont obtenus qui, après intégration, donne un volume (contrairement à la GC classique où une aire est obtenue après intégration).

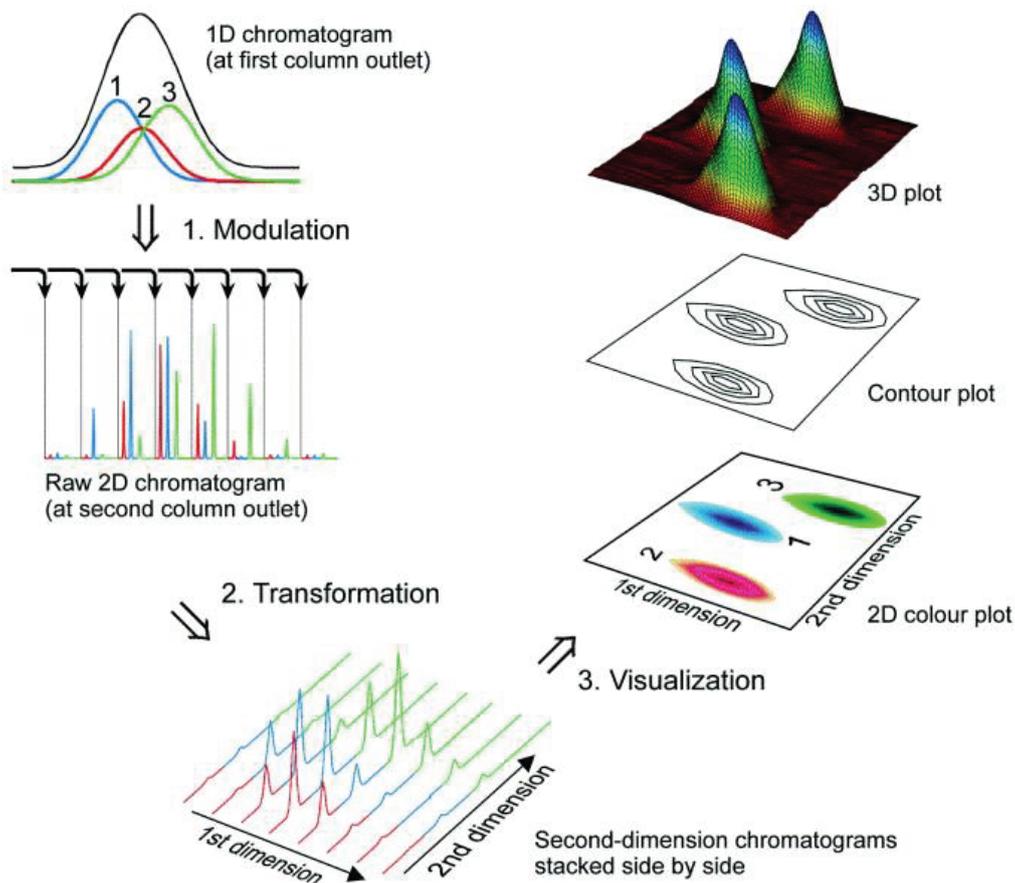


Figure II.7 : Génération et visualisation d'un chromatogramme GC×GC^[11]

b) Quantification des composés des bio-huiles

Avec le détecteur FID, la quantification d'un composé individuel *i* de fraction massique w_i s'effectue alors avec le volume du pic V_i correspondant selon :

$$w_i = V_i \cdot F_i$$

Avec F_i : le coefficient de réponse massique absolu du composé *i*

Ainsi pour quantifier chaque composé, il est nécessaire de connaître chaque coefficient de réponse. Sachant que l'analyse GC×GC-MS a permis d'identifier plus de 200 composés environ, il est difficile de mesurer expérimentalement les coefficients de réponse de chaque molécule. C'est là qu'interviennent les deux étalons qui sont ajoutés à chaque échantillon en quantité connue^[12]. En calculant les coefficients de réponse théorique de chaque molécule, selon la méthode ECN, par rapport aux étalons internes, on peut remonter à leur fraction massique w_i selon :

$$w_i = V_i \cdot f_i^{th} \cdot \frac{W_{\text{étalon}}}{V_{\text{étalon}}} \text{ avec } f_i^{th} = \frac{R_{\text{étalon}}^{th}}{R_i^{th}} \cdot \frac{M_{\text{étalon}}}{M_i}$$

Avec f_i^{th} : le coefficient de réponse massique théorique relatif du composé i par rapport à l'étalon interne

$R_{\text{étalon}}^{th}$: la réponse atomique théorique de l'étalon interne

R_i^{th} : la réponse atomique théorique du composé i

$M_{\text{étalon}}$: la masse molaire de l'étalon interne

M_i : la masse molaire du composé i

$W_{\text{étalon}}$: la fraction massique de l'étalon interne (décane ou phényldécane)

$V_{\text{étalon}}$: le volume du pic de l'étalon interne

La fraction massique de i est calculée par rapport au décane et par rapport au phényldécane indépendamment puis une moyenne des deux valeurs est effectuée afin d'avoir une meilleure précision sur la quantification. On peut alors déterminer la fraction massique des composés des bio-huiles de pyrolyse, mais étant donné qu'il est difficile de le faire pour tous les composés au vu de leur nombre très important, seulement une petite vingtaine de composés d'intérêt ont été quantifiés.

Pour quantifier plus simplement les autres composés des huiles, ils ont été regroupés en différentes familles de groupements chimiques similaires [13]. Un coefficient de réponse théorique moyen, par rapport aux étalons internes, leur a été attribué, coefficient calculé en faisant la moyenne des coefficients de plusieurs composés identifiés issu de la même famille (*Tableau II.8*).

Famille de composés	f_i^{th} / décane	f_i^{th} / phényldécane
Décane	1	1,04
Phényldécane	0,96	1
Acides, aldéhydes et cétones	2,93	3,05
Anthracènes	0,90	0,94
Benzènediols	1,41	1,47
Benzofuranes	1,18	1,23
BTX aromatiques	0,94	0,98
Fluorènes	0,91	0,95
Indènes	0,93	0,97
Méthoxy(s)-phénols	1,55	1,62
Naphtalènes	0,92	0,96
Pentacycliques oxygénés	1,73	1,80
Méthyl(s)-phénols	1,12	1,17
Sucres	6,35	6,61

Tableau II.8 : Coefficients de réponse massique théoriques relatifs au décane et au phényldécane des différentes familles présentes dans les bio-huiles

II.4. Justifications et limitations du protocole analytique

Le choix du protocole de récupération décrit dans le **Chapitre III** a été essentiel pour réaliser les différentes analyses. Si la présence du dichlorométhane n'est pas un problème pour l'analyse SEC par exemple, il l'est pour les analyses quantitatives telles que la GC×GC ou le CHONS. Avec le protocole final de récupération, une huile représentative des liquides produits est analysée efficacement par les différentes techniques présentées.

La chromatographie d'exclusion stérique donne la distribution de tailles des molécules de la phase aqueuse et de la phase organique. En fait, il s'agit exactement d'une discrimination en volume hydrodynamique ce qui ne permet pas de retranscrire une discrimination en masse molaire sans l'utilisation d'un étalon. Et même avec cet étalonnage, la relation entre volume hydrodynamique et masse molaire est parfois très éloigné (**Tableau II.5**). La totalité des phases ont une masse molaire inférieure à 2000 g.mol⁻¹ (eq. PS) ce qui correspond à la gamme basse de l'appareil sachant que le premier point de calibration est à 162 g.mol⁻¹ (eq. PS) et le dernier à 55100 g.mol⁻¹ (eq. PS). Ce n'est pas une méthode d'analyse quantitative mais elle a l'avantage de permettre de voir l'intégralité des huiles ce qui n'est pas le cas de la GC notamment qui ne vaporise pas et donc n'analyse pas de composés au-dessus de 300 g.mol⁻¹.

La GC×GC identifie les composés intéressants en vue d'une application préférentielle en biocarburants. Ces composés ont été regroupés en différentes familles pour pouvoir les quantifier plus facilement et la concentration de l'huile injectée doit être parfaitement connue. La chromatographie est limitée par la température maximale d'utilisation de la colonne dont la phase stationnaire polaire se dégrade à trop haute température. Ainsi, il est impossible de monter à plus de 300°C empêchant les plus grosses molécules d'être vaporisées et donc leurs analyses.

L'analyse CHONS est utilisée, non seulement pour connaître la quantité de carbone présente dans l'huile, mais permet d'effectuer des bilans carbone et même des bilans oxygène et hydrogène sur les fractions solides et liquides. La faible masse analysée doit être représentative de la totalité du mélange ce qui peut être difficile pour les liquides qui sont des mélanges très hétérogènes. Le micro-GC complète les bilans avec la phase gazeuse.

Les mesures de teneur en eau par Karl-Fisher sont importantes car elles permettent de corriger l'erreur de la masse d'eau dans la quantification en GC bidimensionnelle. Elles corrigent l'erreur également pour les analyses élémentaires en ramenant tout à la masse sèche.

La RMN ¹³C donne des informations sur les groupements fonctionnels présents. La technique a l'avantage de permettre de voir l'intégralité de l'huile. Elle ne donne cependant pas d'informations sur la taille des molécules auxquelles appartiennent ces groupements chimiques.

II.5. Méthodes de préparation et de caractérisation des catalyseurs

II.5.1. Préparation

La préparation des catalyseurs est une étape importante pour obtenir des solides stables thermiquement. Ainsi, la dispersion des espèces supportées et leurs interactions avec le support sont des paramètres clés pour fixer les performances d'un catalyseur. Dans cette étude, la

méthode de préparation des catalyseurs est l'imprégnation à sec (ou à humidité naissante). C'est une des techniques les plus simples pour déposer un métal sur un support.

a) Synthèse par imprégnation à humidité naissante

Cette méthode consiste en l'imprégnation du support par une solution aqueuse d'un précurseur de sel métallique dans un bécher. La solution nécessaire à l'imprégnation est préparée en dissolvant dans un volume d'eau distillée déterminé pour un remplissage complet des pores du support (exemple : $V = 0,9 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ pour la zéolithe H-MFI-90) une quantité de précurseur de la phase métallique, permettant d'obtenir le pourcentage de métal souhaité. La solution de sel métallique est ajoutée progressivement au support sous agitation manuelle jusqu'à l'obtention d'une pâte. Après une période de maturation, celle-ci est séchée sous air à température ambiante pendant 24 h. Le solide obtenu est déshydraté sous air à 100°C pendant 24 heures, puis calciné sous air dans un four à moufle. Le rampe de température monte à 110°C à $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ pendant 2 heures puis jusqu'à 550°C ($5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) pendant 5 heures. La poudre obtenue est broyée, répertoriée et stockée dans un flacon en verre avant utilisation.

b) Catalyseurs préparés et précurseurs utilisés

L'ensemble des catalyseurs imprégnés a été réalisé sur la zéolithe H-MFI-90 fourni par notre partenaire CTI. La teneur en métal a été fixée à 5% en poids total du catalyseur. Dans la bibliographie, des teneurs de l'ordre de quelques pourcents ont été observés (2-5%). De plus, afin de pouvoir clairement différencier l'effet du métal dans un mélange aussi complexe, le choix s'est fixé sur une teneur de 5%, sachant également que les métaux sont des métaux de transition (hormis le platine et cérium) et non des métaux nobles.

Le choix s'est porté sur des précurseurs nitrates (**Tableau II.9**) qui sont connus pour être facilement dégradé en NO_x lors de la calcination contrairement aux chlorures ou aux sulfates et ainsi éviter une contamination des catalyseurs par des anions non désirés.

Catalyseur préparé	Précurseur utilisé	Fournisseur	Pureté
5% Ni/H-MFI-90	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2, 6\text{H}_2\text{O}$	Fluka	>99%
5% Zn/H-MFI-90	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2, 6\text{H}_2\text{O}$	Fluka	$\geq 99\%$
5% Ce/H-MFI-90	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3, 6\text{H}_2\text{O}$	Alfa Aesar	$\geq 99,5\%$
5% Pt/H-MFI-90	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2, \text{anhydre}$	Strem Chemicals	99%

Tableau II.9 : Liste des catalyseurs préparés et des précurseurs utilisés

II.5.2. Techniques d'analyses

a) Analyse ICP-OES

Cette technique a permis de déterminer les teneurs en métaux dans les catalyseurs préparées. L'analyse a été réalisée à l'aide d'un appareil Activa d'Horiba Jobin Yvon. L'ICP-OES est une technique de quantification basée sur l'analyse par spectroscopie optique de photons générés par un plasma à couplage inductif. Les atomes et ions excités produits à partir d'élément émettent un rayonnement caractéristique dont l'intensité est mesurée et est corrélée à la quantité. Une mise en solution préalable par attaque en milieu acide est nécessaire (mélange de HF, H_2SO_4 and HNO_3 pour les métaux de transition et mélange de HF, H_2SO_4 et d'eau régale pour les métaux nobles).

b) Adsorption/désorption d'azote

Les mesures des propriétés texturales ont été réalisées par adsorption physique d'azote sur un appareil automatisé 3 Flex de Micromeritics. Les échantillons (environ 100 mg) sont préalablement chauffés à 350°C pendant 3 heures sous vide secondaire afin d'éliminer les espèces adsorbées sur l'échantillon, principalement l'eau contenue dans les micropores des zéolithes. L'aire spécifique est calculée à l'aide de l'équation BET de la théorie de Brunauer, Emmett et Teller à partir de l'isotherme de physisorption d'azote à 77 K. Le volume poreux et la répartition des rayons des pores sont déterminés par la méthode DFT à partir de l'isotherme de désorption d'azote à 77K.

c) Diffraction des rayons X (DRX)

Les échantillons sont soumis à un rayonnement X qui diffracte dans le réseau cristallin du solide analysé. L'angle de diffraction est mesuré par un détecteur qui relève l'intensité du rayonnement sur une gamme d'angles. Un diffractogramme composé de pics caractéristiques de diffraction est ainsi obtenu. Il permet une identification de la nature des phases en présence grâce à des analyses de référence et à la base de données internationales ICDD. Cette technique est utilisée pour vérifier la cristallinité des matériaux liés à la zéolithe et de déterminer la présence et la tailles des cristallites (en volume par la loi de Scherrer) composant la phase métallique. Les diffractogrammes sont enregistrés sur un appareil Bruker D5005 de Siemens en utilisant un rayonnement Cu K α_{1+2} à $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$. Les analyses sont effectuées entre 4 et 80° (2 θ) avec des étapes de 0,02° et 96 s par étape.

d) Microscopie électronique en transmission (TEM)

L'analyse TEM a été effectuée sur un microscope environnemental Titan G2 (FEI) fonctionnant entre 80-300 kV. Cet appareil peut effectuer des mesures sous une pression de gaz inférieure à 20 mbar et peut chauffer jusqu'à 1000°C en effectuant des étapes individuelles d'évacuation de vide dans la colonne du microscope. Ainsi de grandes différences de pression entre la zone de l'échantillon et la source des électrons existent, ce qui nécessite des conditions de vide poussé pour le faisceau d'électrons. Le faisceau est émis par un pistolet à électrons contenant une source d'émission connectée à une source à haute tension sous vide. Le faisceau est convergé par les différents lentilles électromagnétiques du TEM, généralement les lentilles condenseur, objectif et projecteur. Le condenseur est responsable de la formation du faisceau primaire et focalise le faisceau sur l'échantillon. En passant par l'échantillon, les électrons sont dispersés en raison des collisions avec les atomes de l'échantillon et le faisceau est concentré par l'objectif pour former l'image de l'échantillon. Le projecteur reconstruit l'image et la projette sur un appareil d'imagerie. La résolution du TEM est déterminée par la vitesse et la longueur d'onde des électrons et son grossissement est déterminé par le rapport des distances entre l'échantillon et le plan focal image de l'objectif. Le contraste est dû à l'absorption des électrons par le solide en fonction de l'épaisseur et de la composition du matériau.

La microscopie a été utilisée pour la caractérisation des catalyseurs préparés par imprégnation à sec. Les images TEM ont été utilisées pour évaluer la distribution de la taille des particules, pour déterminer l'état d'oxydation du métal parfois et pour analyser la structure cristalline de la zéolithe et des nanoparticules métallique à une échelle de résolution atomique.

e) Oxydation en température programmée (TPO)

Afin d'observer la régénération des catalyseurs, des mesures ont été réalisées avec le micro-GC lors de l'oxydation des dépôts carbonés. Les analyses chromatographiques permettent de suivre la production de CO, de CO₂ et la consommation en O₂. Comme une analyse dure 3 minutes et 26 secondes, et qu'il faut suffisamment de points pour pouvoir tracer les courbes des différents gaz, il est nécessaire d'ajuster les paramètres de débit d'oxygène et

de la rampe de température afin de ne pas régénérer le catalyseur brutalement. Ainsi la rampe de température a été fixée à $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ de 25 à 750°C sous un débit de 10% O_2/N_2 à $200\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Une cinquantaine d'analyse de micro-GC sont nécessaires pour la régénération.

Cette analyse donne des informations sur la nature du « coke » des catalyseurs, par exemple s'il est localisé en surface ou à l'intérieur des pores. Les dépôts carbonés en surface seront oxydés à plus basse température que ceux contenu à l'intérieur des pores, sachant que la combustion débute vers 350°C .

f) Analyse CHONS

L'analyse élémentaire a été utilisée sur les catalyseurs pour déterminer la teneur des dépôts carbonés déposés après pyrolyse. Elle a permis de boucler les bilans carbone des expériences des pyrolyses catalytiques en prenant en compte le carbone du catalyseur « cokeré ».

Cette analyse a également été utilisée pour mesurer la teneur des dépôts carbonés des catalyseurs testés sur les molécules modèles. Ainsi pour le gaïacol, les catalyseurs ont été lavés à l'acétone après test afin d'éliminer le gaïacol potentiellement encore adsorbé. Ils ont ensuite été séchés sur papier filtre avant analyse.

III. Caractérisation de la biomasse de départ

Le bois de hêtre provient de la société J. Rettenmaier & Söhne (JRS). L'échantillon Lignocel de type HBK 750/2000 utilisé se présente sous la forme de copeaux de 0,75 à 2,5 mm. Ils ont été caractérisés par analyse thermogravimétrique sous air et sous azote et analyse élémentaire (**Figure II.8 a)** et **b)**).

L'analyse ATG sous air indique que 2,8% de cendres sont présents dans la biomasse. L'analyse sous azote montre que 17% de charbon et de cendres restent après avoir atteint 1000°C. A 500°C, dans les conditions de pyrolyse, les charbons et les cendres représentent 21% environ. La teneur en eau de la **Figure II.8 b)** dans les copeaux de bois a été déduite de l'analyse thermogravimétrique et représente 7,5% en poids.

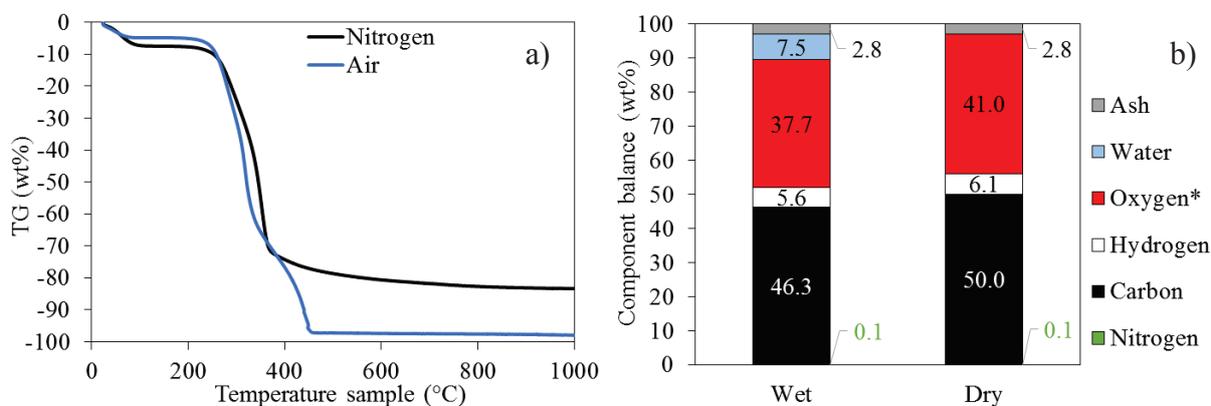


Figure II.8 : a) Analyse thermogravimétrique des copeaux de bois de hêtre sous N_2 et sous air
b) Analyse CHNS des copeaux de bois de hêtre humide et sec (*par différence)

Le pouvoir calorifique supérieur (HHV) en $MJ.kg^{-1}$ est estimé pour la biomasse de départ d'après la formule de Dulong.

$$HHV = 0.3383 C + 1.422 \left(H - \frac{O}{8} \right) = 18.3 MJ.kg^{-1}$$

Avec C, H, O : le pourcentage massique en carbone, hydrogène et oxygène, respectivement, mesuré par analyse élémentaire en masse sèche

Références bibliographiques

- [1] K. Schofield, *Progress in Energy and Combustion Science*, 34 (2008) 330.
- [2] J.T. Scanlon, D.E. Willis, *Journal of Chromatographic Science*, 23 (1985) 333.
- [3] F.D.M. Mercader, *Pyrolysis oil upgrading for co-processing in standard refinery units*, 2010.
- [4] M. Ozagac, *Etude mécanistique de l'hydroconversion catalytique de bio-huiles de pyrolyse*, 2016.
- [5] T.J. Henderson, *Anal. Chem.*, 74 (2002) 191.
- [6] N. Hao, H. Ben, C.G. Yoo, S. Adhikari, A.J. Ragauskas, *Energy and Fuels*, 30 (2016) 6863.
- [7] R.M. Happs, K. Iisa, J.R. Ferrell III, *RSC Adv.*, 6 (2016) 102665.
- [8] B. Omais, M. Courtiade, N. Charon, D. Thiébaud, A. Quignard, M.C. Hennion, *Journal of Chromatography A*, 1218 (2011) 3233.
- [9] G. Toussaint, C. Lorentz, M. Vrinat, C. Geantet, *Anal. Methods*, 3 (2011) 2743.
- [10] B. Joffres, M.T. Nguyen, D. Laurenti, C. Lorentz, V. Souchon, N. Charon, 184 (2016) 153.
- [11] J. Dallüge, J. Beens, U.A.T. Brinkman, *Journal of Chromatography A*, 1000 (2003) 69.
- [12] M.R. Djokic, T. Dijkmans, G. Yildiz, W. Prins, K.M. Van Geem, *Journal of Chromatography A*, 1257 (2012) 131.
- [13] B. Joffres, *Synthèse de bio-liquide de seconde génération par hydroliquéfaction catalytique de la lignine*, 2013.

Chapitre III :
Développement du test
de conversion
catalytique des vapeurs
de pyrolyse

Table des matières

Introduction.....	88
I. Conception du banc de pyrolyse.....	89
I.1. Cahier des charges.....	89
I.2. Le doseur de bois.....	89
I.2.1. Le bois de hêtre.....	89
I.2.2. Mise en place de l'injecteur.....	90
I.2.3. Fonctionnement.....	91
I.2.4. Contrôle de la quantité injectée.....	92
I.2.5. Problèmes liés à l'injection.....	92
I.3. Le réacteur	93
I.3.1. Description du système en double lit fixe.....	93
a) <i>Le pyrolyseur.....</i>	<i>93</i>
b) <i>Le réacteur catalytique.....</i>	<i>93</i>
I.3.2. Le système de chauffage du réacteur.....	94
I.3.3. L'insert métallique.....	95
a) <i>Effet de l'insert sur la production de liquide et de gaz.....</i>	<i>95</i>
b) <i>Vieillessement de l'insert en conditions réactionnelles.....</i>	<i>95</i>
c) <i>Effet catalytique de l'insert.....</i>	<i>96</i>
d) <i>Modification de l'insert.....</i>	<i>96</i>
I.4. Le système de sélection des gaz.....	96
I.5. Le système de condensation.....	97
I.5.1. Réfrigérant, ballon et refroidissement.....	97
a) <i>Le réfrigérant.....</i>	<i>97</i>
b) <i>Le ballon de récupération.....</i>	<i>97</i>
c) <i>Le système de refroidissement.....</i>	<i>97</i>
I.5.2. Le piège électrostatique.....	98
a) <i>Description.....</i>	<i>98</i>
b) <i>Problème lié au piège électrostatique.....</i>	<i>98</i>
I.5.3. Les différents pièges après le piège électrostatique.....	99
a) <i>Le piège à billes.....</i>	<i>99</i>
b) <i>Le piège silicagel.....</i>	<i>99</i>
I.6. Les capteurs et systèmes de sécurité.....	99
I.7. Résumé du montage et conditions expérimentales.....	100
II. Démarche expérimentale.....	103
II.1. Procédure opératoire et déroulement des expériences.....	103
II.1.1. Avant la pyrolyse.....	103
a) <i>Le montage.....</i>	<i>103</i>
b) <i>Vérification et démarrage.....</i>	<i>104</i>
II.1.2. Déroulement et arrêt de la pyrolyse.....	104
II.2. Protocole de récupération des bio-huiles.....	104
II.2.1. Problématique.....	104
a) <i>Utilisation du dichlorométhane (Protocole 1).....</i>	<i>106</i>
b) <i>Centrifugation des huiles (Protocole 2).....</i>	<i>106</i>
c) <i>Rassemblement des fractions et protocole final (Protocole 3).....</i>	<i>106</i>

II.2.2. Discussions.....	107
<i>a) Utilisation du dichlorométhane (Protocole 1).....</i>	<i>107</i>
<i>b) Centrifugation des huiles (Protocole 2).....</i>	<i>107</i>
<i>c) Rassemblement des fractions et protocole final (Protocole 3).....</i>	<i>107</i>
II.2.3. Attribution des fractions à l'intérieur des pièges silicagel et billes.....	108
Conclusion.....	109
<i>Références bibliographiques.....</i>	<i>110</i>

Introduction

Dans la littérature, l'étude de la conversion des vapeurs de pyrolyse sur un catalyseur hétérogène, à l'échelle laboratoire, est sujette à de nombreuses critiques :

- Injection de la biomasse inexistante ou discontinue
- Pas de contrôle sur la vitesse volumique horaire
- Très faible quantité de biomasse ne permettant pas d'obtenir des quantités significatives de bio-huiles.

Une des premières raisons de ces critiques est l'utilisation d'un montage de pyrolyse inadapté pour répondre à ces problèmes. La plupart des études traitent de pyrolyse de la biomasse en une seule fois ou alors de manière très discontinue ce qui entraîne un manque de contrôle sur le débit des vapeurs. Les tests utilisés sont souvent basés sur des lits fixes sur lesquels la biomasse est préalablement déposée, ou alors des semi-batch suivi d'un lit fixe supportant le catalyseur. On trouve également quelques réacteurs pistons ou encore des micro-ondes. Enfin, parfois les quantités de biomasse injectées sont très faibles, et si elles peuvent suffire pour des études cinétiques ou mécanistiques, elles ne permettent pas la récupération de bio-huiles en quantité suffisante pour leur caractérisation détaillée.

Cependant ces tests de pyrolyse avec une catalyse ex-situ ont permis :

- De réduire le ratio catalyseur / biomasse par rapport à la catalyse in-situ
- De confirmer qu'à petite échelle, le double lit fixe est le plus simple réacteur à mettre en place

Dans ce contexte un banc de test de conversion catalytique des vapeurs de pyrolyse semi-continu, à l'échelle laboratoire, a été développé.

La description technique du banc répondant au cahier des charges est donnée ci-après ainsi que les différents verrous rencontrés. La récupération et le fractionnement des produits a nécessité le développement d'un protocole expérimental. Plusieurs versions ont été proposées et testées pour finalement adopter le protocole optimal sur le plan de la compréhension analytique.

I. Conception du banc de pyrolyse

I.1. Cahier des charges

Pour réaliser un banc de pyrolyse catalytique qui diffère de ceux décrits dans la littérature avec leurs défauts inhérents des principaux défauts de la littérature, il est nécessaire de mettre en place :

Un système d'introduction du bois.

Les prérequis sont l'injection d'une à quelques dizaine de grammes par heure. Il doit injecter de manière continue et précise afin de réaliser des bilans de matière corrects.

Un réacteur de pyrolyse.

La technologie du lit fixe est privilégié à petite échelle du fait de la faible quantité de bois pyrolysé. Le charbon de pyrolyse formé ne doit pas s'accumuler sur le catalyseur pour éviter sa contamination.

Un réacteur catalytique.

Le réacteur en lit fixe doit être capable de contenir au moins 1 g de catalyseur en poudre et, pour des essais futurs, pouvoir éventuellement intégrer un monolithe.

Un système d'alimentation en gaz.

L'appareillage doit permettre d'inerté le bois avant son introduction dans le réacteur et d'entraîner les vapeurs de pyrolyse émises jusqu'au lit catalytique, au système de condensation et à l'analyse. Il a également été prévu de pouvoir régénérer et réduire les catalyseurs in-situ.

Un système de condensation et de collecte des liquides.

La condensation des vapeurs avec un système efficace est nécessaire pour recueillir les huiles. Un réfrigérant et des ballons de collecte seront essentiels mais c'est surtout l'installation d'un piège électrostatique qui aidera à condenser au maximum les vapeurs de pyrolyse.

Un analyseur de gaz (Chapitre II).

Les gaz non-condensables doivent être analysés et quantifiés afin de boucler les bilans matière et carbone. Un micro-GC en ligne sera utilisé pour cela.

L'étanchéité doit être assurée entre chacune des différentes parties du montage. Le test ne doit pas contenir de points froids entre les deux réacteurs et le temps de séjour des vapeurs entre les deux doit être limité. La surpression due au charbon s'accumulant et au catalyseur ne doit pas être trop importante. Pour éviter les bouchages à cause des liquides visqueux toutes les lignes de gaz en sortie doivent mesurer au minimum $\frac{1}{4}$ de pouce de diamètre.

I.2. Le doseur de bois

I.2.1. Le bois de hêtre

Les morceaux de bois de hêtre proviennent de la société JRS. L'échantillon Lignocel de type HBK 750/2000 utilisé se présente sous la forme de copeaux de 0,75 à 2,5 mm. Ils ont été introduits dans le réservoir du doseur (trémie). Avant son introduction, le bois est séché à

l'étuve durant une nuit puis est inerté en continu dans la trémie sous $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ d'azote et $20 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ d'hélium.

I.2.2. Mise en place de l'injecteur

Pour injecter quelques grammes de ce bois en continu avec une bonne précision, un micro-doseur de la société Parimix a été utilisé (**Figure III.1**). L'appareil en inox est composé d'une trémie de 3 litres avec un couvercle étanche, d'un vérin rotatif pouvant être actionné à l'aide d'un jeu d'électrovannes, d'un cône de sortie produit et d'un pied support. Il permet de débiter 5 à 50 grammes par heure de bois selon le fournisseur. L'étanchéité du doseur est effectuée par divers joints Viton entre chaque pièce dont un joint à lèvres qui isole le cylindre du vérin. Le doseur est piloté par un boîtier de contrôle permettant de programmer la durée d'utilisation et la fréquence d'injection.

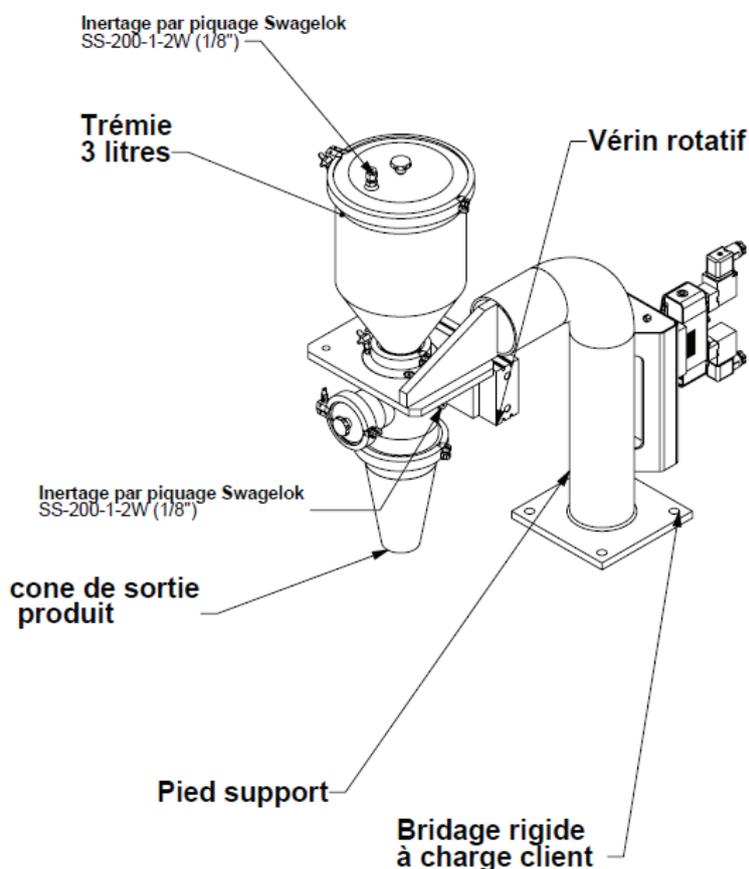


Figure III.1 : Schéma du micro-doseur de bois

Pour faciliter le déplacement du doseur, pesant plusieurs kilogrammes, et de pouvoir le connecter et le reconnecter facilement au réacteur, son pied a été démonté et son corps principal rattaché à un bras mobile sur 60° environ (**Figure III.2**).

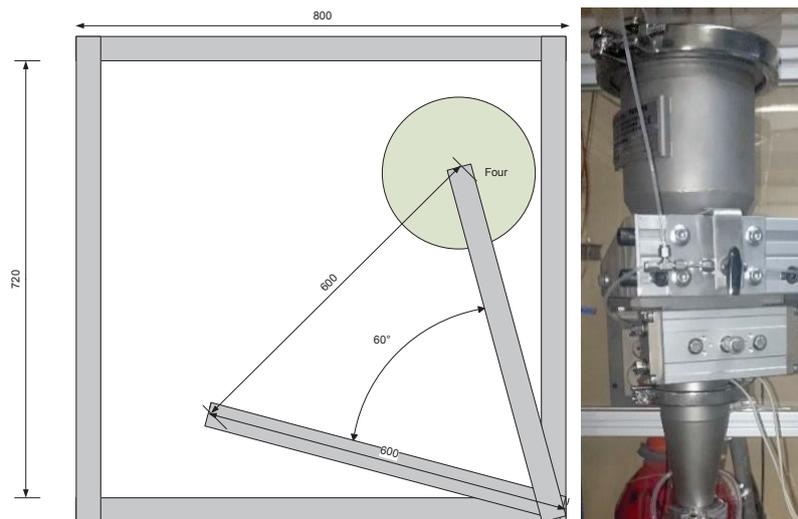


Figure III.2 : Fixation du micro-doseur sur son bras mobile

I.2.3. Fonctionnement

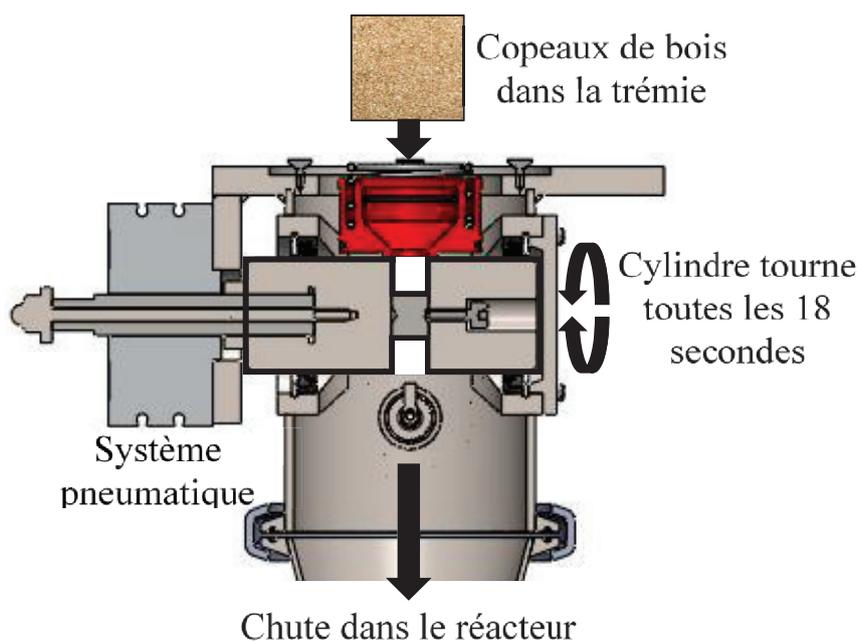


Figure III.3 : Coupe de l'injecteur

Le système d'injection du bois, dont la coupe est donnée sur la **Figure III.3**, consiste en un cylindre (arbre de rotation) troué en son milieu. Cette cavité est remplie par un piston de hauteur plus petite que le diamètre du cylindre de manière ménager deux puits de chaque côté de celui-ci, à 180°. Le piston est maintenu grâce à une vis de serrage. L'arbre est placé juste en-dessous de la trémie séparé par une guillotine en métal mou (bronze), ainsi les copeaux de bois disposés à l'intérieur de la trémie tombent dans le premier puit du cylindre. Un vérin pneumatique alimenté par deux électrovannes raccordé au réseau d'air comprimé (5-6 bars), permet d'actionner le mécanisme et fait tourner le cylindre avec son puit rempli de bois d'un

demi-tour exactement. Le bois tombe dans le réacteur pendant que le second puit se remplit de copeaux et ainsi de suite par demi-tours successifs dans un sens puis dans l'autre.

I.2.4. Contrôle de la quantité injectée

La quantité injectée dans le réacteur peut être contrôlée à l'aide de trois paramètres modifiables dans le coffret de contrôle du doseur :

- la taille du piston à l'intérieur du cylindre. Cinq tailles différentes ont été fournies permettant de modifier le volume du puit d'injection de 0,05 à 0,1 cm³
- la fréquence de rotation du cylindre d'une seule seconde à plusieurs minutes
- la durée totale programmable du fonctionnement du doseur de quelques secondes à plusieurs heures

Un des premiers travaux réalisés a été une calibration de l'appareil sachant que la durée totale d'injection était déjà prévue de 1 heure. Seuls les deux autres paramètres pouvaient ainsi être modifiés. Pour les premières expériences, il était prévu d'injecter 10 g.h⁻¹ afin d'obtenir suffisamment d'huiles (quelques grammes) pour les différentes analyses avec un ratio catalyseur / biomasse visé de 1 / 10. Le piston intermédiaire était utilisé avec une fréquence de rotation de 6 secondes. Par la suite, 20 g.h⁻¹ de bois ont été nécessaires afin d'obtenir davantage d'huiles. Ainsi un piston de taille inférieure au précédent (les puits ont donc un volume plus important) est utilisé avec 18 secondes entre chaque rotation.

Ainsi, le choix de la quantité de bois injectée à chaque dose et de la fréquence était un compromis entre la précision de l'injection et la simulation d'un fonctionnement en continu.

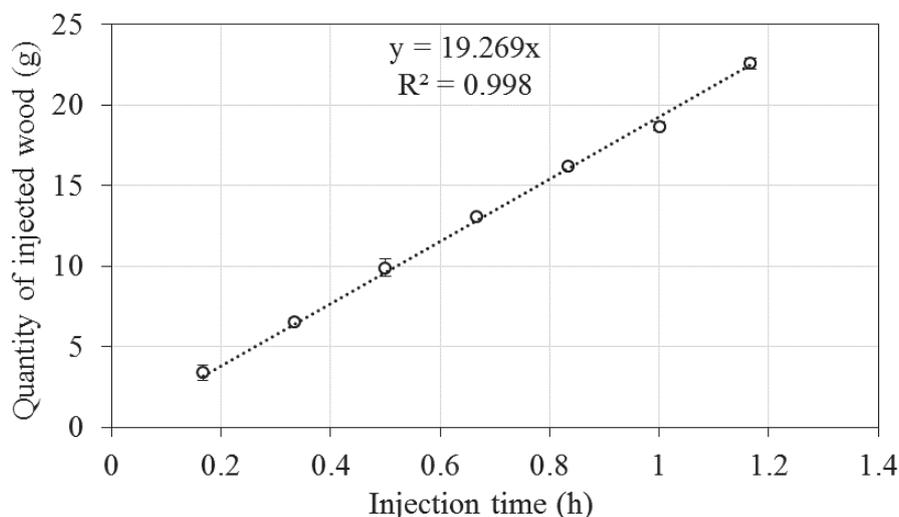


Figure III.4 : Calibration de l'injecteur de bois

I.2.5. Problèmes liés à l'injection

L'agglomération du bois dans la trémie peut empêcher l'injection des dans le réacteur. Il est possible que, lorsqu'un bouchage du réacteur intervient notamment, les vapeurs de pyrolyse remontent par la trémie et coagulent les copeaux. Également, au fur et à mesure du temps, le bois séché à l'étuve et stocké dans la trémie peut se ré-humidifier, ce qui favorise son agglomération. L'injection devient ainsi irrégulière et parfois s'interrompt.

Le niveau de remplissage de la trémie est également un problème. En effet, au vu du fonctionnement du doseur, c'est la simple gravité qui permet au bois de tomber. Plus la trémie est remplie, plus la masse, qui s'applique au niveau du puit d'injection, est importante. Ainsi le tassement des copeaux dans le puit est plus important que lorsque la trémie est presque vide. Des essais pour mesurer cet effet ont été effectués en effectuant une calibration à plusieurs niveaux de remplissage mais l'agglomération du bois, plus fréquent à haut taux de remplissage, ont rendu la mesure de cet effet impossible.

Pour remédier à ces problèmes, l'injection se déroule systématiquement à un niveau faible et fixe de remplissage d'environ 20% en volume du total.

I.3. Le réacteur

I.3.1. Description du système en double lit fixe

Le réacteur est un assemblage de deux tubes en pyrex attaché par une bride. L'étanchéité entre les deux tubes est assurée par un joint. Le tube interne correspond au réacteur de pyrolyse et le tube externe au réacteur catalytique. Le schéma et une image du réacteur sont donnés sur la *Figure III.5*.

a) Le pyrolyseur

Le réacteur interne de 36 mm de diamètre est composé d'une tête comprenant un raccord en verre à visser GL45. Le réacteur est relié au doseur à l'aide d'une pièce métallique, confectionnée par l'atelier du laboratoire. La pièce s'insère dans un capuchon GL45 à ouverture centrale et un joint silicone téflonné assure l'étanchéité avec le réacteur. De l'autre côté de la pièce, l'étanchéité avec le doseur est assuré par un joint Viton de 53 mm de diamètre.

Le bois qui tombe de l'injecteur est pyrolysé dans le réacteur interne. Les gaz vecteurs servant à l'inertage de la trémie (N₂ et He) entraînent les vapeurs émises lors de la pyrolyse. Le fond du tube contient un fritté amovible de porosité P0 (160-250 µm) qui stoppe la chute du bois et protège le catalyseur positionné en dessous dans le réacteur externe. Il filtre les particules de cendres générées et permet de récupérer les charbons de pyrolyse en fin d'expérience. Ce fritté est également le support d'un insert métallique à lamelles qui augmente le temps de chute du bois de quelques centièmes à 2-3 secondes. L'objectif de l'insert est expliqué dans la **Partie I.3.4**.

La tête du réacteur possède également deux entrées GL14. Ces entrées ne sont pas reliées au pyrolyseur mais débouchent sur le réacteur catalytique.

b) Le réacteur catalytique

La première entrée en GL14 permet le passage de 400 mL.min⁻¹ de gaz vecteur (N₂) qui permet d'entraîner les vapeurs issues de la pyrolyse vers le lit catalytique. La seconde entrée permet de positionner un thermocouple de 50 cm de long et de 1 mm de diamètre jusqu'au lit catalytique.

Le réacteur externe de 46 mm de diamètre contient un fritté de porosité P3 (16-40 µm) qui supporte le catalyseur en poudre utilisé pour la conversion des vapeurs de pyrolyse. Le rapport catalyseur / biomasse a été fixé à 1 / 10, ainsi 2 g de catalyseur tamisé entre 100 et 300 µm sont placés sur le fritté à chaque expérience. En raison d'un gradient de température du four, la catalyse s'effectue à 466°C environ (*Figure III.6*).

Un second réacteur a été conçu en quartz et est sensiblement identique au premier. Il permet de régénérer le catalyseur à plus haute température (>500°C) après la pyrolyse. Seule la

tête du réacteur a été réalisée en pyrex, moins coûteux que le quartz. Ainsi contrairement au réacteur entièrement en pyrex, sa tête est désolidarisée du tube interne. Ce tube, plus long, est directement relié au doseur par un joint en téflon et une bague de serrage.

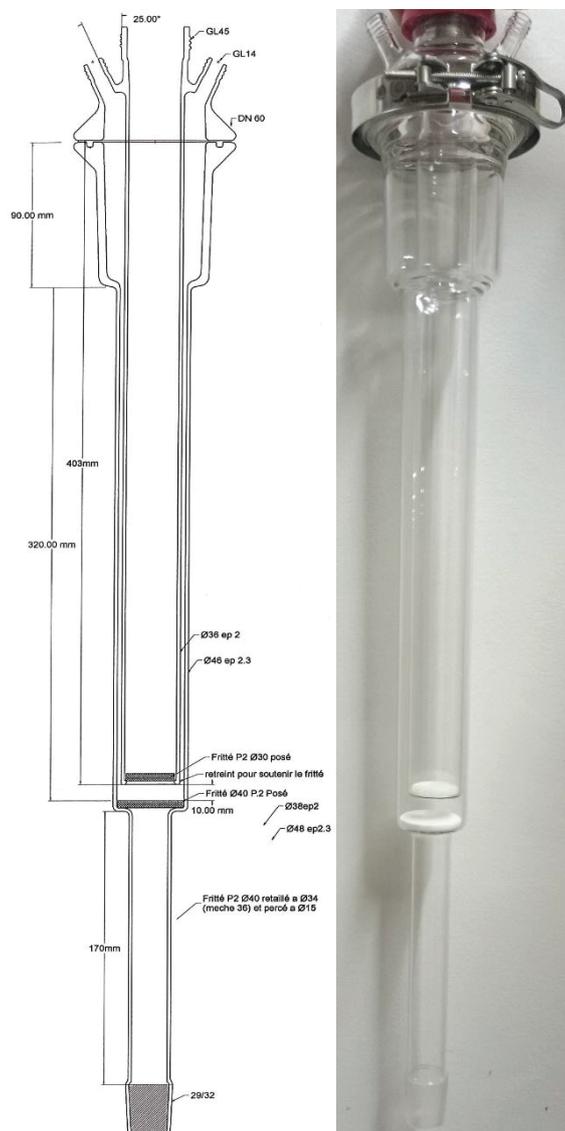


Figure III.5 : Schéma et photographie du réacteur en pyrex

I.3.2. Le système de chauffage du réacteur

Le réacteur est placé dans un four à 500°C pour effectuer la pyrolyse des copeaux de bois. Le four mesure 50 cm de long pour 50 mm de diamètre. Cette température de consigne est mesurée au milieu du four, cependant un gradient de température de plus en plus important est observé de chaque côté. Afin d'obtenir le profil de température de l'ensemble du four, un thermocouple mobile a été déplacé entre le four et le réacteur (*Figure III.6*). Ainsi le fritté sur lequel reposent les solides (chars) est à 490°C tandis que le lit catalytique est à 466°C environ.

Placé en-dessous du four un « anneau chauffant » permet de maintenir une température moyenne de 250°C environ afin de faire la transition entre le four à température élevée et l'air

ambiant. Il consiste en une pièce annulaire en inox de 50 mm de long pour 40 mm de diamètre interne autour de laquelle un cordon chauffant est enroulé. De la bande isolante maintient le cordon attaché à la pièce en inox. Enfin un thermocouple est placé au plus proche de l'anneau pour relever sa température.

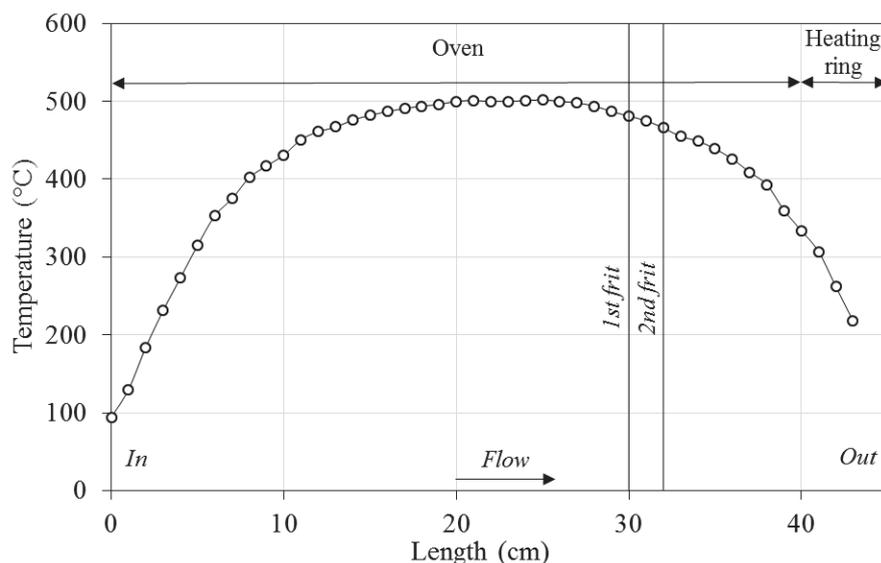


Figure III.6 : Profil de température du four utilisé pour la pyrolyse et la catalyse

I.3.3. L'insert métallique

A l'intérieur du réacteur interne, vient se placer un insert en métal, fabriqué par l'atelier du laboratoire. Il consiste en un tube inox de diamètre un quart de pouce sur lequel des ailettes, découpées dans de la tôle inox, sont soudées, ainsi qu'un pied circulaire afin de répartir son poids sur le fritté. Cet insert ralentit la chute du bois et donc augmente sa durée de chute autour de 2 à 3 secondes. Il permet également un meilleur transfert thermique.

a) Effet de l'insert sur la production de liquide et de gaz

Au lieu d'obtenir entre 19 et 23% de charbon sans l'insert, il conduit à des rendements en solide entre 16 et 20% massique et favorise ainsi la production des liquides de pyrolyse.

La production en gaz est aussi légèrement plus importante lors d'une pyrolyse thermique avec l'insert par rapport à une pyrolyse thermique sans insert. L'augmentation du temps de chute de la biomasse, qui peut être considéré comme une augmentation du temps de résidence de pyrolyse, est une explication à ce phénomène de production de gaz plus importante. En effet comme le bois mets plus de temps pour tomber, il a plus de temps pour générer des vapeurs de pyrolyse tels que des petits gaz comme CO et CO₂. De plus en tombant, il entre en contact avec une surface chaude (les lamelles de l'insert) et peut réagir plus longtemps que s'il était tombé au fond du réacteur directement, en raison d'un meilleur transfert thermique.

b) Vieillessement de l'insert en conditions réactionnelles

Un changement de couleur de l'insert métallique est apparu au fur et à mesure des expériences de pyrolyse et des montées en température successives.

En effet, les métaux composant l'inox (Fe, Ni, Cr, Mo, Ti) peuvent migrer vers la surface en lieu et place du chrome qui forme habituellement une couche protectrice d'oxyde de chrome

lui conférant ses propriétés d'inoxidabilité. De surcroît, les vapeurs de pyrolyse sont acides et donc peuvent favoriser ce phénomène.

Connu sous le nom de « rouging » des inox, c'est un problème notamment pour l'industrie pharmaceutique^[1,2]. Détectable à l'œil nu, il se caractérise par une coloration des surfaces internes de certains équipements en inox, du jaune au noir, en passant par l'orange et le rouge. Il peut être réparti en 3 catégories :

- Type I : Ce type de rouge correspond à une formation de couche d'oxyde de fer qui n'est pas adhérente, peut être éliminée par un simple essuyage au chiffon et peut provenir d'une source extérieure
- Type II : Le dépôt, produit sur place, se fait plus tenace et un essuyage ne suffit plus
- Type III : Ce type de rouge possède une couleur foncée (violet/noir) et est formée par la présence de vapeur à une température élevée. La proportion fer/chrome dans le film protecteur passif est changée par la quantité d'oxydes de fer (de la magnétite) formée. Par ailleurs, on peut commencer à observer un piquage de l'inox qui correspond cette fois au démarrage d'une corrosion.

c) Effet catalytique de l'insert

Les dépôts d'oxyde de fer, ou de nickel, sur l'insert sont actifs catalytiquement. Les oxydes métalliques ont toujours été de bons catalyseurs, notamment, vu dans le chapitre bibliographique, pour la conversion de l'acide acétique en acétone par condensation aldolique. Il n'est pas étonnant qu'il ait un effet sur les vapeurs de pyrolyse et donc sur la qualité des bio-huiles. En fait, les analyses GPC des huiles ont permis de mettre en évidence une diminution de la masse molaire moyenne par rapport aux premières expériences avec un insert neuf. Au fur et à mesure de l'utilisation de l'insert, la masse molaire moyenne des bio-huiles des pyrolyses thermiques a diminué passant d'environ 400 g.mol⁻¹ à 300 g.mol⁻¹.

L'effet catalytique de l'insert sera discuté plus profondément dans le **Chapitre V**.

d) Modification de l'insert

Un revêtement céramique « Cerakote », de la société Abdécométal, qui est une barrière thermique à plus de 1000°C et a une tenue exceptionnelle à l'abrasion, aux chocs, aux éraflures et aux solvants, a été déposé sur l'insert afin de le rendre inerte.



Figure III.7 : Photographie de l'insert sans et avec le revêtement céramique

I.4. Le système de sélection des gaz

Le contrôle et la régulation des débits gazeux sont assurés par des débitmètres massiques (Brooks) et différentes vannes permettant de modifier rapidement la composition du flux gazeux. Ce système permet de diriger les gaz voulus vers le réacteur de pyrolyse. L'appareillage permet également d'envoyer de l'oxygène ou de l'hydrogène après une dilution préalable dans l'azote. Pour des raisons de sécurité, une vanne six voies empêche tout mélange entre l'oxygène

et l'hydrogène. Ainsi, il est possible de réduire les catalyseurs in-situ avant pyrolyse ou d'effectuer des régénérations. Un débitmètre à bulles permet de mesurer le débit total en sortie de test.

Afin de pouvoir déterminer la quantité de vapeur de pyrolyse formée au cours de l'expérience et de pouvoir déterminer le débit total de gaz, un gaz traceur a été introduit. Ainsi, un débitmètre massique est dédié à l'introduction de 20 mL.min⁻¹ d'hélium directement dans la trémie contenant le bois. La trémie contenant la biomasse est également inertée avec 100 mL.min⁻¹ d'azote en continu. Ce débit est donné directement par un détendeur. Un débitmètre massique se charge d'envoyer 400 mL.min⁻¹ d'azote dans le réacteur externe. Au final ce sont 520 mL.min⁻¹ de gaz inerte qui sont utilisés à chaque expérience.

I.5. Le système de condensation

Pour recueillir un maximum de bio-huiles après la pyrolyse, un bon système de condensation est nécessaire. Les vapeurs débouchent à la sortie du four à une température proche de 450°C, ainsi pour les refroidir rapidement un réfrigérant à eau est utilisé immédiatement après le réacteur.

I.5.1. Réfrigérant, ballon et refroidissement

a) Le réfrigérant

Après essai de différentes géométries de réfrigérants, le choix s'est porté sur un réfrigérant droit avec quatre tubes internes de 4 mm diamètres et de 22 cm de long. Grâce aux tubes par lesquelles les vapeurs transitent, l'échange de chaleur avec la paroi froide est maximisé d'où une meilleure efficacité. Les tubes internes sont prolongés après le rodage du réfrigérant pour diriger les vapeurs jusqu'au fond du ballon.

Le réfrigérant permet un optimum entre temps de séjours des vapeurs et évacuation des liquides par gravité.

b) Le ballon de récupération

Après le réfrigérant, un ballon permet la récupération des bio-huiles qui sont condensées. Ce ballon bicol de 100 mL est plongé dans un bain d'eau froide thermostaté afin de conserver les huiles à basse température pour éviter leurs ré-évaporations et de condenser des vapeurs qui n'auraient, justement, pas encore condensées. Au final, la seule fraction d'huiles récupérée est celle contenue dans le ballon.

c) Le système de refroidissement

Pour alimenter le réfrigérant et le bain en eau froide en continu, un système conçu avec une pompe, un groupe froid et quelques tubes en PVC souple. La pompe (modèle EHEIM 1046), permettant de débiter jusqu'à 300 L.h⁻¹, est branchée en amont du refroidisseur qui est ensuite connecté au réfrigérant afin d'avoir la température la plus froide possible. L'eau du système passe ensuite par le bain puis retourne à la pompe. Le groupe froid est programmé à la température minimale (3°C) permettant de maintenir le bain à une température comprise entre 4 et 6°C en moyenne. Les tubes en PVC et le bain sont isolés à l'aide d'une mousse isolante permettant de maintenir la température aussi basse que possible.

I.5.2. Le piège électrostatique

a) Description

Pour capturer les petites gouttelettes non-condensables à basse température (4-5°C), un piège électrostatique a été élaboré. Ce filtre se place juste après le ballon de récupération et est composé de plusieurs éléments :

- une cathode, simple tige en inox (l=20 cm) placée au centre, branchée à un courant de tension négative -10 kV
- une anode, cylindre en inox ($\varnothing=3,4$ cm et h=16,6 cm) offrant une surface de contact importante, reliée à la masse
- deux extrémités en téflon reliant l'anode à la cathode, isolantes, permettant de maintenir l'anode bien au centre du cylindre
- le tout est placé dans une partie en verre spécialement conçue pour les dimensions des électrodes
- un bouchon vient relier l'alimentation en courant des deux électrodes à la partie en verre isolant le tout de l'environnement extérieur.



Figure III.8 : Photographies de a) l'anode et b) la verrerie du piège électrostatique

Le principe de fonctionnement du piège électrostatique consiste en l'ionisation des aérosols, en appliquant une tension entre les deux électrodes, afin qu'ils soient attirés par l'électrode reliée à la masse et condensent à sa surface. Un des risques est la formation d'arc électrique entre l'anode et la cathode rendant inutile le filtre, ainsi la compréhension de leur formation et du mécanisme de ionisation des molécules est importante.

Les bio-huiles sont condensées sur les parois de l'anode et sont récupérées dans le ballon de récupération par pesantier.

Les gaz sont généralement de bons isolants, néanmoins, sous certaines conditions, il est possible de les faire traverser par un courant de particules chargées^[3] (**Annexe B**).

b) Problème lié au piège électrostatique

Lors de l'utilisation du piège électrostatique des fuites de courant peuvent avoir lieu. Pour régler ce problème, l'achat d'un transformateur d'isolement a été nécessaire. Ce genre de dispositif permet une isolation galvanique entre deux circuits électriques ou électroniques, il n'y a, alors, plus aucune liaison conductrice (fil électrique, châssis métallique, etc...) entre ces deux circuits.

Les fuites de courant ont également posé la problématique de la coupure des débitmètres massiques Brooks. La coupure du gaz vecteur en pleine manipulation est dangereuse avec le

bois disposé dans la trémie juste au-dessus du réacteur. Pour remédier à cette problématique, le choix de laisser un flux de gaz régulé par un détendeur suivi d'un tube réducteur de diamètre 1/32 de pouce afin d'inertier la trémie en continu sans utiliser de système électronique a été fait.

I.5.3. Les différents pièges après le piège électrostatique

La sortie du piège électrostatique s'effectue sur un raccord « Swagelok » un quart de pouce et relie le piège suivant par l'utilisation d'un tube en téflon.

a) Le piège à billes

Le piège à billes consiste en un flacon rempli de billes de verre de diamètre compris entre 0,5 et 0,75 mm. Les billes offrent une surface de contact froide très importante sur lesquelles les vapeurs de pyrolyse s'échappant du piège électrostatique peuvent condenser. Car le piège est plongé dans un cryostat maintenu à une température de -5°C permettant un piégeage efficace. Un tube plongeant entraîne les vapeurs à l'intérieur du lit de billes et les gaz ressortent également sur un raccord un quart de pouce.

b) Le piège silicagel

La connexion jusqu'au piège de silicagel s'effectue par un tube téflon et, tout comme le piège à billes, consiste en un flacon rempli de gel de silice (« silicagel ») dans le but de capturer au maximum la vapeur d'eau, essentiellement issue de la pyrolyse, mais également le reste des vapeurs. Le silicagel se présente sous forme de billes bleues, de 2-4 mm de diamètre, censées changer de couleur (rose) au contact de l'eau et un tube plongeur permet de diriger les vapeurs au fond du piège, à l'intérieur du lit. Ce dernier piège à température ambiante sert essentiellement à protéger le micro-GC, qui sert à l'analyse des gaz, des vapeurs incondensables.

Au bout de plusieurs expériences de pyrolyse les billes sont lavées à l'acétone et séchées à l'étuve tandis que le silicagel est régénéré à 130°C environ.

I.6. Les capteurs et systèmes de sécurité

L'installation a été reliée à un serveur web par une carte IPX-800 qui permet le contrôle à distance des différents capteurs. Le logiciel Aura développé à l'institut récupère toutes les données de la carte IPX et de l'ordinateur et les enregistre au fur et à mesure. L'enregistrement est lancé à chaque début d'expérience. Les données sont stockées et transformées au format ASCII et peuvent être traitées via Excel.

L'ensemble du banc de pyrolyse est placé dans un bâti réalisé sur mesure en plaques de polycarbonate et placé sous une bouche d'extraction des gaz. Le banc de test de pyrolyse est soumis à divers risques expérimentaux:

- Incendie/explosion : la présence des trois éléments qui sont nécessaires aux incendies (comburant : oxygène de l'air, combustible : copeaux de bois et chaleur : four) rend le risque important
- Inondation : le test étant équipé d'un système de refroidissement avec un bain et d'un cryostat
- Pression : les expériences sont réalisées à pression atmosphérique mais des risques de bouchage avec des montées en pression peuvent provoquer la casse des pièces en verre
- Chimique : l'expérience produit des gaz toxiques (monoxyde de carbone)

- Electrique : la présence du générateur de tension pour le piège électrostatique avec la présence d'un récipient rempli d'eau non loin des électrodes de courant sont des facteurs de risque.

Pour améliorer la sécurité du banc de tests, les capteurs de température et de pression sont reliés à des actionneurs permettant de couper certaines fonctionnalités en cas de disfonctionnement. En cas de pression en amont ou en aval supérieure à 1,3 bar dans le système, le doseur de bois est arrêté automatiquement, tout comme le four et le piège électrostatique. Cela permet de prévenir les problèmes de bouchage du réacteur et sa casse dû à une pression anormale. La chauffe du four est également coupée en cas de température anormalement élevée (>40°C) au niveau du banc de test.

Un pressostat permet de détecter une éventuelle panne ou l'arrêt de l'extraction du bâti. Ainsi, relié à la carte IPX, il permet de stopper l'injection du bois s'il ne détecte plus d'aspiration. Un détecteur de CO indépendant est placé près de l'expérience à l'intérieur du carénage et alerte sur d'éventuelles fuites de CO. Enfin, en cas de défaillance une led rouge visible placée sur le banc de test s'allume pour indiquer un problème.

I.7. Résumé du montage et conditions expérimentales

Un doseur de la société Parimix injecte environ 100 mg de bois toutes les 18 secondes grâce à un système pneumatique. Au total 20 g de bois sont injectés dans le réacteur en 1 heure. La trémie du dispositif est inertée en continu avec un débit d'azote de 100 mL.min⁻¹ et un débit d'hélium de 20 mL.min⁻¹.

Un four cylindrique chauffe le réacteur à 500°C pendant la durée de l'expérience. Le réacteur d'une longueur de 70 cm environ avec un diamètre externe de 46 mm, est constitué de 2 parties. La pyrolyse est réalisée dans le réacteur interne et la catalyse dans le réacteur externe. Chaque réacteur contient un fritté poreux :

- Le premier fritté stoppe la chute des charbons et des cendres de pyrolyse générés qui sont récupérés en fin d'expérience. Ce fritté supporte un insert métallique qui augmente la durée de chute du bois de quelques centièmes de secondes à 2-3 secondes et améliore le transfert de chaleur. Ainsi, l'insert a pour but de générer une plus grande quantité de liquide (**Chapitre I**)
- Le second fritté supporte les 2 g de catalyseur en poudre, utilisé pour la conversion des vapeurs de pyrolyses émises. Le ratio catalyseur / biomasse est ainsi fixé à 1 / 10. En raison d'un gradient de température du four, la catalyse autour de 466°C.

Le gaz vecteur, issu de la trémie, entraîne les vapeurs de pyrolyse à travers le premier fritté qui sont rejoints par un second flux de 400 mL.min⁻¹ ajouté au niveau du réacteur externe. Ainsi, les vapeurs de pyrolyse, entraînés par au total 520 mL.min⁻¹ de gaz vecteur, traverse le lit catalytique jusqu'au système de condensation.

Le système, placé en dessous du réacteur, est composé d'un réfrigérant droit avec 4 tubes internes et d'un ballon de récupération dans lequel les bio-huiles sont recueillies en fin d'expérience. Ce ballon est placé dans un bain d'eau froide maintenu à une température comprise entre 4 et 6°C. Les vapeurs qui ne sont pas condensées, sont entraînées vers un piège électrostatique capturant les fines gouttelettes d'huiles (aérosols). Le filtre électrostatique est constitué de 2 électrodes, une reliée à la masse et l'autre à une tension de -10 kV.

Les gaz passent ensuite par une série de 2 pièges schématisés en un seul sur la **Figure III.9**. D'abord un piège constitué de billes de verre plongé dans un cryostat à -5°C permet d'offrir une surface de contact froide aux vapeurs restantes et de les piéger au maximum. Puis un piège contenant des billes de silicagel permet essentiellement d'absorber l'eau. Finalement l'analyse en ligne des gaz légers est réalisée par un micro-GC. Il est précédé d'un « genie filter » pour filtrer les dernières impuretés. La photographie du banc est donnée sur la **Figure III.10**.

Les conditions expérimentales sont récapitulées dans le **Tableau III.1**. La plupart de ces paramètres ont été expérimenté tout au long de la mise au point du test, pour finalement conserver uniquement les valeurs ci-dessous. Elles ont ensuite été fixées lors des expériences de pyrolyse catalytique suivantes. Davantage de paramètres sont données dans l'**Annexe C**.

Paramètres	Valeur
Quantité de bois injectée au total	19 ± 1 g
Durée totale d'injection	1 h
Temps entre 2 injections	18 s
Quantité par injection	≈ 100 mg
Débit d'inertage de la trémie (N ₂)	100 mL.min ⁻¹
Débit du gaz traceur (He)	20 mL.min ⁻¹
Débit réacteur externe (N ₂)	400 mL.min ⁻¹
Débit total	520 mL.min ⁻¹
Temps de chute du bois estimé	2-3 s
Température de pyrolyse	500°C
Température de catalyse	466°C
Masse de catalyseur	2 g
Ratio catalyseur / biomasse (pds)	1 / 10
Ratio catalyseur / vapeurs (pds)	1 / 8
Température de condensation	4°C
Tension du piège électrostatique	-10 kV
Température du piège billes	-5°C

Tableau III.1 : Paramètres expérimentaux des expériences de pyrolyse

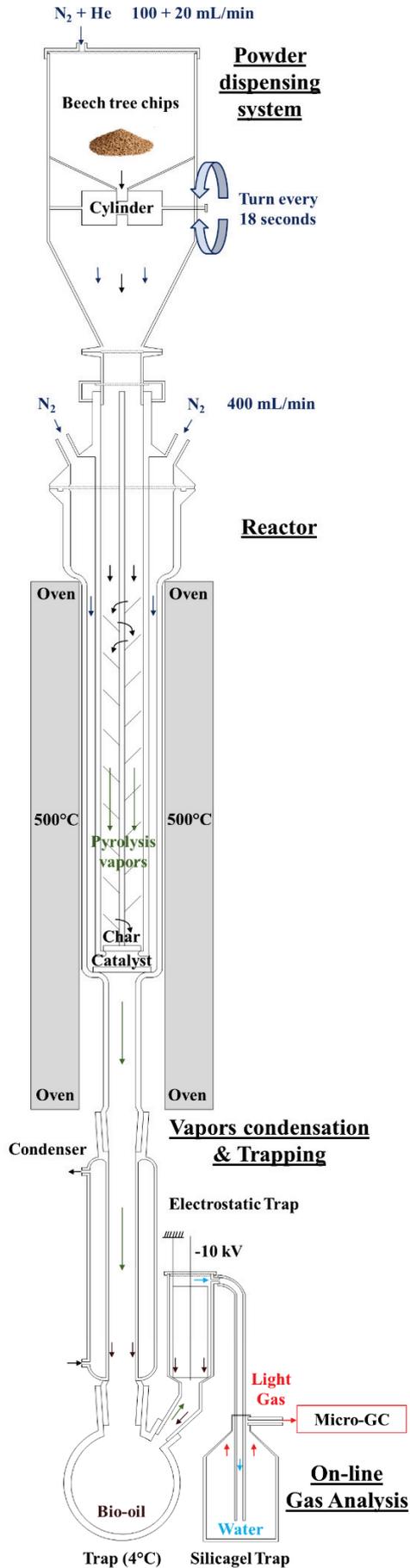


Figure III.10 : Photographie du banc de test de pyrolyse

Figure III.9 : Schéma du montage de pyrolyse

II. Démarche expérimentale

Dans le cadre de ce travail, une méthode d'analyse et un mode opératoire de récupération des produits liquides, solides et gazeux ont été mis au point. Un des objectifs premiers est d'établir des bilans matières les plus complets possibles car ils conditionnent la validité des résultats et des interprétations qui sont réalisés. Chacune des phases liquides, solides et gazeuses doit être quantifiée, sachant que les liquides sont répartis dans tout le système de condensation. Ainsi le protocole de récupération est déterminant pour recueillir des huiles représentatives de l'ensemble des liquides produits et qui puissent être analysés. De plus, l'étape catalytique entraîne une démixtion de l'huile de pyrolyse entre une phase aqueuse légère et une phase organique plus lourde. Le protocole de récupération doit pouvoir concilier et permettre d'extraire à la fois les huiles issues de pyrolyses thermiques, qui ne comportent qu'une seule phase, et celles issues de pyrolyses catalytiques comportant deux phases.

II.1. Procédure opératoire et déroulement des expériences

II.1.1. Avant la pyrolyse

1. La trémie est préalablement remplie avec des copeaux de bois de hêtre, séchés pendant une nuit à l'étuve à 100°C environ, jusqu'à une hauteur fixe.

a) Le montage

2. Chaque partie du réacteur est pesé sur une balance précise au centième de grammes près. Les différentes parties sont pesées séparément puis réunies.

3. Le catalyseur est pesé puis introduit dans le réacteur externe. Le catalyseur est étalé afin d'avoir un lit de hauteur homogène d'environ 1 cm sur le fritté.

4. Le réacteur est ensuite installé dans le four de pyrolyse. Un thermocouple est placé dans le réacteur externe au niveau du lit catalytique grâce à un jeu de bagues et un capuchon ouvert GL14 assurant l'étanchéité.

5. Le réacteur en pyrex est relié au doseur par une pièce en inox, un joint Viton et un collier de serrage. Cette pièce préalablement pesée s'insère dans un capuchon GL45 et un joint en silicone téflonné. Pour le quartz, le haut du réacteur est directement en contact avec le doseur par l'intermédiaire d'un joint en téflon et maintenu par une vis de serrage.

6. A cette étape la chauffe du four peut être lancée en s'assurant d'avoir d'abord relié l'entrée du débit du gaz vecteur additionnel de 400 mL.min⁻¹ au second raccord GL14 du réacteur. La chauffe de l'anneau chauffant peut également débiter.

7. Le réfrigérant et le ballon de récupération sont chacun pesés puis raccordés en-dessous du réacteur. Le bain est remonté à l'aide d'un support élévateur jusqu'à soutenir légèrement le montage. Le système de refroidissement est relié au réfrigérant et la pompe mise en route.

8. Le piège électrostatique, après pesée, est installé. La cathode, reliée au générateur en passant par le bouchon de la partie en verre, est insérée à l'intérieur et au centre de l'anode à l'aide des deux embouts en téflon. L'anode est alors reliée à la masse par une connectique à ressort de type Wago. La verrerie est alors délicatement remontée jusqu'au bouchon. Après une vérification de l'étanchéité du piège électrostatique, il est positionné verticalement au niveau du deuxième col du ballon de récupération.

9. Le piège à billes et le piège silicagel sont pesés puis positionnés dans le cryostat à -5°C pour le premier et sur le sol du bâti pour le second.

10. Des tubes en téflon et des raccords Swagelok ¼ de pouces permettent de relier le filtre électrostatique au piège bille puis jusqu'au piège silicagel et enfin jusqu'à la ligne préinstallée menant au micro-GC, au débitmètre à bulles et à l'évent.

b) Vérification et démarrage

11. Des tests de fuites sont réalisés afin de s'assurer de l'étanchéité du système. Ils consistent en la mesure au débitmètre à bulles du débit total en sortie et à les comparer avec le débit total en entrée envoyé par les débitmètres massiques Brooks. Le débit réel mesuré sera à la base des calculs des différents gaz. Des analyses micro-GC permettent de s'assurer de l'absence d'oxygène dans le système après avoir purger la ligne. La teneur du gaz traceur (He) est également vérifiée.

12. Lorsque les températures des bains et du lit catalytique sont stables et que le catalyseur a désorbé l'humidité, la pyrolyse est prête à être lancée. Quelques minutes avant le logiciel Aura est lancé afin d'enregistrer les données, puis 25 analyses micro-GC sont programmées. Finalement, simultanément, l'injection de bois et l'analyse micro-GC sont lancées.

II.1.2. Déroulement et arrêt de la pyrolyse

13. Durant la manipulation, les températures, les pressions et les divers paramètres sont contrôlés. La vérification de l'injection des 100 mg de bois toutes les 18 secondes est importante et que la tension du piège électrostatique fonctionne correctement.

14. Au bout d'une heure l'injection du bois s'arrête automatiquement mais les analyses micro-GC sont poursuivies. 26 minutes plus tard, les analyses programmées se stoppent.

15. Le logiciel Aura est arrêté manuellement, puis c'est au tour du piège électrostatique d'être coupé ainsi qu'au four. Le système est alors démonté dans l'ordre inverse du montage. Chaque partie est pesée et les différences de masse permettent d'établir le bilan massique de l'expérience.

La quantification des gaz au micro-GC détermine la quantité de gaz produite au cours de la pyrolyse. La pesée de la partie interne du réacteur détermine la quantité de charbon produite. Il est difficile d'extraire la quantité de « coke » sur le catalyseur par la différence de masse du réacteur externe car le fritté contient aussi des dépôts carbonés ainsi qu'un peu d'huile condensée sur le bas du réacteur. Les tares du réfrigérant, du ballon de récupération, du piège électrostatique et des pièges billes et silicagel déterminent la quantité de bio-huiles (phase aqueuse et phase organique) totale produite.

II.2. Protocole de récupération des bio-huiles

II.2.1. Problématique

Le principal problème lié à la récupération des liquides est la représentativité des liquides recueillis par rapport à l'ensemble de l'huile produite. En effet avec 20 g de bois injecté environ la masse de bio-huiles obtenue est d'environ 10 g avec le bilan massique en liquide de 50-55% obtenu en moyenne. Ces 10 g sont répartis dans les divers pièges du système de condensation, le ballon de récupération, le piège à billes, le piège silicagel sans oublier les différentes parois sur lesquelles les huiles visqueuses restent collées facilement (**Tableau III.2**).

	Masse (g)	Pourcentage du bois injecté	Pourcentage de l'huile	Fractions associés
Pyrolyseur	≈3,3	≈17	/	Char
Réacteur catalytique	≈0,4	≈2	≈4	Phase récupérée
Réfrigérant	≈1,5	≈8	≈14	Phase récupérée
Ballon bicol	≈7	≈36	≈66	Phase aqueuse + organique + récupérée
Piège électrostatique	≈0,3	≈2	≈3	Phase récupérée
Piège billes	≈0,5	≈3	≈5	/
Piège silicagel	≈0,8	≈4	≈8	/

Tableau III.2 : Masse des fractions liquides et solides recueillies dans le montage en fin d'expérience

Les liquides contenus dans le piège billes et le piège silicagel comptent dans le bilan massique mais ne peuvent pas être recueillis. Cela demanderait des étapes lourdes de lavage avec un solvant et d'extraction pour récupérer la faible quantité d'huiles condensées dans les billes, tandis qu'il est impossible de récupérer les liquides absorbés par le silicagel. Bien que la majorité des bio-huiles soient recueillies dans le ballon de récupération, il reste encore la partie condensée sur les parois qui n'est pas négligeable à notre échelle. Ainsi les huiles que l'on peut récupérer immédiatement, au fond du ballon, ne sont pas représentatives de tous les liquides produits par la pyrolyse. Il est donc nécessaire de rincer toute la verrerie avec un solvant afin de récupérer le maximum d'huiles produites. Après évaporation du solvant, on obtient la phase dite récupérée qui correspond donc à une phase organique contenant des composés plus lourds, plus visqueux, que la simple phase organique. La distribution approximative des différentes phases est donnée sur **Figure III.11**.

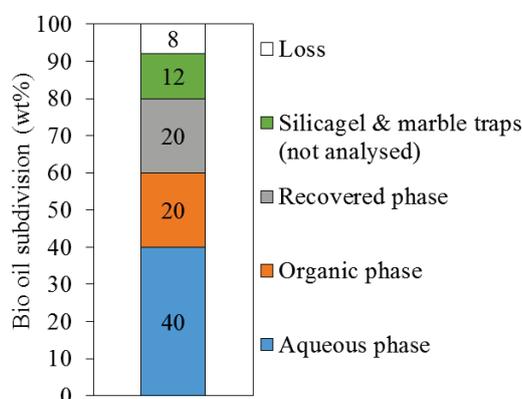


Figure III.11 : Distribution des différentes phases des bio-huiles

La phase récupérée est donc loin d'être négligeable par rapport à la phase organique. Si une plus grande quantité de bois était pyrolysé, les huiles condensées sur les parois seraient négligeables par rapport à celle récupérée dans le ballon.

Ceci est un problème inhérent à l'échelle laboratoire que nous utilisons.

Dans ce contexte, la récupération des bio-huiles ne doit pas tronquer la quantification par GC×GC par l'analyse d'échantillons non-représentatifs des huiles formées. Ainsi trois protocoles de récupération se sont succédé dans le but d'améliorer cette quantification.

a) Utilisation du dichlorométhane (Protocole 1)

Lorsque la pyrolyse est terminée, toute l'huile est récupérée au dichlorométhane. Elle est alors transférée dans une ampoule à décanter. Après plusieurs lavages successifs, la phase organique est séparée de la phase aqueuse par décantation. Le dichlorométhane est ensuite évaporé à l'évaporateur rotatif à température ambiante sous 400 mbar durant quelques heures. Ces conditions ont été choisies car elles sont normalement suffisantes pour évaporer le CH_2Cl_2 tout en limitant l'évaporation des composés légers de l'huile. Après dilution dans le THF, les échantillons de phases aqueuse et organique sont alors analysés par les différentes techniques décrites dans le **Chapitre II**.

b) Centrifugation des huiles (Protocole 2)

Après avoir récupéré le maximum de l'huile, sans solvant, dans un petit flacon, elle est centrifugée à 4000 rpm pendant 4 minutes. La phase aqueuse, au-dessus, est alors pipetée à l'aide d'une seringue puis pesée, reste alors la phase organique en-dessous. La séparation est également possible pour les pyrolyses thermiques bien que la couleur très foncée de la phase aqueuse soit presque identique à celle de la phase organique, cependant leurs viscosités restent très différentes. Un lavage à l'acétone est effectué pour récupérer l'huile sur les parois de la verrerie. Cette fraction plus lourde et visqueuse est évaporée à l'évaporateur rotatif à 60°C et 550 mbar pendant 1 heure. Ainsi, trois fractions sont recueillies avec ce protocole de récupération, la phase aqueuse, la phase organique « pure » et la phase organique récupérée à l'acétone. Elles sont ensuite analysées séparément.

c) Rassemblement des fractions et protocole final (Protocole 3)

Les deux fractions organiques (pure et récupérée) ont été rassemblées en une seule qui a ensuite été analysée. Le reste du protocole 3 reste globalement identique à celui du protocole 2 à quelques exceptions près. D'abord le méthanol a remplacé l'acétone comme solvant de récupération car l'acétone est un composé que l'on retrouve dans l'huile de pyrolyse. Et l'évaporation de la fraction a été poussé fortement jusqu'à 60°C et ≤ 100 mbar afin d'éliminer complètement le solvant, avec néanmoins le risque de perdre des composés volatils. La plupart des résultats du **Chapitre V** ont été obtenus à partir de ce protocole de récupération.

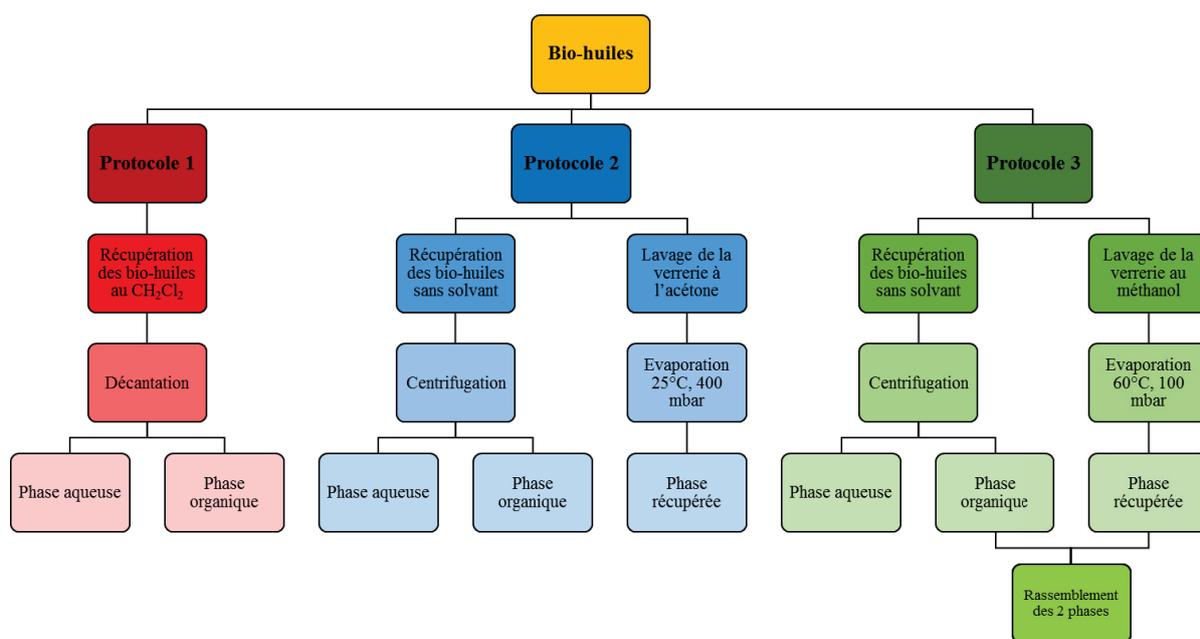


Figure III.12 : Résumé des différents protocoles de récupération des bio-huiles

Un résumé des protocoles est donné par la *Figure III.12*.

II.2.2. Discussions

a) Utilisation du dichlorométhane (Protocole 1)

Le dichlorométhane a un point d'ébullition de 40°C et solubilise en grande partie l'huile de pyrolyse. Non miscible avec l'eau, il a l'avantage de séparer facilement la phase aqueuse de la phase organique par simple décantation. Les molécules organiques sont extraites facilement et se retrouvent pour la plupart dans la phase organique. La phase aqueuse ne contient alors que très peu de composés organiques, à part les acides et les sucres qui sont des familles de composés ayant une bonne affinité avec l'eau. De plus, un autre avantage est l'absence d'eau dans la phase organique (seulement quelques ppm) du fait de sa non-miscibilité avec le CH₂Cl₂.

L'analyse GC×GC des bio-huiles indique la présence d'un pic important de dichlorométhane. L'étape d'évaporation n'est donc pas suffisante pour l'éliminer complètement du mélange, bien que les conditions soient suffisantes pour évaporer le dichlorométhane seul. Les bio-huiles étant une matrice très complexe avec diverses fonctions chimiques peuvent empêcher l'évaporation complète du solvant à cause notamment d'interactions faibles de Van der Waals et de la formation d'azéotropes ^[4]. Des conditions d'évaporations plus sévères (chauffage, pression plus basse) sont donc nécessaires pour éliminer complètement le dichlorométhane, mais cela risquerait d'entraîner également l'évaporation de molécules légères de l'huile. Sa composition serait alors modifiée. La présence du CH₂Cl₂ en concentration inconnue est un problème pour la quantification en GC×GC et pour l'analyse élémentaire, étant donné que le carbone du solvant est également dosé.

Bien qu'ayant l'avantage de séparer facilement la phase organique de la phase aqueuse, le protocole de récupération des bio-huiles de pyrolyse en utilisant le dichlorométhane a finalement été changé au vu de l'impossibilité d'effectuer une quantification des composés.

b) Centrifugation des huiles (Protocole 2)

La récupération de bio-huiles pures, sans l'utilisation d'un quelconque solvant, était nécessaire pour la quantification, mais la présence de deux phases était un problème. La centrifugation est une méthode souvent proposée dans la littérature et a été appliquée ici.

Cependant, la totalité de la phase organique est répartie entre deux fractions ce qui est peu pratique. Mais bien qu'il n'y ait pas de doutes dans les analyses élémentaires et GC×GC, la faible quantité de la fraction organique pure par rapport à la fraction recueillie par lavage, n'est pas représentative de la totalité de la bio-huile. De plus seulement les résultats des analyses de la fraction organique pure ont été tenu compte pour justifier de la qualité totale de l'huile. Or d'après les analyses GPC, la fraction lavé à l'acétone est plus lourde et n'est donc pas totalement identique à la fraction organique pure. Ainsi le protocole de récupération 2 a évolué.

c) Rassemblement des fractions et protocole final (Protocole 3)

Ce n'est pas un protocole idéal car l'analyse d'une huile pure serait préférable pour une meilleure quantification, mais c'est le « moins pire » car il possède le moins d'approximations. La première approximation que nous faisons est que l'huile recueillie sur les parois, plus lourde, ne contient pas de composés légers facilement évaporables durant l'étape d'évaporation et donc que la fraction récupérée par rinçage au méthanol conserve tous ses composés chimiques. La deuxième approximation est que tout le méthanol a été évaporé, bien que parfois un petit pic de faible volume se distingue en GC×GC.

II.2.3. Attribution des fractions à l'intérieur des pièges silicagel et billes

Pour réaliser la quantification des composés présents dans la phase organique et la phase aqueuse, il est nécessaire de connaître la masse totale de chaque phase. En effet, certains composés se répartissent dans les deux phases, il est donc nécessaire de connaître la masse de chacune des phases pour calculer la quantité totale produite de ces composés et ainsi déterminer la fraction massique de chaque composé ou familles produites par gramme de bois.

Ainsi, les liquides piégés dans les pièges à billes et silicagel doivent être attribués à une des deux phases car leur masse n'est pas négligeable (*Tableau III.2*). Il est facile d'attribuer le gain de masse du piège silicagel à la phase aqueuse car il capture essentiellement de l'eau et des composés légers. La fraction du piège à billes est plus compliquée à attribuer car des composés organiques légers peuvent encore passer le piège électrostatique. Après avoir récupéré et analysé cette fraction, nous avons constaté qu'il s'agissait majoritairement d'une phase aqueuse contenant des acides, aldéhydes, cétones légers avec quelques composés phénoliques $\leq 100 \text{ g.mol}^{-1}$.

Les fractions massiques des différents composés de ces liquides non récupérées n'ont pas été étudiées, mais il est logique de penser que, par rapport aux fractions massiques de la phase aqueuse récupérée, elles soient plus faibles étant donné que la majorité de ces composés a été captée par le piège électrostatique. Ainsi, l'approximation que nous faisons est de considérer que la composition de la phase aqueuse est la même partout, dans la fraction que nous récupérons et dans celles présentes dans les piège à billes et silicagel.

Conclusion

Un banc de test répondant à notre cahier des charges a été construit. Il permet l'injection en semi-continu de biomasse grâce à un micro-doseur dans un réacteur confectionné sur mesure. Le réacteur se compose d'un double lit-fixe permettant de recueillir les charbons de pyrolyse et de supporter le catalyseur. Le test est alimenté par un système de sélection des gaz et un système de condensation permet la récupération des bio-huiles. Les gaz incondensables sont analysés par un micro-GC.

Le banc de test répond aux critères par :

- L'injection de biomasse par doses successives reproduisant un test en continu.
- Un contrôle de la vitesse volumique horaire (**Chapitre V**)
- La récupération d'une quantité suffisante d'huiles pour les différentes analyses

Différents protocoles de récupération ont été testés afin de récupérer des échantillons représentatifs de l'huile produite. Les résultats seront discutés dans le **Chapitre V**.

Références bibliographiques

- [1] Vecom, *Bulletin Technique : Rouging - Nettoyage et élimination*, **2007**.
- [2] M.M. Gonzalez, *Pharmaceutical Engineering*, 32 (**2012**) 64.
- [3] S. Vacquié, M. Aubès, *L'arc électrique*, CNRS Ed, **2000**.
- [4] P.H. V. Konynenburg, R.L. Scott, *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 298 (**1980**) 495.

Chapitre IV :
Etude de la conversion
de molécules modèles

Table des matières

Introduction.....	112
I. Catalyseurs acides étudiés.....	113
II. L'acide acétique.....	116
II.1. Conversion thermique.....	116
II.2. Conversion catalytique.....	117
II.2.1. Activité catalytique et désactivation.....	117
II.2.2. Taux de formations et sélectivité des produits.....	120
II.2.3. Schéma de réaction et bilan carbone.....	122
III. Le gaiacol.....	126
III.1. Premier criblage des catalyseurs étudiés.....	126
III.2. Activité catalytique et désactivation.....	126
III.3. Taux de transformation des produits.....	128
III.4. Schéma de réaction.....	132
Conclusion.....	134
<i>Références bibliographiques.....</i>	<i>135</i>

Introduction

Les vapeurs de pyrolyse rapide contiennent un très grand nombre de composés notamment des composés oxygénés dont il est difficile de connaître le mode formation. En se limitant à l'étude d'une seule molécule ou d'un groupe de molécules, il est possible de déterminer plus précisément les mécanismes de réactions de ces composés et ainsi de comprendre comment ces molécules peuvent réagir en conditions de charges réelles sur un catalyseur. Bien évidemment ce genre d'étude n'est pas représentatif de l'ensemble de la charge réelle mais elle donne des informations importantes dont la finalité est de comprendre le fonctionnement du catalyseur.

L'acide acétique est l'un composé majoritaire des bio-huiles et son acidité est néfaste à leur stabilité, leur stockage et leur réactivité ultérieure. Il est formé majoritairement via la dégradation thermique de la cellulose. Le gâïacol est une molécule formée lors de la dégradation de la lignine de la biomasse. Il s'agit d'un méthoxyphénol souvent employé dans les études d'HDO pour modéliser les dérivés de la lignine et connu pour être un groupement réfractaire à la désoxygénation et pour sa tendance à des dépôts carbonés. Les bio-huiles de pyrolyse de bois de hêtre peuvent contenir jusqu'à 13% d'acide acétique et 18% de composés de types phénoliques en volume (**Figure IV.1**). Ainsi, la conversion de ces deux molécules a été étudiée séparément dans des conditions opératoires proches de la pyrolyse.

Les solides étudiés sont des catalyseurs acides possédant des sites de Brønsted et/ou de Lewis. Le rôle de ces sites acides dans la conversion des molécules modèles est une étape importante pour comprendre les étapes de réactions mises en jeu.

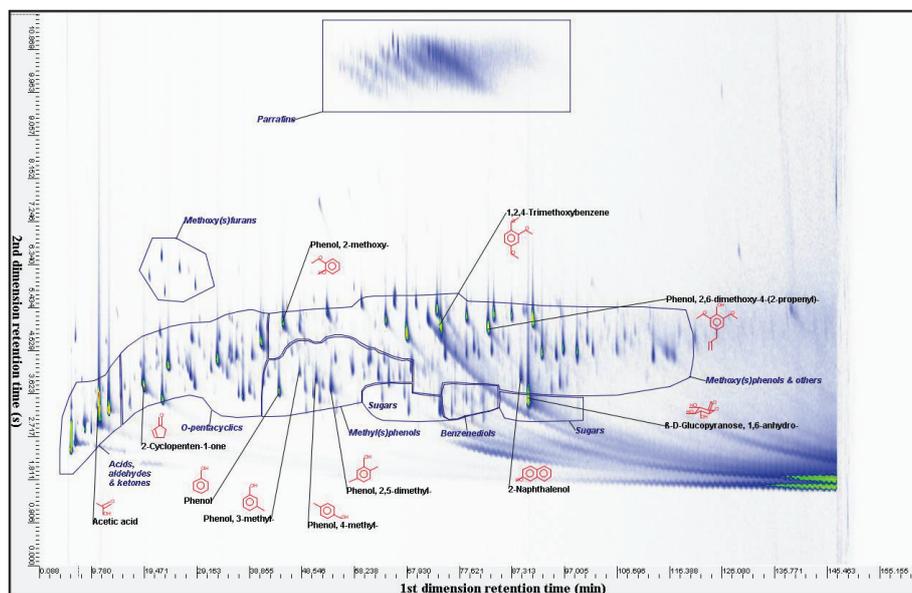


Figure IV.1 : Chromatogramme GCxGC obtenu après analyse de la bio-huile de pyrolyse de bois de hêtre du CIRAD

La bio-huile du CIRAD a été le point de départ pour définir les molécules modèles à étudier. Leur huile contient des paraffines qu'ils utilisent lors de leur protocole de récupération. L'acide acétique est présent en grande quantité et les familles phénoliques occupent une part majeure de l'huile avec notamment le gâïacol. La composition de la bio-huile du CIRAD est décrite plus précisément dans l'**Annexe F**.

I. Catalyseurs acides étudiés

Lors de l'analyse bibliographique des catalyseurs utilisés pour la conversion des vapeurs de pyrolyse, les zéolithes H-ZSM-5 sont ressorties comme étant les catalyseurs les plus efficaces pour l'amélioration de la qualité des bio-huiles. La littérature sur la conversion catalytique de l'acide acétique a montré que cette même zéolithe H-MFI pouvait être un bon catalyseur de cette réaction bien que les oxydes métalliques soient également efficaces. L'activité de ces catalyseurs est due à leur acidité qui joue un rôle important dans le mécanisme de la réaction. Les sites acides de Brønsted sont les principaux responsables de l'activité mais les sites de Lewis jouent aussi un rôle. Ainsi les zéolithes possédant des forces acides différentes ont été les premiers et les principaux catalyseurs testés.

Pour faire varier la force acide des zéolithes, le ratio Si/Al est un facteur clé. Plus ce ratio se rapproche de 1, plus la quantité de sites acides sera importante. Partant de ce fait, des zéolithes de structure identique mais avec des rapports SiO₂/Al₂O₃ différents ont été utilisées afin de déterminer l'acidité optimale pour la conversion de l'acide acétique. D'autres catalyseurs acides ont également été testés tel qu'un phosphate de niobium, un acide phosphorique supporté sur silice et une silice-alumine. Ces mêmes catalyseurs ont ensuite été testés pour la conversion du gaïacol. Les meilleurs catalyseurs seront alors retenus pour la conversion des vapeurs de pyrolyse.

Nature du catalyseur	Référence	Analyse chimique	Surface spécifique (m ² .g ⁻¹)	Type d'acidité
Zéolithes MFI	H-MFI-400	SiO ₂ /Al ₂ O ₃ ≈ 400	≈400	B + L
	H-MFI-240	SiO ₂ /Al ₂ O ₃ ≈ 240	≈400	B + L
	H-MFI-90	SiO ₂ /Al ₂ O ₃ = 88	430	B + L
	H-MFI-27	SiO ₂ /Al ₂ O ₃ ≈ 27	≈400	B + L
Zéolithes Y ultra stable	USY-390	SiO ₂ /Al ₂ O ₃ ≈ 390	750	B + L
	USY-10,7	SiO ₂ /Al ₂ O ₃ ≈ 10,7	789	B + L
Zéolithes beta	Hβ-205	SiO ₂ /Al ₂ O ₃ ≈ 205	622	B + L
	Hβ-20,3	SiO ₂ /Al ₂ O ₃ ≈ 20,3	≈600	B + L
Zéolithe MCM	H-MCM-22	SiO ₂ /Al ₂ O ₃ ≈ 25	565	B + L
Phosphate de niobium	Nb ₂ (PO ₄) ₃	34% poids de Nb 18% poids de P	≈200	B + L
Acide phosphorique supporté sur silice	SPA-11	11% poids de P	42	B pur
Silice-alumine	SiO ₂ -Al ₂ O ₃	SiO ₂ /Al ₂ O ₃ = 4,8	349	B + L

Tableau IV.1 : Caractéristiques des catalyseurs étudiés

Les solides sont tamisés entre 100 et 200 µm. Les surfaces spécifiques des catalyseurs sont très différentes d'une catégorie à l'autre, mais dans une même famille, les zéolithes possèdent une surface similaire, environ 400 m².g⁻¹ pour les MFI, 750 m².g⁻¹ pour les USY et 600 m².g⁻¹ pour les Beta. Ensuite, tous les catalyseurs testés possèdent des sites acides de Lewis et de Brønsted hormis l'acide phosphorique supporté sur silice qui est constitué uniquement de sites acides de Brønsted. Afin d'illustrer la force acide totale de ces solides, le **Tableau IV.2** représente une échelle d'acidité indicative des solides étudiés et comparés à celle de quelques liquides ^[1,2]. Le phosphate de niobium n'a pu être représenté, cependant ce type de catalyseur

contient plus de sites de Brönsted que le Nb₂O₅ [2] mais nous ne savons rien des sites de Lewis et donc de son acidité globale.

H ₀	Liquides	Solides
-9	HCl	
-8		Zéolithes,
-7		SiO ₂ -Al ₂ O ₃
-6		Nb ₂ O ₅
-5		H ₃ PO ₄ /silice
-4	H ₃ PO ₄ (85% poids)	
-3		

Tableau IV.2 : Echelle indicative d'acidité de Hammett des différents solides étudiés [1,2]

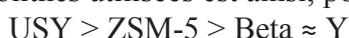
Les différents types de catalyseurs se recoupent sur l'échelle de Hammett, ainsi il est difficile de comparer l'acidité des différents échantillons que nous avons testés, même si les zéolithes et la silice-alumine peuvent être les plus acides. On remarquera cependant que 85% en poids de H₃PO₄ (soit environ 27% de P) correspondent à -4 sur l'échelle de Hammett. Or, le catalyseur SPA-11 ne contient que 11% en poids de P, il a donc probablement une acidité plus faible que H₃PO₄ sur l'échelle de Hammett.

L'acidité des différentes zéolithes est comparée dans le **Tableau IV.3** par des mesures microcalorimétriques d'adsorption d'ammoniac.

Acidité (NH ₃ , 423 K)	
kJ.mol ⁻¹	Chaleur d'adsorption (Si/Al)
180	USY
170	
160	H-ZSM-5 (14)
150	
140	H-Beta (10)
130	
	H-Y (2,4)
120	

Tableau IV.3 : Echelle d'acidité des différentes zéolithes étudiées, déterminés par microcalorimétrie d'adsorption d'ammoniac à 423 K [3]

L'échelle d'acidité des zéolithes utilisées est ainsi, pour un ratio Si/Al assez proche :



Evidemment avec des ratios Si/Al très différent, cette échelle peut être modifiée sachant que plus il augmente, plus l'acidité diminue.

La différence entre les zéolithes Y et USY provient d'un traitement appelé « steaming » que l'on fait subir à une zéolithe Y et qui consiste à envoyer de la vapeur d'eau afin de la

« désactiver » notamment pour des applications tel que le FCC afin d'éviter le surcraquage catalytique. En réalité, la vapeur d'eau va désaluminer la zéolithe Y en créant quelques mésopores, diminuer le nombre de sites de Brönsted, en diminuant le ratio Si/Al, et surtout créer de l'aluminium extra-réseau. Ces aluminiums sont des sites acides de Lewis, inactifs dans les réactions de craquage catalytique. Finalement, des sites de Brönsted sont détruits mais des sites de Lewis sont créés.

Quelques valeurs de la littérature, de mesure d'adsorption de pyridine permettant de quantifier les sites acides de Lewis et de Brönsted, sont données dans le **Tableau IV.4**.

Zéolithe (ratio Si/Al)	Acidité de Brönsted ($\mu\text{mol.g}^{-1}$)	Acidité de Lewis ($\mu\text{mol.g}^{-1}$)	Acidité totale ($\mu\text{mol.g}^{-1}$)	Références
H-ZSM-5 (40)	134	33	167	Iliopoulou et al. [4]
H-MCM-22 (30,3)	330	45	375	Meloni et al. [5]
FAU (≈ 30)	150	40	190	Osatiashtiani et al. [6]
HFAU (≈ 23) mésoporeux	140	80	220	

Tableau IV.4 : *Acidité de Brönsted et de Lewis des zéolithes H-ZSM-5, H-MCM-22, FAU et HFAU*

Ainsi on peut en déduire le classement d'acidité suivant pour un Si/Al assez proche :
H-MCM-22 > FAU \approx HFAU > H-ZSM-5

II. L'acide acétique

II.1. Conversion thermique

Afin de pouvoir discriminer les réactions thermiques des réactions catalytiques, une étude du craquage thermique de l'acide acétique a été menée. Ainsi, des expériences de référence ont été réalisées pour évaluer la décomposition purement thermique de l'acide acétique dans nos conditions de réactions et de pouvoir comparer ces résultats à la bibliographie. Pour ces tests, un simple tube en forme de U en quartz, sans fritté, a été utilisé. L'analyse des gaz, produits de la réaction, a été suivie à l'aide du spectromètre de masse en mode MID (Multiple Ion Detection) à différents paliers de température (**Figure IV.2**). Les pics observés correspondent à l'inertie de chaque changement de température.

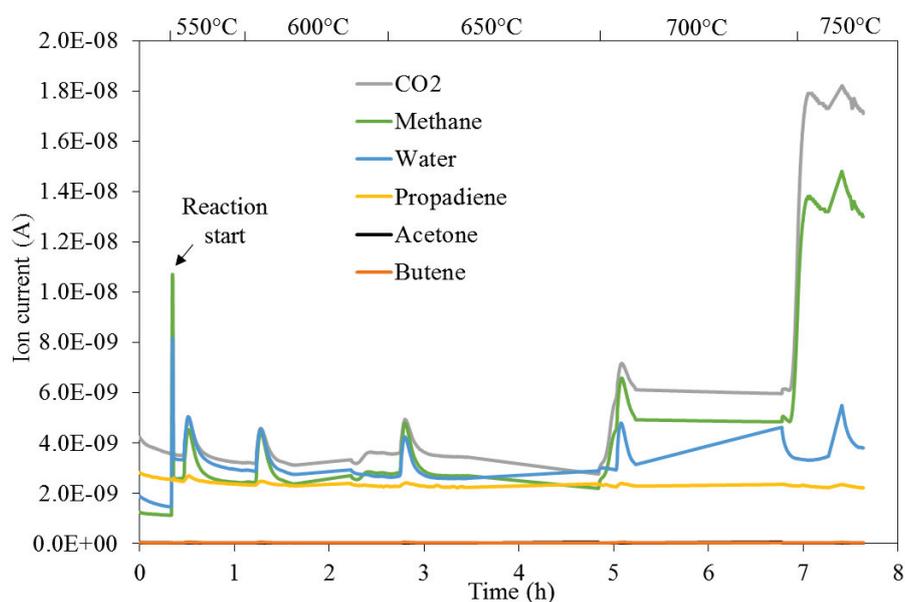


Figure IV.2 : Evolution des produits issus de la décomposition thermique de l'acide acétique en fonction de la température suivie par spectrométrie de masse

Le but de ces expériences thermiques était de vérifier expérimentalement les données bibliographiques et de déterminer le pourcentage de conversion thermique de l'acide acétique. Premièrement, la **Figure IV.2** montre que l'acétone et le butène ne sont pas des produits issus de la conversion thermique de l'acide acétique, peu importe la température, mais ne seront produit qu'à l'aide d'un catalyseur ^[5-11]. La décomposition de l'acide acétique produit essentiellement du méthane et du CO₂ par une réaction de décarboxylation. Il s'agit de la voie de décomposition principale selon plusieurs auteurs ^[12-14] corroborant les résultats de la **Figure IV.2** où le méthane et le CO₂ voit leur production augmentée à partir de 700°C mais surtout à 750°C par rapport aux autres ions en présence. L'autre voie concurrente de décomposition de l'acide acétique est la déshydratation en cétène libérant une molécule d'eau. La contribution de l'eau est stable avec la montée en température mais augmente très légèrement à partir de 750°C. Par contre, il a été impossible de suivre l'évolution du cétène (H₂C=C=O) qui est une molécule extrêmement réactive et très instable. Elle se dimérise en dicétène et polymérise très rapidement ^[15]. Le dicétène peut alors se décomposer thermiquement selon des réactions secondaires de décarbonylation et de décarboxylation en CO et CO₂ ^[5,16] d'où l'observation du propadiène qui est un produit de ces réactions. L'éthylène, autre produit, n'a pas pu être suivi à cause de

l'utilisation de l'azote comme gaz vecteur, car leurs masses molaires sont identiques. Dans nos conditions opératoires, la décomposition thermique représente jusqu'à 19% de conversion à 750°C et dans nos conditions de test catalytique à 450°C environ 3%.

II.2. Conversion catalytique

II.2.1. Activité catalytique et désactivation

Un screening de tous les catalyseurs a été effectué, ainsi la **Figure IV.2** donne la conversion de l'acide acétique en fonction du temps de réaction. La mise en œuvre du test et le protocole expérimental sont décrits en détails dans le **Chapitre II**.

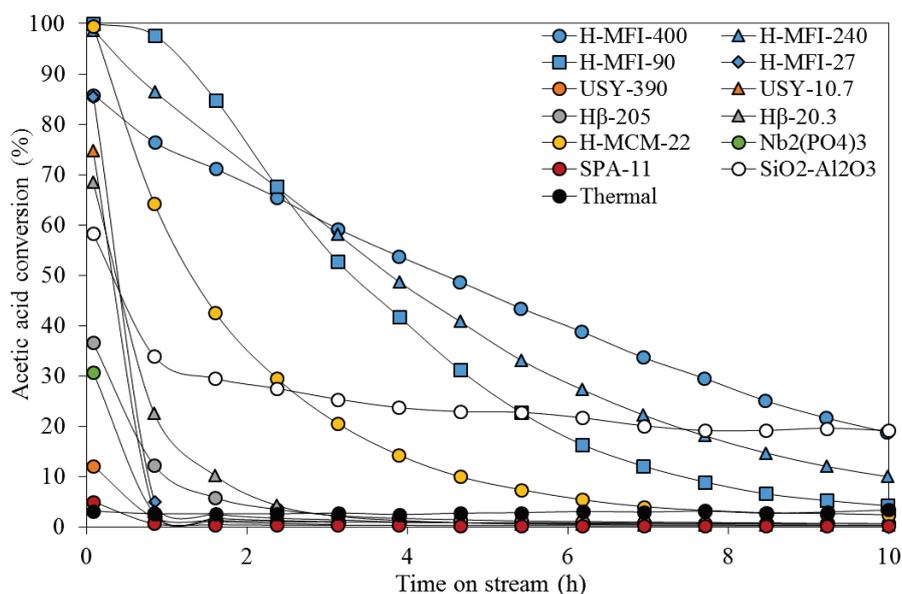


Figure IV.3 : Conversion de l'acide acétique à 450°C, 60 mL.min⁻¹ et 35 torrs de pression partielle

L'activité et la désactivation sont très différentes selon les catalyseurs. Certains ont une faible activité et se désactivent, de surcroît, très rapidement tel que le SPA-11, la zéolithe USY-390 et le Nb₂(PO₄)₃ en moins d'une heure, ou encore la zéolithe Hβ-205. D'autres ont une forte activité mais se désactivent également rapidement comme les zéolithes Hβ-20,3, USY-10,7, et H-MFI-27. Enfin les derniers solides possèdent une bonne, voire excellente, activité et se désactivent plus lentement que les autres (SiO₂-Al₂O₃, H-MCM-22, H-MFI-90, H-MFI-240 et H-MFI-400). On peut noter qu'après une désactivation assez rapide, SiO₂-Al₂O₃ conserve une activité catalytique stable de 1h à 12h et son activité finale est la plus élevée avec celle de la H-MFI-400.

Pour aider à la comparaison des catalyseurs, leurs vitesses initiales de réaction et à t=10 h sont calculées. De plus, par analyse élémentaire du carbone, la quantité de dépôts carbonés sur les catalyseurs est déterminée. Ces résultats sont représentés sur la **Figure IV.4**. La vitesse initiale de la zéolithe H-MFI-90 n'a pas pu être déterminée car sa conversion est de 100%.

L'acide phosphorique supporté sur silice possède la plus faible activité et se désactive très rapidement bien que ce catalyseur ne possède que des sites de Brønsted. Son acidité est donc probablement trop faible pour convertir efficacement l'acide acétique. Enfin, la SPA-11

est très faiblement « coké », car elle ne doit posséder qu'un nombre de sites de Brønsted restreint.

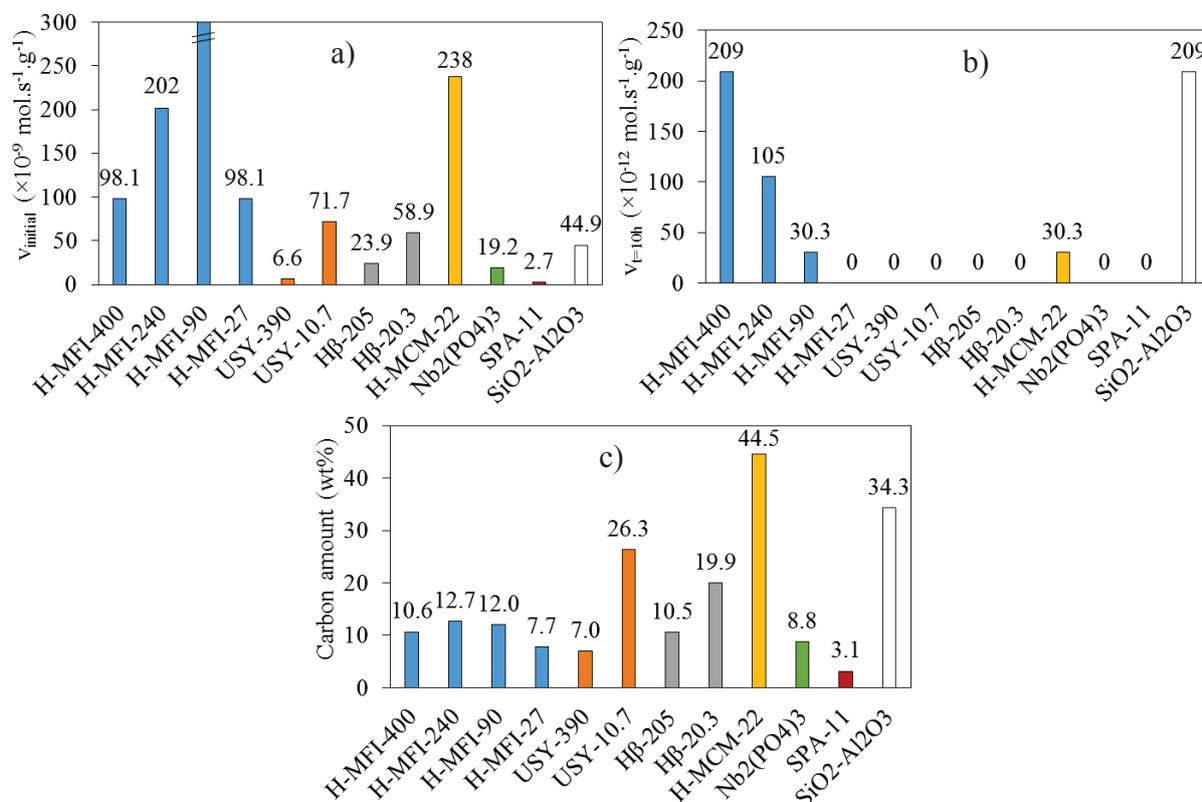


Figure IV.4 : a) Vitesse initiale des différents catalyseurs
 b) Vitesse à $t=10$ h des différents catalyseurs
 c) Teneur des dépôts carbonés de chacun des catalyseurs testés

Le Nb $_2$ (PO $_4$) $_3$ possède pour sa part des sites acides de Brønsted mais aussi de Lewis et son cas est très similaire à celui de la SPA-11, avec une faible activité catalytique, une désactivation rapide et d'assez faibles dépôts carbonés. Au final, le catalyseur présente une acidité globale assez faible au vue de ses performances en conversion de l'acide acétique par rapport aux autres catalyseurs testés.

Les zéolithes USY et H β présentent le même comportement : plus leur ratio Si/Al est faible, plus elles sont actives pour convertir l'acide acétique. Cependant elles se désactivent très rapidement, les deux USY au bout d'une heure et les deux Beta au bout de deux heures et demie. Les dépôts carbonés observés sur ces zéolithes se corrèlent très bien avec leur activité initiale et plus le ratio Si/Al est faible, plus la zéolithe « coke ».

La zéolithe MCM-22, quant à elle, est très active, convertit l'acide acétique jusqu'à 99% et se désactive progressivement en quelques heures. Sa teneur en dépôts carbonés est la plus élevée en fin de réaction atteignant environ 45%. Cette zéolithe doit posséder une acidité de Brønsted importante par rapport aux catalyseurs précédents. Et en effet comme nous l'avons vu dans la **Partie I** de ce chapitre, elle possède une forte acidité de Brønsted^[5].

Si l'on compare les vitesses initiales et la teneur en « coke » des différents catalyseurs hors H-MFI et silice-alumine, le même classement est observé :



Ainsi, une échelle d'acidité de Brønsted est déduite.

La silice-alumine n'a pas une très grande vitesse initiale mais a une teneur en dépôts carbonés importante en fin de réaction. Cette différence est certainement due au fait qu'elle continue de convertir l'acide acétique pendant la période de temps étudié, malgré une désactivation en début de réaction. Elle possède la plus forte vitesse de réaction avec la H-MFI-400 à $t=10$ h.

Les MFI-90, 240 et 400 sont toutes très actives et la vitesse de leurs désactivations varie avec leur rapport Si/Al. La zéolithe H-MFI-90 est la plus active mais elle se désactive le plus rapidement. H-MFI-400 se désactive moins vite mais possède la vitesse initiale la plus faible. Finalement H-MFI-240 se situe entre les deux. Ainsi, un optimum de sites de Brønsted est nécessaire pour convertir efficacement l'acide acétique en limitant une désactivation trop rapide. La teneur en dépôts carbonés des MFI est faible comparé à la zéolithe MCM-22 dont l'activité est très forte. Ceci peut s'expliquer par la plus grande acidité de la zéolithe H-MCM-22 par rapport aux H-MFI testées, d'après la littérature [4,5]. Plus l'acidité est importante et plus la formation des dépôts carbonés est favorisée. De plus, les zéolithes ZSM-5 sont résistantes à la formation du « coke » à cause de leur porosité étroite [17-19]. La MCM-22 possède également une porosité étroite mais a un système de canaux bidimensionnels là où la zéolithe MFI possède des canaux tridimensionnels [20] et les réseaux en 2D « cokent » plus facilement que les réseaux en 3D [21]. Les deux MFI les plus actives (90 et 240) ont davantage de dépôts carbonés que la MFI-400 et surtout la MFI-27 qui se désactive très vite.

L'acidité de Brønsted est nécessaire dans la réaction de conversion de l'acide acétique mais si celle-ci est trop faible, le catalyseur est alors inefficace, et lorsque celle-ci est trop forte la désactivation du catalyseur est très rapide. L'acidité de Lewis a un rôle dans la conversion de l'acide acétique même si celle-ci ne participe pas directement à la réaction. En fait, un équilibre entre sites de Brønsted et de Lewis paraît nécessaire pour convertir au maximum l'acide. Ceci est certainement dû à une synergie entre les deux types d'acidité [22].

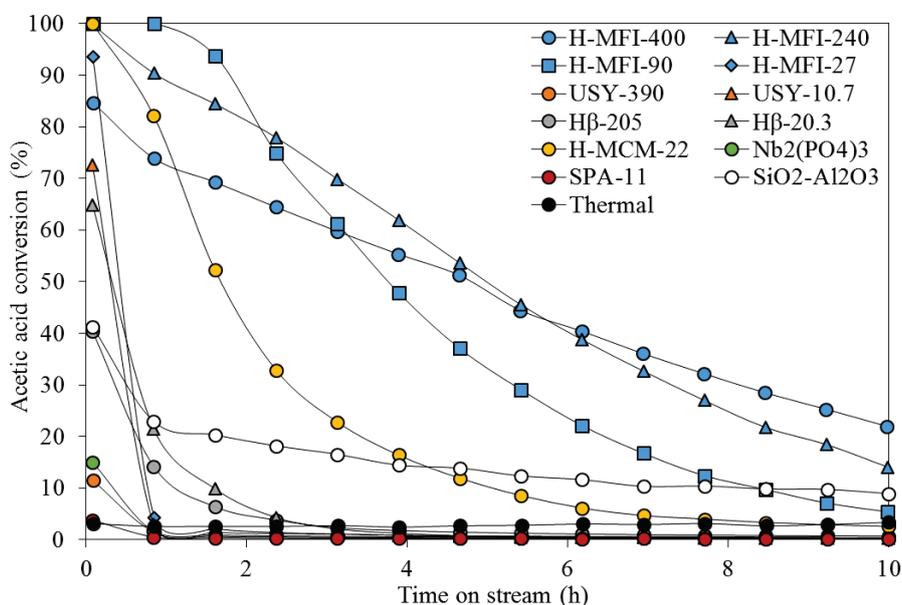


Figure IV.5 : Conversion de l'acide acétique à 450°C, 60 mL.min⁻¹ et 35 torrs de pression partielle après régénération des catalyseurs sous 60 mL.min⁻¹ d'air par TPO (5°C.min⁻¹ jusqu'à 800°C)

Les catalyseurs ont été régénérés par oxydation en température programmée jusqu'à 800°C, puis réutilisés pour la conversion de l'acide acétique afin de vérifier que la même

activité peut être retrouvée. La **Figure IV.5** montre que, globalement, les mêmes tendances sont observées dans la conversion des catalyseurs par rapport à leurs premières utilisations.

II.2.2. Taux de formations et sélectivité des produits

Les deux principales réactions mises en jeu lors de la conversion catalytique de l'acide acétique, soit la cétonisation de l'acide acétique et la dismutation de l'acétone sont résumées dans le **Tableau IV.5**, et leurs enthalpies ont été calculées à l'aide du logiciel HSC Chemistry 4.1 à 450°C.

Réaction	T (K)	ΔH (kJ.mol ⁻¹)	ΔG_r (T) (kJ.mol ⁻¹)	K_{eq}
r1 : 2 CH ₃ COOH \leftrightarrow CH ₃ COCH ₃ + CO ₂ + H ₂ O	723	+17,0	-79,9	589900
r2 : 2 CH ₃ COCH ₃ \leftrightarrow C ₄ H ₈ + CH ₃ COOH	723	-13,8	-10,1	5,367

Tableau IV.5 : Données thermodynamiques des deux principales réactions de conversion catalytique de l'acide acétique

Les produits ont été suivis au cours de la réaction de conversion de l'acide acétique par GC-FID pour l'acétone et les butènes. Ce sont les deux composés majoritairement observés, identifiés et quantifiés à l'aide des coefficients de réponse expérimentaux. D'autres pics, moins intenses, correspondant à des produits légers et des produits plus lourds ont également été analysés mais sans que l'on puisse les identifier. L'eau et le dioxyde de carbone sont également des produits obtenus par décarboxylation cétonique de l'acide. Cependant leurs quantifications n'ont pu être réalisées que plus tardivement et par l'utilisation d'un spectromètre de masse. L'évolution des taux de transformation en acétone et en la somme des quatre isomères du butène (cis, trans, iso et 1-butène) en fonction du temps de réaction sont représentés sur la **Figure IV.6**. Le butène majoritaire est l'isobutène car il est issu de l'intermédiaire de réaction le plus stable.

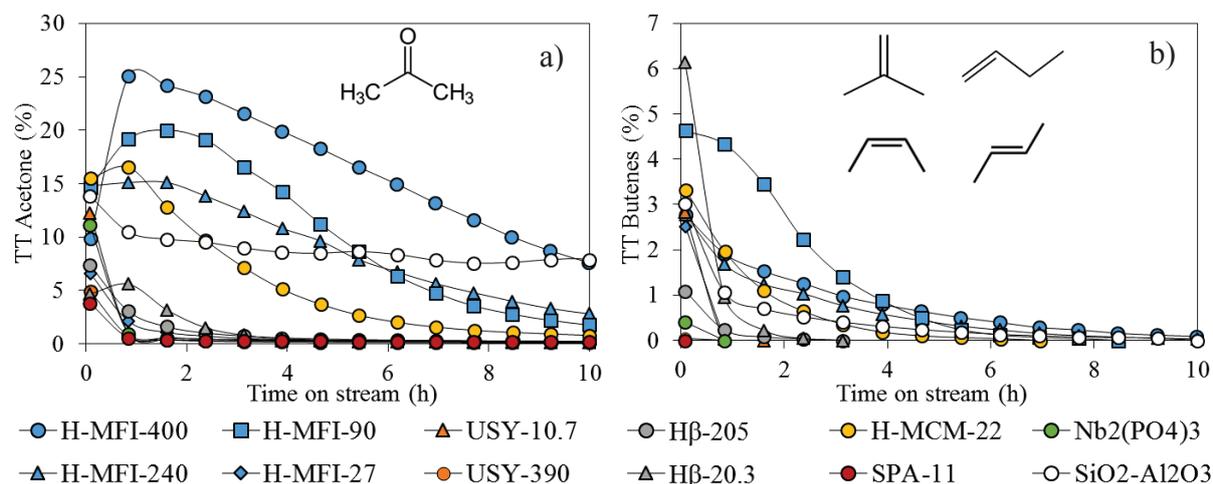


Figure IV.6 : Evolution des taux de transformation a) de l'acétone et b) des butènes issus de la conversion de l'acide acétique

L'acétone est le produit majoritaire pour tous les catalyseurs testés. Il est produit majoritairement par les zéolithes H-MFI-400, H-MFI-240, H-MFI-90, H-MCM-22 et la silice-alumine qui sont les catalyseurs les plus actifs. Le taux de transformation en acétone est assez stable avec la silice-alumine. MFI-400 et MFI-90 sont les catalyseurs les plus sélectifs en acétone mais la zéolithe MFI-400 convertit peu l'acétone en butènes contrairement à la zéolithe

MFI-90 (deux molécules d'acétone en forme une de butène). La zéolithe H β -20,3 a une bonne sélectivité en butènes mais comme elle se désactive rapidement, le taux de transformation chute très vite. Enfin l'acide phosphorique supporté ne conduit pas à la production de butènes.

Après calibration du spectromètre de masse, la quantification du CO₂ produit a été réalisée. H₂O n'a pas été mesuré car le spectromètre de masse est placé après le piège froid permettant de recondenser l'acide acétique et donc l'eau en même temps. Mais d'après la réaction de « ketonisation », une mole d'eau est créée pour une mole de dioxyde de carbone. Ainsi l'eau a été quantifiée indirectement. Cette mesure a permis d'exprimer la sélectivité des produits en fonction de la conversion. La **Figure IV.7** donne les résultats obtenus pour le catalyseur H-MCM-22. Les autres produits GC correspondent aux autres produits analysés par GC mais non-identifiés. Parmi ces produits se trouvent très certainement l'aldol et l'énone, intermédiaires stables de la réaction de condensation aldolique de l'acétone (r2 du **Tableau IV.2**), quelques produits légers et quelques produits plus lourds en sachant que la colonne de seulement 15 m ne peut pas analyser des produits très lourds. Les produits non-quantifiés par GC et MS correspondent à des produits lourds obtenus par condensation de l'acétone et/ou de l'acide acétique. Cela a été confirmé par analyse GC \times GC-MS des produits recueillis dans le piège froid en sortie d'analyse GC avec la présence de composés aromatiques (**Figure IV.8**). Il est également possible que les composés inconnus correspondent à davantage d'eau. En effet, H₂O représentée sur la **Figure IV.7** ne représente que celle produite exclusivement par la réaction de « ketonization » de l'acide acétique, hors des réactions de condensation peuvent avoir lieu pour former des composés lourds par exemple. Pour finir, l'acide acétique produit est déduit des butènes car pour une mole de butènes produite, une mole d'acide acétique est créée (**Tableau IV.2**).

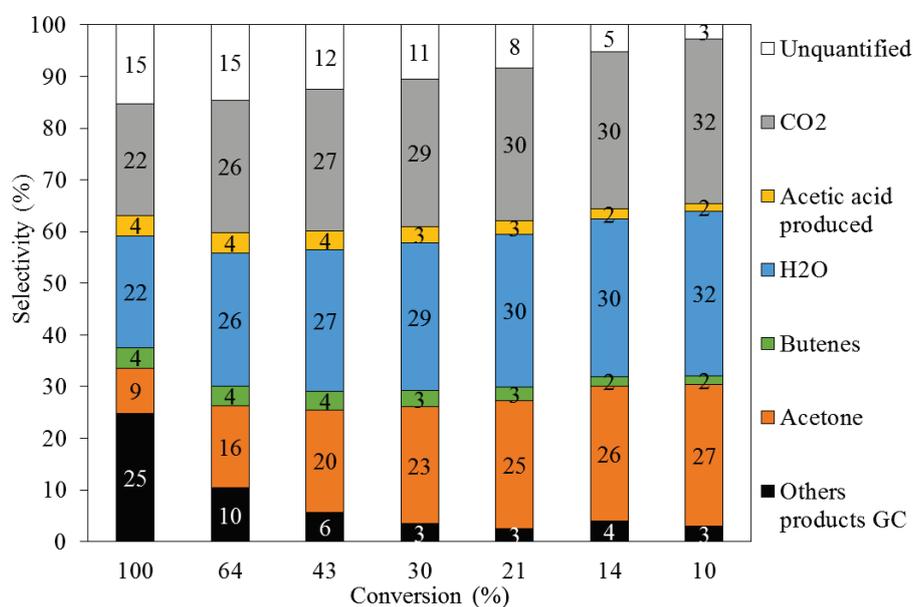


Figure IV.7 : Sélectivité des différents produits en fonction de la conversion en acide acétique sur la zéolithe H-MCM-22

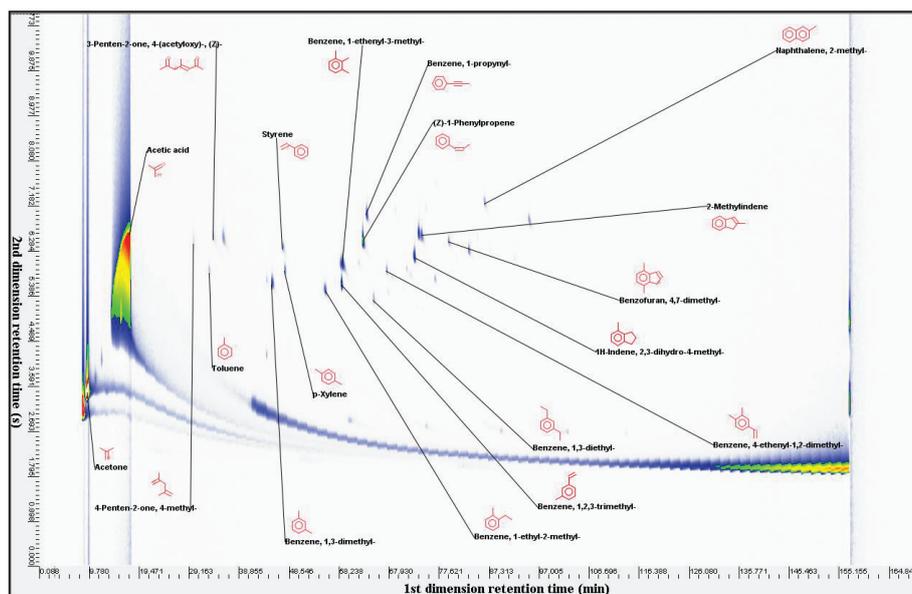


Figure IV.8 : Chromatogramme GCxGC-MS obtenu après analyse des produits piégés en fin de réaction lors de la conversion de l'acide acétique sur la zéolithe H-MFI-400

A forte conversion, l'acétone est consommée pour produire des butènes, de l'acide acétique, l'aldol et l'énone mais aussi des produits de condensation plus lourds (inconnus). Avec la diminution de la conversion on observe que l'acétone réagit de moins en moins pour former des produits lourds surtout mais aussi des butènes et de l'acide acétique. Finalement à faible conversion seule la réaction de cétonisation de l'acide acétique se poursuit pour produire dans les proportions molaires un tiers de CO₂, un tiers d'H₂O et un tiers d'acétone.

II.2.3. Schéma de réaction et bilan carbone

Ainsi connaissant les produits créés lors de la conversion de l'acide acétique, un schéma réactionnel est proposé. La **Figure IV.9** débute à partir de l'acide acétique qui peut se décomposer en méthane et CO₂ et/ou en eau et en cétène qui peut alors donner du propadiène et de l'éthylène. Ce sont les réactions thermiques représentées en bleu.

En présence d'un catalyseur, l'acide acétique se cétonise en eau (a), dioxyde de carbone (a) et en acétone (b). L'acétone peut alors réagir par condensation aldolique pour former l'aldol (c) correspondant et ensuite l'énone (d) par déshydratation. Les butènes (e) et l'acide acétique (f) peuvent ainsi être créés. Une réaction de condensation supplémentaire de l'aldol ou de l'énone avec une molécule d'acétone ou d'acide acétique entraîne la formation de composés lourds difficilement analysables en GC (g). Ces composés peuvent cycliser et former des composés aromatiques plus ou moins ramifiés non-quantifiés mais observés en GCxGC-MS (h) (**Tableau IV.3**). Plusieurs composés aromatiques sont présents comme des phénols ou du naphthalène. La présence de l'aldol (4-hydroxy-4-méthyl 2-pentanone) sur la **Figure IV.8**, intermédiaire de la réaction d'aldolisation, prouve que la réaction s'oriente vers les mécanismes proposés par la **Figure IV.9**. Des réactions de condensation, de Diels-Alder et d'additions de Michael expliquent ensuite l'obtention de la plupart des grosses molécules organiques.

Pour justifier cela, un suivi des produits piégés au cours du temps a été réalisé sur les meilleurs catalyseurs. Les produits apparaissant au bout d'une heure de réaction sont les composés aromatiques désoxygénés (benzène, toluène, styrène... jusqu'au naphthalène). Puis au bout de deux heures de réaction, les composés aromatiques oxygénés apparaissent (phénols).

Finalement ce sont des composés de plus en plus lourds issus de réaction de condensation, de Diels-Alder et d'addition de Michael qui apparaissent à plus faible conversion.

m/z	Nom du composé	m/z	Nom du composé
78	Benzène	118	Indane
82	Furane, 2-méthyl	120	Benzène, 1-éthyl-3-méthyl
82	2-Cyclopenten-1-one	120	Benzène, 1, 2, 3-triméthyl
92	Toluène	120	Mésitylène
94	Phénol	128	Naphtalène
104	Styrène	130	2-Méthylindène
106	Ethyl benzène	132	Indane, 1-méthyl
106	p-Xylène	132	Benzofurane, 2-méthyl
106	o-Xylène	142	Naphtalène, 2-méthyl
108	Phénol, 2-méthyl	142	3-pentène-2-one, 4-(acétyloxy)
108	Phénol, 3-méthyl	156	Naphtalène, 2,6-diméthyl
108	Phénol, 4-méthyl	156	Naphtalène, 2,7-diméthyl
116	Indène	208	Orcinol diacétate

Tableau IV.6 : Liste de quelques composés lourds non-quantifiés, analysés par GC×GC-MS lors de la conversion de l'acide acétique

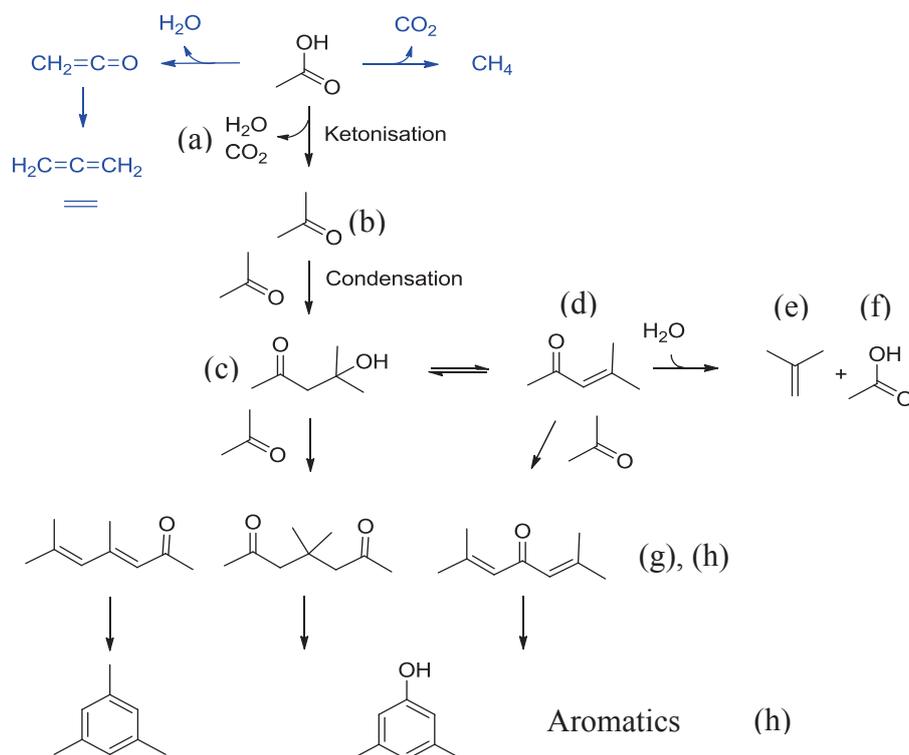


Figure IV.9 : Schéma réactionnel proposé pour la conversion de l'acide acétique^[12,24]

La Figure IV.10 montre l'évolution des taux de transformations des différents produits (a), (b), (c), (d), (e), (f) et (g) en fonction de la conversion sur le catalyseur H-MCM-22. Les composés non-quantifiés (h) sont représentés par la différence entre le total quantifié par GC et MS et la droite $x=y$. A forte conversion, les composés lourds sont produits en grande quantité,

puis au fur et à mesure de la désactivation du catalyseur ils sont de moins en moins produits expliquant que le bilan matière soit bouclé à faible conversion c'est-à-dire en fin de réaction. L'eau et le CO₂ sont produits dans les mêmes proportions, tout comme les butènes et l'acide acétique.

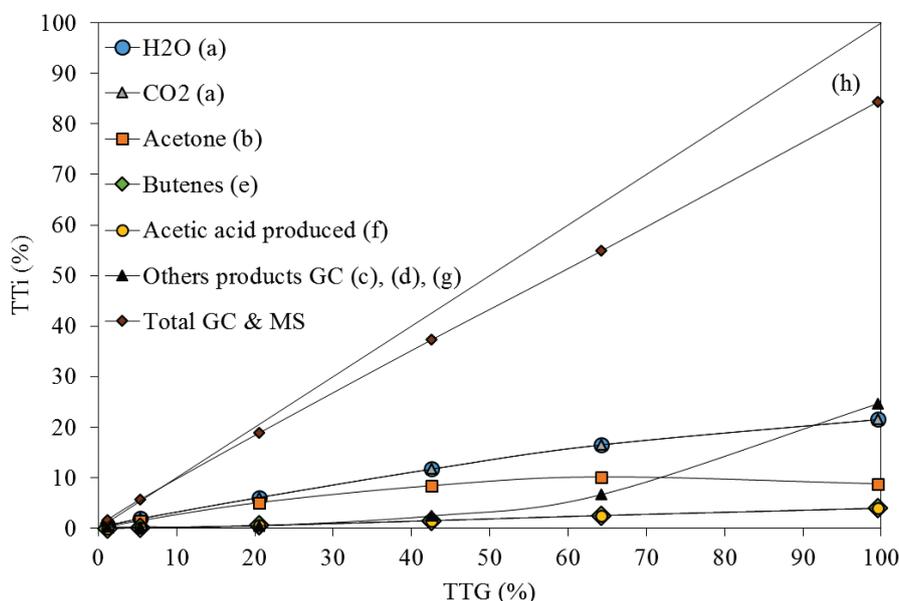


Figure IV.10 : Taux de transformation des produits en fonction de la conversion en acide acétique sur la zéolithe H-MCM-22

Un bilan carbone est effectué au cours de la réaction de conversion de l'acide acétique. Sur **Figure IV.11 a)**, la courbe bleue représente la quantité de carbone en entrée du réacteur ramenée à 100% et la courbe orange, la quantité de carbone des produits quantifiés. Pour ce calcul, un nombre de carbone de 6 a été utilisé pour quantifier les produits GC (c), (d) et (g). Six car c'est le nombre de carbone présent dans l'aldol (c) et l'énone (d). En début de réaction le bilan carbone en sortie est légèrement supérieur à 80%. Puis, au fur et à mesure du temps (désactivation du catalyseur), le bilan carbone se rapproche des 100%. En effet de moins en moins de composés lourds non-quantifiés sont produits et donc le bilan carbone s'améliore.

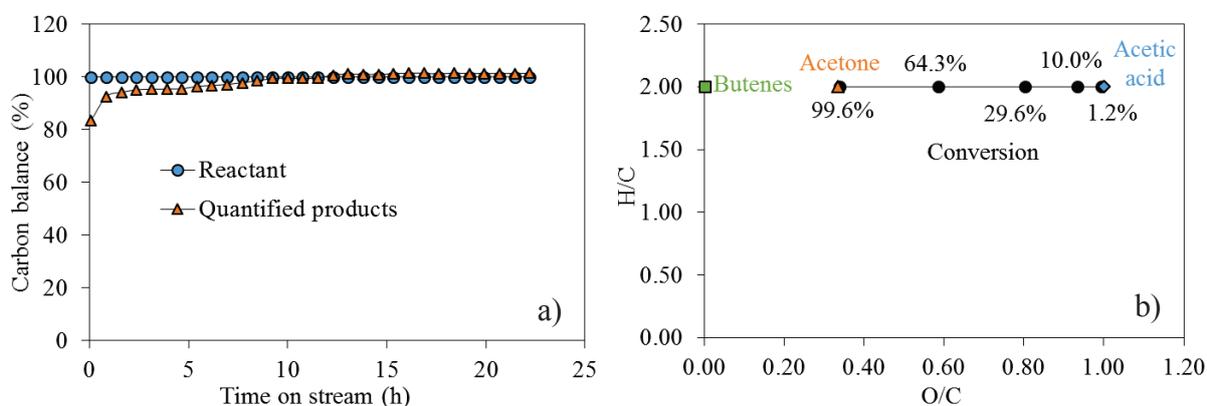


Figure IV.11 : a) Bilan carbone de la réaction de conversion de l'acide acétique au cours du temps sur la zéolithe H-MCM-22

b) Evolution de la réaction de conversion de l'acide acétique sur la zéolithe H-MCM-22 schématisé sur un diagramme de Van Krevelen

Pour conclure cette partie sur l'acide acétique, il est possible de réaliser un diagramme de Van Krevelen afin d'observer ce que la catalyse peut apporter en termes de désoxygénation, dans le cadre plus large des bio-huiles de pyrolyse. Ainsi la **Figure IV.11 b)** représente les molécules d'acide acétique, d'acétone et de butènes en fonction du rapport H/C et O/C. Seules les molécules d'intérêt pour des applications biocarburants ont été prise en compte, ainsi CO₂ et H₂O n'ont pas été représenté. Les trois molécules présentent le même ratio H/C. Lorsque la conversion est presque totale sur la zéolithe H-MCM-22 et que l'acétone, les butènes et un peu d'acide acétique sont créés, le rapport O/C descend jusqu'à 0,34. Au fur et à mesure de la désactivation du catalyseur, le rapport remonte à 1.

En convertissant l'acide acétique sur des catalyseurs acides, il est possible de réduire la teneur en oxygène des produits d'intérêts en décarboxylant et en déshydratant, tout en limitant la perte en carbone (un seul atome perdu dans le CO₂). L'acétone est une molécule très intéressante de par sa tendance à s'aldoliser. De plus, des produits plus lourds sont créés à forte conversion. Ces composés aromatiques, qui peuvent être désoxygénés ou contenir plusieurs atomes d'oxygène, sont des molécules d'intérêt pour une application des bio-huiles en biocarburant.

Au vue de leur forte conversion de l'acide acétique et de la production de molécules d'intérêt en grande quantité, les zéolithes MFI et MCM semblent être de bons candidats pour la pyrolyse catalytique de la biomasse. Cependant avec leur plus grande résistance face à la formation de « coke », les ZSM-5 sont les plus intéressantes, particulièrement la zéolithe H-MFI-90 qui offre un rapport entre acidité de Brønsted et de Lewis optimale pour convertir l'acide acétique dans les premières heures.

III. Le gaïacol

III.1. Premier criblage des catalyseurs étudiés

Dans nos conditions de réaction (400°C), la conversion thermique du gaïacol en crésols et en catéchol a été mesurée à 3%.

Une première série de tests avec 30 mg de catalyseur a permis d'obtenir la **Figure IV.12 a)**. La conversion du gaïacol est donnée sur les différents catalyseurs testés (a) et la teneur des dépôts carbonés sur ces mêmes catalyseurs a été mesurée par analyse élémentaire (b). Les catalyseurs se désactivent très rapidement, en seulement deux heures pour les plus performants ayant une forte conversion en début de réaction. Trois catalyseurs se dégagent de ce premier criblage, les zéolithes H-MFI-90, H-MCM-22 et USY-10,7. La zéolithe USY-10,7 possède la plus forte conversion en début de réaction (> 90%) parmi les trois mais se désactive le plus vite contrairement à la H-MCM-22.

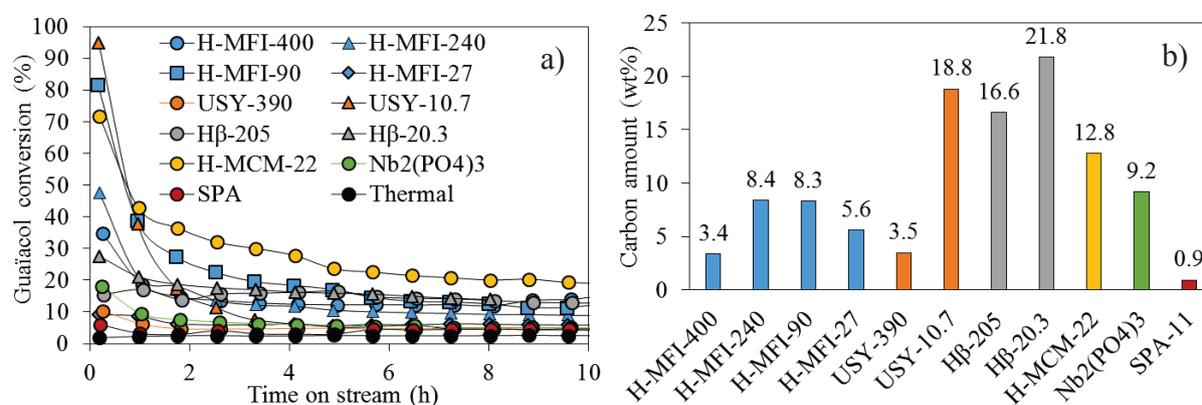


Figure IV.12 : a) Conversion du gaïacol à 400°C, 28 mL.min⁻¹, 5 torrs de pression partielle et 30 mg de catalyseur
b) Teneur des dépôts carbonés de chacun des catalyseurs testés

La **Figure IV.12 b)** montre que, comme pour l'acide acétique, plus l'acidité augmente (diminution du ratio Si/Al), plus les dépôts carbonés sont importants. Les zéolithes USY et Beta le montrent très bien. Les zéolithes MFI sont toujours aussi résistantes au « coke » également. L'acide phosphorique supporté, très peu actif dans la conversion du gaïacol, forme très peu de dépôts carbonés, preuve encore une fois de sa faible acidité de Brönsted. Le catalyseur au niobium convertit faiblement le gaïacol et forme quelques dépôts. Pour finir la zéolithe H-MCM-22 semble « coker » moyennement au vu de sa forte activité.

Devant la faible conversion observée, une plus grande quantité de catalyseur a été utilisée mais seuls les meilleurs catalyseurs ont été testés (H-MFI-90, H-MCM-22, USY-10,7). Afin de vérifier si la faible conversion avec une masse de 30 mg persistait, la zéolithe USY-390 a été testée de nouveau avec une masse de 150 mg. Enfin la silice-alumine a été testée directement avec 150 mg.

III.2. Activité catalytique et désactivation

La **Figure IV.13** illustre la conversion du gaïacol sur les cinq catalyseurs sélectionnés et la compare à la conversion thermique qui ne représente que 3% environ. Logiquement, les

catalyseurs se désactivent plus lentement qu'avec 30 mg de catalyseur. Les zéolithes H-MFI-90 et H-MCM-22 ont une conversion presque totale en début de réaction mais la zéolithe MCM-22 se désactive moins vite que la MFI. La silice-alumine convertit très bien le gäiäcol et se désactive à la même vitesse que la zéolithe MFI. Le catalyseur USY-390 convertit moins de 40% du gäiäcol. Pour finir la zéolithe USY-10,7 convertit assez faiblement le gäiäcol. Les deux zéolithes USY ont des vitesses de désactivations similaires.

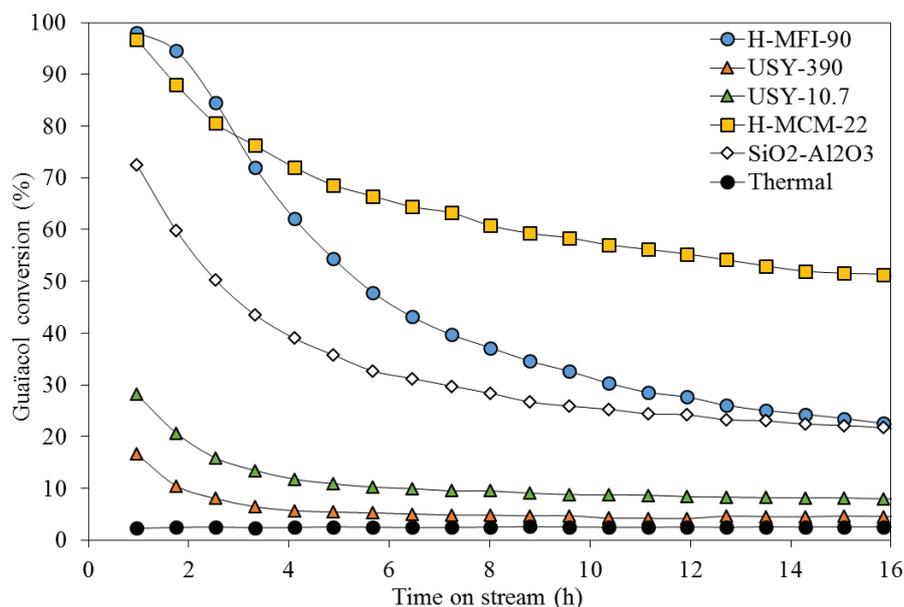


Figure IV.13 : Conversion du gäiäcol à 400°C, 28 mL.min⁻¹, 5 torrs de pression partielle et 150 mg de catalyseur

Tout comme pour l'acide acétique, il est possible de calculer les vitesses initiales de réactions. Les résultats obtenus avec 3,67 $\mu\text{mol.s}^{-1}.\text{g}^{-1}$ et 0,73 $\mu\text{mol.s}^{-1}.\text{g}^{-1}$ de catalyseur sont comparés, ainsi une relation entre vitesse initiale et masse de catalyseur est établie. La vitesse de la réaction à t=16 h est également calculée et la quantité de dépôts carbonés sur les catalyseurs est mesurée par analyse CHNS. Tous ces résultats sont représentés sur la **Figure IV.14**.

D'après la **Figure IV.14 a)**, les zéolithes USY sont très peu actives. La zéolithe H-MFI-90 présente la meilleure activité, suivie de la zéolithe H-MCM-22 et de la silice-alumine. Au niveau des dépôts carbonés mesurés après test, la silice-alumine « coke » très fortement, comme pour l'acide acétique. La zéolithe H-MCM-22, elle aussi, contient beaucoup de dépôts carbonés en fin de réaction, à cause de sa forte acidité de Brönsted^[5]. La zéolithe USY-10,7 contient plus de dépôts carbonés que la USY-390 à cause de sa plus grande acidité. Enfin la zéolithe H-MFI-90 possède une faible teneur en C par rapport à son activité élevée, due à sa résistance face au « coke »^[17-21].

La **Figure IV.14 d)** montre que la vitesse initiale de réaction varie différemment avec la masse de catalyseur selon les solides. Ainsi, la vitesse initiale des zéolithes USY semble peu impactée par la masse de catalyseur utilisé, contrairement aux zéolithes MFI-90 et MCM-22. L'acidité des catalyseurs est hors de cause puisque les zéolithes USY-390 et USY-10,7 d'acidité de Brönsted très différente se comportent de la même façon. Ces différences d'activités semblent donc provenir de problèmes diffusionnels dans les zéolithes USY. Pour rappel, les catalyseurs ont tous été tamisés dans la gamme 100-200 μm , donc cela provient davantage de la morphologie de la zéolithe. Les zéolithes Y ont pourtant une ouverture de pores plus larges que les MFI ou MCM (12 atomes contre 10) et son réseau en deux dimensions permet de réduire

les problèmes de diffusions par rapport à une zéolithe MFI par exemple dont le réseau est en 3D. De plus le traitement des Y pour les « ultra-stabilisé » fait apparaître de la mésoporosité permettant de réduire, justement, les problèmes de diffusions. Cependant leur acidité de Brönsted est réduite tandis que leur acidité de Lewis est augmentée par apparition d'aluminium extra-réseau. Il est possible que l'apparition de cet aluminium limite la réaction du gaïacol sur les sites actifs de Brönsted dans les pores de la zéolithe USY malgré l'apparition d'une légère mésoporosité.

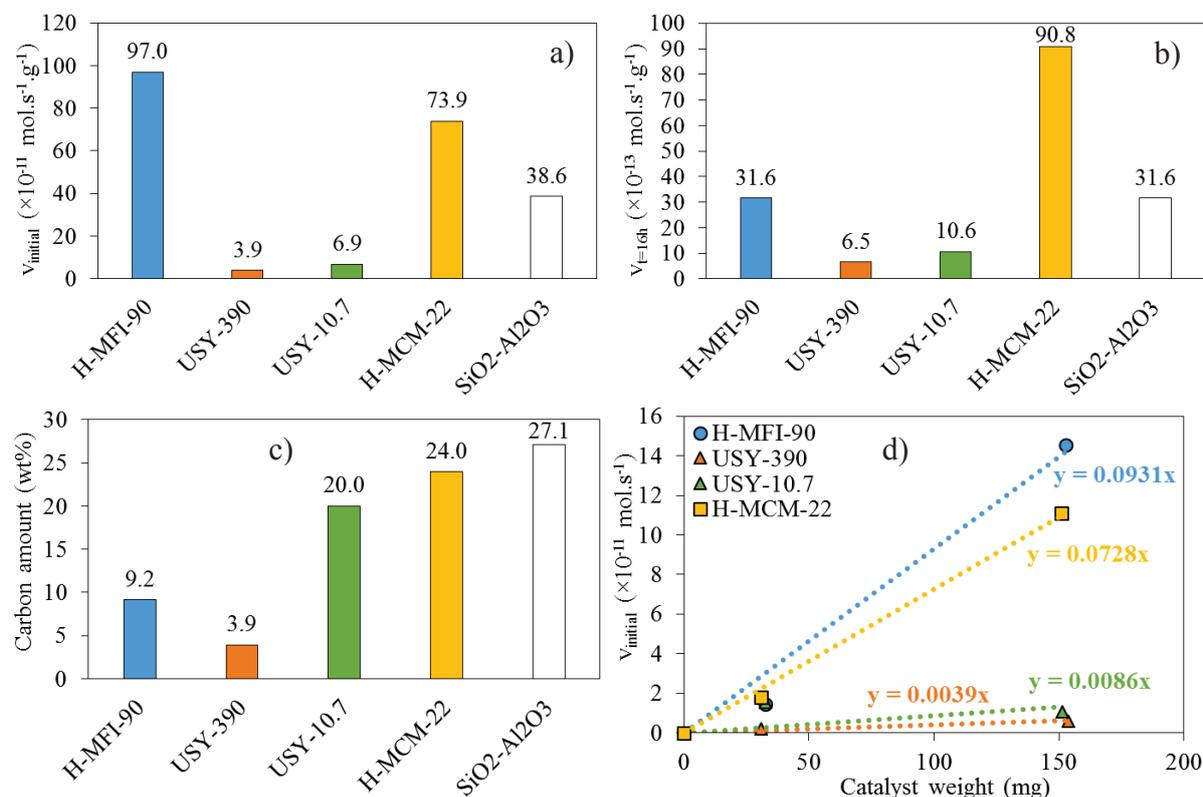


Figure IV.14 : a) Vitesse initiale des différents catalyseurs
 b) Vitesse à $t=16h$ des différents catalyseurs
 c) Teneur des dépôts carbonés de chacun des catalyseurs testés
 d) Influence de la masse de catalyseur sur la vitesse initiale

III.3. Taux de transformation des produits

La formation des produits a été suivie au cours de la réaction de conversion du gaïacol. Six produits ont été clairement identifiés, le phénol, le catéchol, les crésols, le méthylcatéchol, les diméthylphénols et le triméthylphénol. Cependant de nombreux autres pics apparaissent, de moindre intensité. Ils ont été séparés en deux catégories, les produits légers sortant avant le pic de gaïacol et les produits lourds sortant après. Les produits légers sont le benzène, le toluène, les xylènes, les triméthylbenzènes et l'anisole. Les produits plus lourds peuvent être le diméthoxybenzène ou les diméthylcatéchols. Les taux de transformations des produits identifiés, de la somme des produits légers et de la somme des produits lourds sont représentés sur la **Figure IV.15** en fonction du temps de réaction.

Les phénols sont produits en début de réaction, quand la conversion est la plus élevée, essentiellement sur les zéolithes H-MFI-90 et H-MCM-22. La zéolithe USY-10,7 est aussi un

bon candidat pour en former. Cependant, au bout de 3 heures, les catalyseurs ne produisent plus de phénol.

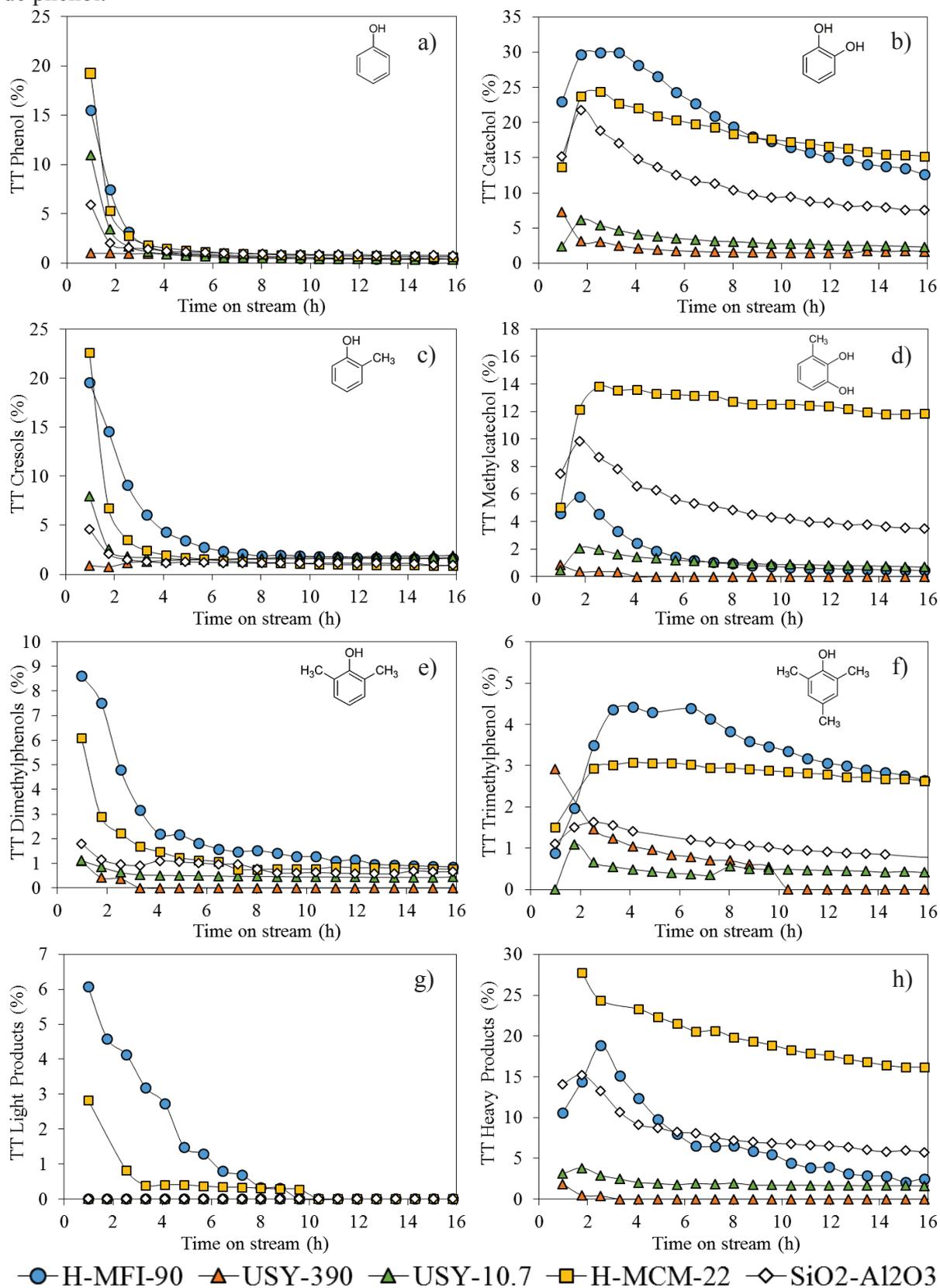


Figure IV.15 : Evolution des taux de transformation a) du phénol, b) du catéchol, c) des crésols, d) du méthylcatéchol, e) des diméthylphénols, f) du triméthylphénol, g) de la somme des produits légers et h) de la somme des produits lourds, produits issus de la conversion du gaïacol

Le catéchol est le produit majoritairement obtenu lors de la conversion du gaïacol par déméthylation de la fonction méthoxy. C'est une réaction classique qui se produit sur les sites acides des catalyseurs^[24]. Avec les zéolithes MFI et MCM et la silice-alumine le catéchol est produit en assez grandes quantités (>10%) tout au long de la réaction. Le taux de transformation en catéchol sur les zéolithes USY est bien plus faible (<5% après 2 h de réaction). On peut remarquer que sur l'ensemble des catalyseurs, excepté la zéolithe USY-390, le taux de transformation en catéchol augmente en début de réaction, arrive à un maximum et diminue ensuite. Le catéchol est donc un intermédiaire de réaction qui est consommé en début de réaction. Il peut effectivement former le phénol par déshydratation de l'une des fonctions alcool.

Le méthylcatéchol se comporte comme un intermédiaire. Il est issu de la méthylation du catéchol et par désoxygénation d'une fonction alcool peut former des crésols. Il peut également être formé directement à partir du gaïacol sur un site acide^[25]. La zéolithe MCM en forme le plus et de manière assez stable. Sur les autres zéolithes, il est formé mais disparaît assez vite jusqu'à un taux de transformation de 1% environ. Avec la silice-alumine, jusqu'à 10% de méthylcatéchol est produit.

On observe également la formation de nombreux produits méthylés : crésols, di- et triméthylphénols, méthyl catéchol : la réaction de méthylation est également classiquement observée sur les catalyseurs acides : le méthyl provient de la déméthylation du gaïacol ou de réactions de transalkylation^[25]. Deux isomères des crésols sont observés et la somme de leur taux de transformation est représentée en **Figure IV.15 c**). Ils sont produits en fortes quantités avec les zéolithes MFI et MCM et proviennent soit de la substitution d'un groupement méthyl sur le phénol, soit de désoxygénation d'un méthylcatéchol. Etant donné que le phénol n'est pas consommé en début de réaction, la deuxième option semble privilégiée.

Les deux isomères du diméthylphénols sont formés essentiellement sur les zéolithes H-MFI-90 surtout, et H-MCM-22. Les trois autres catalyseurs en forment très peu, moins de 2%. Ces produits sont très certainement issus de la désoxygénation d'un diméthylcatéchol ou de la méthylation d'un crésol.

Le triméthylphénol est le moins concentré des produits identifiés. Pour le former, une triple substitution par -CH₃ est nécessaire d'où sa plus faible production. Les zéolithes MFI et MCM sont les plus aptes à le former. La zéolithe USY-390 en forme jusqu'à presque 5% en début de réaction mais sa formation décroît très rapidement.

Pour rappel, les produits légers analysés par la GC en ligne correspondent à des BTX et/ou l'anisole. Ce sont des produits qui disparaissent très vite au fur et à mesure que les catalyseurs se désactivent. La zéolithe H-MFI-90 forme jusqu'à 12% de produits légers en début de réaction ; par la suite ils diminuent et disparaissent au bout de 8 heures. La zéolithe MCM et la silice-alumine conduisent à une plus faible production et les zéolithes USY n'en forment presque pas. La formation des BTX provient du gaïacol par des réactions consécutives de déméthylation, déméthoxylation et désoxygénation. L'anisole est formé principalement via la désoxygénation directe de la fonction alcool du gaïacol. Il peut aussi provenir de la substitution d'un méthyl sur la fonction alcool du phénol même si cela est moins probable.

Les produits les plus lourds sont essentiellement formés sur le catalyseur H-MCM-22. La silice-alumine et la zéolithe MFI conduisent à deux fois moins de lourds que la MCM. Les taux de transformation en composés lourds sur les zéolithes USY sont très faibles. Ces composés lourds sont des produits oxygénés comme le diméthylcatéchol ou le diméthoxybenzène. L'identification de ces composés a été confirmée par analyse GC×GC-MS des produits recueillis dans le piège froid. De plus, selon la **Figure IV.16**, des composés lourds, pouvant se former lors de réaction de condensation, sont absents, en tout cas en quantité insuffisante pour être détecté. En effet, seulement des composés analysables avec le GC utilisé pour la conversion du gaïacol sont observés, tel que le diméthoxybenzène.

Les taux de transformations des produits en fonction de la conversion, des deux meilleurs catalyseurs, sont donnés sur la **Figure IV.17**. Le total des taux de transformations est presque maximal pour les deux catalyseurs (proche de la courbe $x=y$), le bilan est donc très bon. Cependant on observe qu'à très forte conversion, le bilan matière est moins bon (cela se voit davantage avec la zéolithe MCM). Cette observation sera discutée dans la **Partie III.4** de ce chapitre.

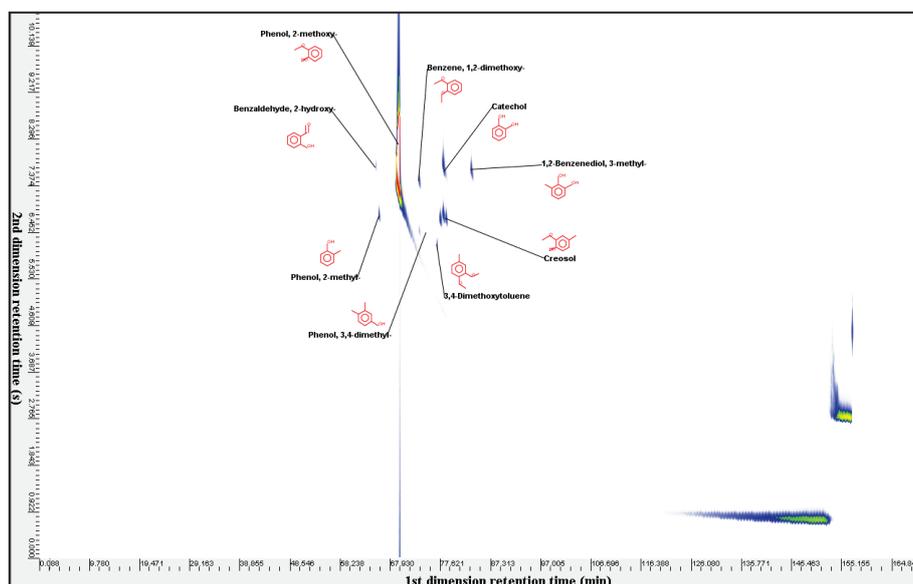


Figure IV.16 : Chromatogramme GCxGC-MS obtenu après analyse des produits piégés en fin de réaction lors de la conversion du gaïacol sur la zéolithe H-MCM-22

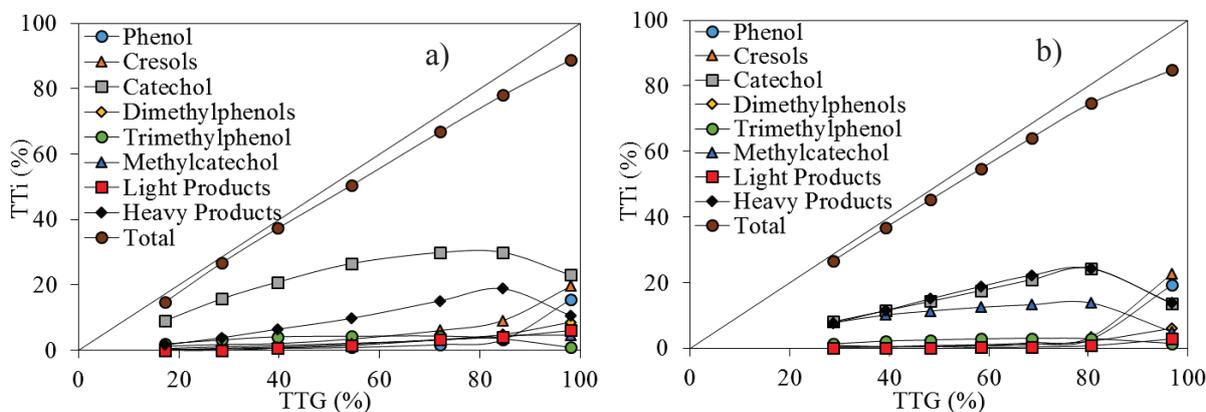


Figure IV.17 : Taux de transformation des produits en fonction de la conversion en gaïacol sur les zéolithes a) H-MFI-90 et b) H-MCM-22

La comparaison entre les deux figures montre qu'à très forte conversion, le phénol et les crésols sont davantage produits sur la zéolithe H-MCM-22. Cependant lors de la désactivation, à 80% de conversion, elle ne produit plus que du catéchol, du méthylcatéchol et des produits lourds. Au contraire la zéolithe H-MFI-90 produit un peu moins de phénol et crésols à forte conversion mais après désactivation, lorsque la conversion tombe en dessous de 80%, la production continue. Les produits légers et les diméthylphénols sont aussi davantage formés que sur la MCM. Le catéchol est le produit très largement majoritaire et les composés les plus lourds sont beaucoup moins présents. Au vu de la **Figure IV.14 b)**, la zéolithe MCM

« coke » très fortement et rapidement ce qui lui empêche de produire du phénol et des crésols lorsque la conversion diminue et que, donc, le catalyseur se désactive. La zéolithe ne produit plus, alors, que des composés lourds. La zéolithe MFI, bien plus résistante au « coke », forme des produits légers, du phénol et des crésols en étant bien moins affecté par la désactivation.

III.4. Schéma de réaction

Connaissant les différents produits créés lors de la conversion du gaïacol, un schéma réactionnel est proposé selon la **Figure IV.18**.

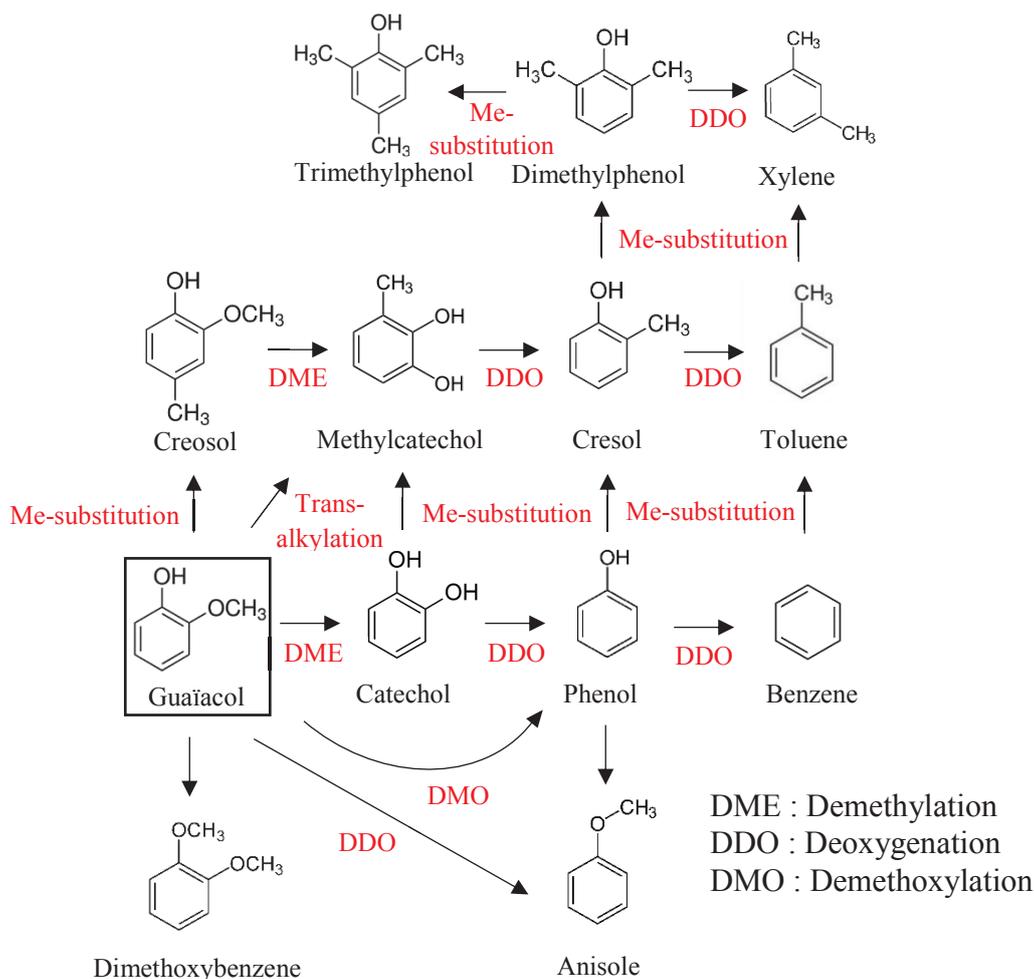


Figure IV.18 : Schéma réactionnel proposé pour la conversion du gaïacol^[26]

La déméthylation est l'étape la plus facile à réaliser permettant la substitution d'un méthyl par transalkylation sur le cycle aromatique facilement une ou plusieurs fois. Ceci explique la présence de composé tel que les diméthylphénols et triméthylphénols. La désoxygénation est également possible mais est plus compliqué à réaliser. A forte conversion, les produits secondaires sont formés (crésols, diméthylphénols, BTX, etc...). Pour les obtenir des réactions de désoxygénations sont nécessaires. Le catéchol, le crésol, le méthylcatéchol sont alors des intermédiaires de réaction. Puis avec la désactivation, seuls les produits faisant intervenir une déméthylation ou une substitution d'un méthyl sont formés à partir du gaïacol. Les réactions de désoxygénation ne sont alors plus possible.

Pour réaliser toutes ces réactions, une forte acidité de Brønsted est nécessaire mais il est difficile de conclure sur l'utilité des sites de Lewis. La grande labilité du proton des sites de Brønsted catalyse les réactions de désoxygénation en produisant de l'eau. C'est ce produit qu'il manque, à forte conversion, sur la **Figure IV.17 a)** et **b)**. L'oxygène des molécules est éliminé sous cette forme, l'eau n'étant pas détectable en GC. Ainsi, il n'est pas étonnant que ce soit les zéolithes MFI et MCM, qui sont les catalyseurs les plus acides que nous ayons testés, qui fonctionnent le mieux. Cependant la forme des pores est également déterminante.

Pour conclure, les produits les plus intéressants (BTX) sont obtenus à forte conversion lorsque le catalyseur n'est pas désactivé. L'oxygène est éliminé sous forme d'eau en début de réaction mais la désoxygénation n'intervient plus à plus faible conversion. Les réactions de déméthylation et de substitution de méthyl sont alors les seules mises en jeu. Le catéchol est le produit majoritaire qui est consommé en début de réaction.

Il est possible de désoxygéner le guaïacol sur des catalyseurs acides possédant une forte acidité de Brønsted. Cependant cette forte acidité engendre une forte teneur en dépôts carbonés. Les zéolithes MFI, résistante au « coke », sont les plus efficaces pour désoxygéner cette molécule parmi les catalyseurs que nous avons testés. Le rôle de l'acidité de Lewis est difficile à évaluer. La présence de l'aluminium extra-réseau dans les zéolithes USY, sites acide de Lewis, semble être un frein à la réaction car lorsque l'on augmente la quantité de catalyseur la vitesse initiale de réaction n'augmente pas.

Conclusion

L'acide acétique et le gaïacol sont des composés majoritaires des bio-huiles de pyrolyse. L'acide acétique lui confère de l'acidité et de l'instabilité et il peut inhiber l'activité de certains catalyseurs. Le gaïacol est un composé oxygéné réfractaire à la désoxygénation. Ces deux composés peuvent être convertis en molécules intéressantes pour des applications en biocarburants après réaction sur des catalyseurs acides. L'acidité de Brønsted est le principal moteur des réactions mises en jeu. Au contraire l'acidité de Lewis peut avoir un rôle bénéfique comme être potentiellement néfaste. Un équilibre entre acidité de Brønsted et acidité de Lewis semble être nécessaire pour maximiser la conversion de ces molécules modèles. Cependant une trop forte acidité de Brønsted entraîne une désactivation immédiate du catalyseur, excepté s'il est qualifié de résistant au « coke » de par sa structure, comme c'est le cas de la zéolithe MFI.

Du fait de sa grande acidité, d'un équilibre entre acidité de Lewis et de Brønsted et de sa résistance face aux dépôts carbonés, la zéolithe H-MFI-90 est le meilleur catalyseur testé des deux réactions modèles que sont l'acide acétique et le gaïacol. La zéolithe MCM, bien que très efficace, ne propose aucun moyen de limiter les dépôts carbonés par son réseau en 2D.

Les molécules modèles ne représentant pas l'intégralité de la charge réelle, les catalyseurs les plus efficaces seront testés afin de confirmer la plus grande efficacité de la zéolithe MFI.

Une étude sur d'autres catalyseurs a été publiée dans l'**Annexe K**.

Références bibliographiques

- [1] C. Marcilly, *Catalyse acido-basique*, Technip, **2003**.
- [2] Q. Sun, A. Auroux, J. Shen, *Journal of Catalysis*, 244 (**2006**) 1.
- [3] A. Auroux, *Molecular Sieves*, 6 (**2008**) 45.
- [4] E.F. Iliopoulou, S.D. Stefanidis, K.G. Kalogiannis, A. Delimitis, A.A. Lappas, K.S. Triantafyllidis, *Applied Catalysis B: Environmental*, 127 (**2012**) 281.
- [5] D. Meloni, S. Laforge, D. Martin, M. Guisnet, E. Rombi, V. Solinas, *Applied Catalysis A: General*, 215 (**2001**) 55.
- [6] A. Osatiashtiani, B. Puértolas, C.C.S. Oliveira, J.C. Manayil, B. Barbero, M. Isaacs, C. Michailof, E. Heracleous, J. Pérez-Ramírez, A.F. Lee, K. Wilson, *Biomass Conversion and Biorefinery*, 7 (**2017**) 331.
- [7] G.E. Blake, P. G., Jackson, *J. Chem. Soc. B*, (**1969**) 94.
- [8] M. Barteau, *Chemical Reviews*, 96 (**1996**) 1413.
- [9] K.S. Kim, M. a. Barteau, *Journal of Catalysis*, 125 (**1990**) 353.
- [10] T.N. Pham, D. Shi, D.E. Resasco, *Topics in Catalysis*, 57 (**2014**) 706.
- [11] J.M.V. J. Stubenrauch E. Brosha, *Catalysis Today*, 28 (**1996**) 431.
- [12] R.W. Snell, B.H. Shanks, *Applied Catalysis A: General*, 451 (**2013**) 86.
- [13] K.K. Ramasamy, M. a. Gerber, M. Flake, H. Zhang, Y. Wang, *Green Chemistry*, 16 (**2014**) 748.
- [14] N. I. Butkovskaya, G. Manke, and D. W. Setser, *J. Phys. Chem.*, 99 (**1995**) 11115.
- [15] M.T. Nguyen, D. Sengupta, G. Raspoet, L.G. Vanquickenborne, *J. Phys. Chem.*, 99 (**1995**) 11883.
- [16] X. Duan, M. Page, *Journal of the American Chemical Society*, 117 (**1995**) 5114.
- [17] R. Miller, *Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 20 (**2001**) 171.
- [18] P.G. Blake, G.E. Jackson, *J. Chem. Soc. B*, (**1968**) 1153.
- [19] P. Sazama, B. Wichterlova, J. Dedeczek, Z. Tvaruzkova, Z. Musilova, L. Palumbo, S. Sklenak, O. Gonsiorova, *Microporous and Mesoporous Materials*, 143 (**2011**) 87.
- [20] H.G. Jang, H.K. Min, J.K. Lee, S.B. Hong, G. Seo, *Applied Catalysis A: General*, 437–438 (**2012**) 120.
- [21] M.S. Scurrell, *Applied Catalysis*, 41 (**1988**) 89.
- [22] (n.d.). <http://www.iza-online.org/>.
- [23] M. Guisnet, F. R. Ribeiro, *Les zéolithes, un nanomonde au service de la catalyse*, **2006**.
- [24] K. Larmier, C. Chizallet, N. Cadran, S. Maury, J. Abboud, A.F. Lamic-Humblot, E. Marceau, H. Lauron-Pernot, *ACS Catalysis*, 5 (**2015**) 4423.
- [25] A.J. Crisci, H. Dou, T. Prasomsri, *ACS Catalysis*, 4 (**2014**) 4196.
- [26] V.N. Bui, Catalyseurs cobalt-molybdène pour l'hydrodésoxygénation du guaicol: effet de support et effet de promotion, **2008**.
- [27] T. Nimmanwudipong, R.C. Runnebaum, D.E. Block, B.C. Gates, *Catalysis Letters*, 141 (**2011**) 779.
- [28] V.N. Bui, D. Laurenti, P. Afanasiev, C. Geantet, *Applied Catalysis B: Environmental*, 101 (**2011**) 239.

Chapitre V :
Catalyse acide des
vapeurs de pyrolyse

Table des matières

Introduction.....	138
I. Effet du catalyseur H-MFI-90 dans la conversion des vapeurs de pyrolyse.....	140
I.1. Bilans massiques.....	140
I.2. Evolution des gaz de pyrolyse.....	141
I.3. Bilans matières et propriétés des liquides.....	144
I.4. Analyses des bio-huiles.....	147
I.4.1. La phase aqueuse.....	147
I.4.2. La phase organique.....	151
I.4.3. La totalité des liquides.....	155
I.4.4. Bilan sur l'ensemble des produits.....	158
I.5. Mesures de la température et des pressions.....	159
I.6. Régénération de la zéolithe H-MFI-90.....	160
I.6.1. Oxydation en température programmée.....	160
I.6.2. Evaluation du catalyseur régénéré.....	162
II. Etude de différents paramètres lors de la pyrolyse.....	163
II.1. Durée d'injection du bois.....	163
II.1.1. Analyse des gaz.....	163
II.1.2. Analyse des liquides.....	164
II.2. Influence de la quantité de catalyseur.....	166
II.2.1. Analyse des gaz.....	166
II.2.2. Analyse des liquides.....	167
II.3. Effets du protocole de récupération.....	169
II.4. Effets de l'insert métallique.....	170
III. Effet de l'imprégnation de métaux sur la zéolithe H-MFI-90 dans la conversion des vapeurs.....	172
III.1. Caractérisation des catalyseurs étudiés.....	172
III.1.1. Teneur en métal et isotherme.....	172
III.1.2. Microscopie électronique.....	172
III.1.3. Diffraction des rayons X.....	174
III.2. Tests des catalyseurs sur la conversion des vapeurs de pyrolyse.....	175
III.2.1. Pré-traitement des catalyseurs avant la pyrolyse.....	175
III.2.2. Bilans massiques.....	175
III.2.3. Analyse des gaz.....	175
III.2.4. Bilans carbones et oxygènes.....	177
III.2.5. Analyses des liquides.....	178
a) Chromatographie d'exclusion stérique.....	178
b) Quantification par GC×GC.....	179
c) RMN 13C.....	183
d) Analyse élémentaire.....	183
III.2.6. Bilan sur l'ensemble des produits.....	185

Conclusion.....186

Références bibliographiques.....187

Introduction

Dans le **Chapitre III**, nous avons décrit le banc de pyrolyse combiné à la catalyse, utilisé dans ce travail, et le Chapitre IV portant sur l'étude des molécules modèles a permis de dégager des candidats intéressants, particulièrement la zéolithe H-MFI-90. Ainsi les premières expériences réalisées sur les catalyseurs les plus efficaces, recensés sur les tests des molécules modèles sont présentées ci-dessous. La **Figure V.1** compare l'effet de la présence de zéolithes H-MFI-90, H-MCM-22 et USY-10,7, et de la silice-alumine sur les bio-huiles et les gaz de pyrolyse par rapport à une pyrolyse sans catalyseur, c'est-à-dire uniquement thermique.

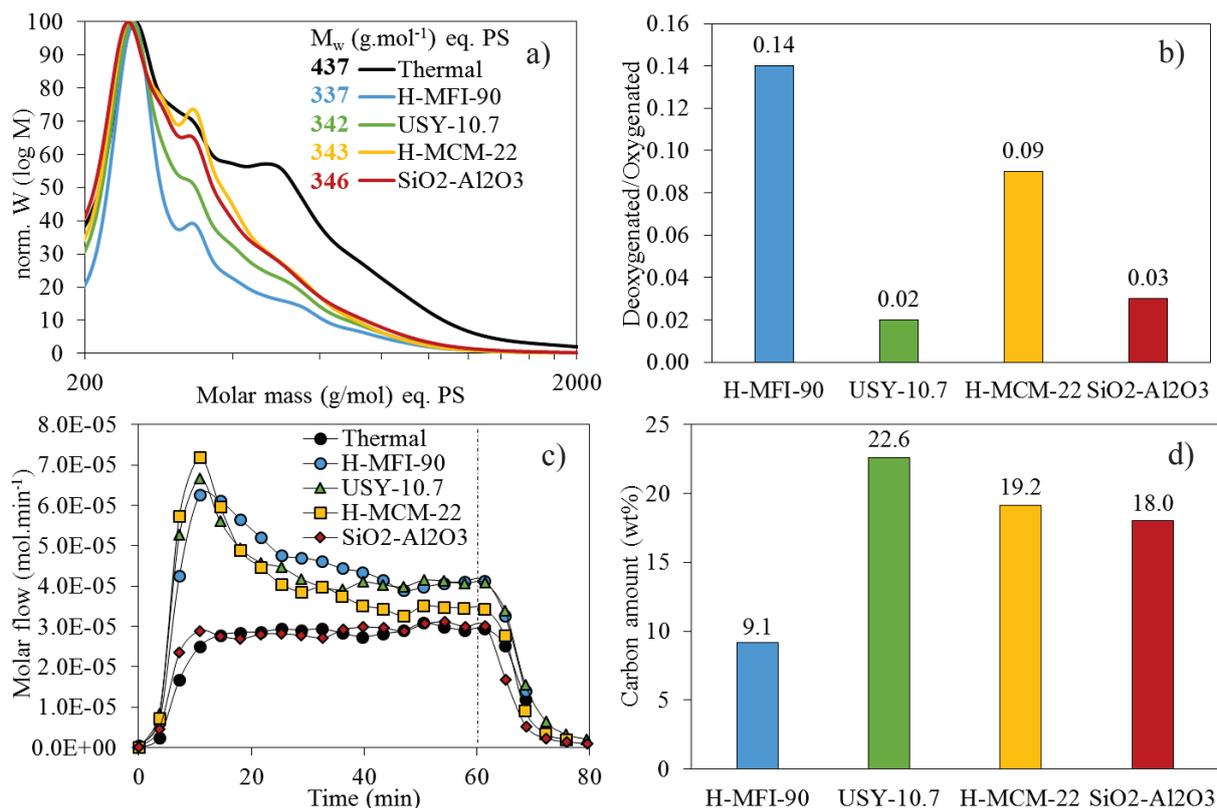


Figure V.1 : a) Analyse GPC des bio-huiles obtenues avec les différents catalyseurs
 b) Rapport des volumes entre les composés désoxygénés et oxygénés des bio-huiles observées en GC×GC-FID
 c) Evolution du flux molaire du C₂H₄ suivi au micro-GC lors de la pyrolyse
 d) Teneur en carbone des différents catalyseurs après 1h de pyrolyse

L'analyse GPC montre que l'utilisation des catalyseurs réduit la masse molaire moyenne des bio-huiles de pyrolyse par rapport à une huile obtenue par une simple pyrolyse thermique. La zéolithe H-MFI-90 est la plus efficace parmi les catalyseurs testés pour réduire la masse molaire moyenne, c'est-à-dire pour dépolymériser les macromolécules (**Figure V.1 a**).

Toujours au niveau des huiles produites, après analyse GC×GC-MS pour l'identification, l'utilisation du FID a permis de réaliser une semi-quantification en volume de la totalité des composés désoxygénés et oxygénés. Le calcul du rapport désoxygéné/oxygéné pour chaque huile produite en présence des différents catalyseurs est présenté en **Figure V.1 b**. La pyrolyse thermique ne produit aucun composé désoxygéné, ainsi le rapport associé est de 0. Les catalyseurs USY-10,7 et SiO₂-Al₂O₃ forment peu de composés désoxygénés par rapport

aux zéolithes H-MFI-90 et MCM-22. La zéolithe H-MFI-90 est le catalyseur le plus efficace pour produire des composés désoxygénés.

La **Figure V.1 c)** reporte la production d'éthylène au cours de la pyrolyse. Chaque point correspond à une analyse du micro-GC. Après l'amorçage du début de réaction, l'éthylène créé lors de la pyrolyse thermique reste stable à environ 3×10^{-5} mol.min⁻¹ avant de diminuer après l'arrêt de l'injection de bois. En présence des trois zéolithes, la production en C₂H₄ est fortement accrue en début de réaction jusqu'à 7×10^{-5} mol.min⁻¹. En revanche la silice-alumine ne modifie pas la production en éthylène. Le réseau de canaux des zéolithes semble favoriser certaines réactions formant de l'éthylène.

La quantité de carbone sur chacun des catalyseurs après 1 h de pyrolyse a été mesurée. Les résultats de la **Figure V.1 d)** montrent que la zéolithe MFI est toujours le catalyseur avec le moins de dépôts carbonés parmi ceux testés. Les zéolithes USY-10,7 et H-MCM-22 « cokent » très facilement ainsi que la silice-alumine, à des teneurs deux fois plus élevé que la H-MFI-90.

Tous ces résultats préliminaires, obtenus sur le banc de pyrolyse, ont confirmé les bonnes performances liées à l'utilisation de la zéolithe H-MFI-90 déjà mise en évidence sur les molécules modèles. De plus, ces résultats sont en accord avec la bibliographie qui montre l'intérêt des zéolithes ZSM-5 pour son utilisation en CFP (Catalytic Fast Pyrolysis)^[1-12]. Pour la suite des expériences, la zéolithe H-MFI-90, fournie par l'un des partenaires du projet CATAPULT, la société CTI, a été utilisée.

I. Effet du catalyseur H-MFI-90 dans la conversion des vapeurs de pyrolyse

Afin de comprendre la démarche expérimentale, les différents types de résultats obtenus pour les pyrolyses thermiques et les pyrolyses en présence de la zéolithe H-MFI-90 sont présentés dans cette partie en commençant par les bilans massiques. Des écarts-types ont été calculés afin de vérifier la reproductibilité ou de mettre en évidence les erreurs des appareils d'analyse.

I.1. Bilans massiques

Les bilans sont déterminés immédiatement après pesée des différentes parties du montage à partir de la calibration du doseur. L'imprécision des mesures dépend donc de l'incertitude de la balance utilisée, soit $\pm 0,01$ g ($\approx 0,05\%$) et de la calibration effectuée. Pour les gaz, l'imprécision est plus difficile à estimer car elle dépend de l'appareil, de la calibration effectuée et de l'incertitude des gaz de la bouteille utilisée (de l'ordre de 1 à 2% au total). Les bilans massiques présentés sur la **Figure V.2** sont des moyennes de trois expériences thermiques et de trois expériences catalytiques.

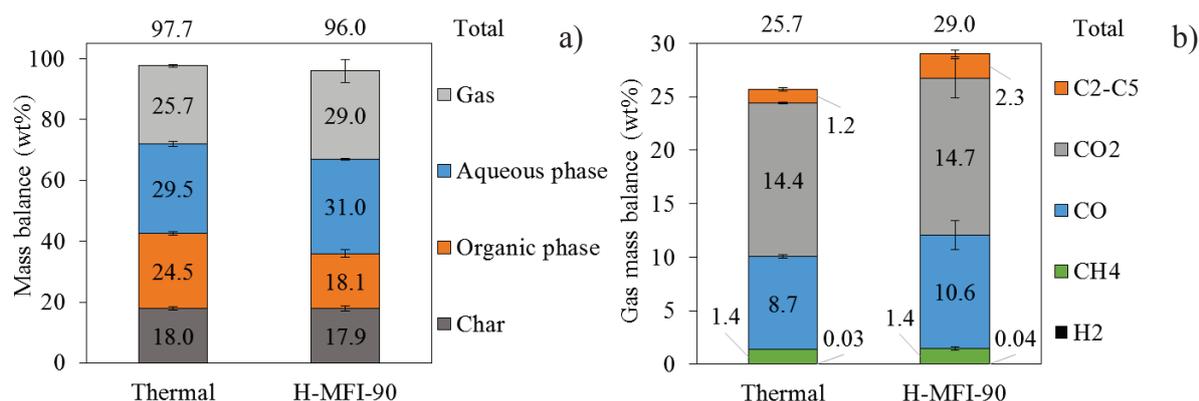


Figure V.2 : a) Moyenne des bilans massiques des pyrolyses thermiques et catalytiques
b) Moyenne de la composition de la phase gazeuse des pyrolyses thermiques et catalytiques

Le charbon produit est indépendant de la partie du catalyseur. Ainsi, sa quantité ($\approx 18\%$ massique) ne varie pas entre pyrolyse thermique et catalytique. Au contraire, la présence du catalyseur influe sur les fractions liquides et gazeuses. Les liquides de la **Figure V.2 a)** sont récupérés selon le protocole 3 du **Chapitre II**. Le bilan massique des liquides est réduit à cause de la phase organique qui passe de 24,5 à 18,1% de rendement. La phase aqueuse est à l'inverse accrue en présence de la zéolithe H-MFI-90 mais les pertes sont tout de même plus importantes. La présence du catalyseur augmente la quantité de gaz produite au cours de la pyrolyse de 25,7% à 29,0% en moyenne. La quantification des gaz produits lors de la pyrolyse catalytique possède la plus grande incertitude ($\approx 7\%$), car d'une expérience à l'autre, la quantité de gaz produit varie assez grandement, la reproductibilité n'est donc pas bonne. La reproductibilité des gaz est moins bonne sur les expériences catalytiques que thermiques.

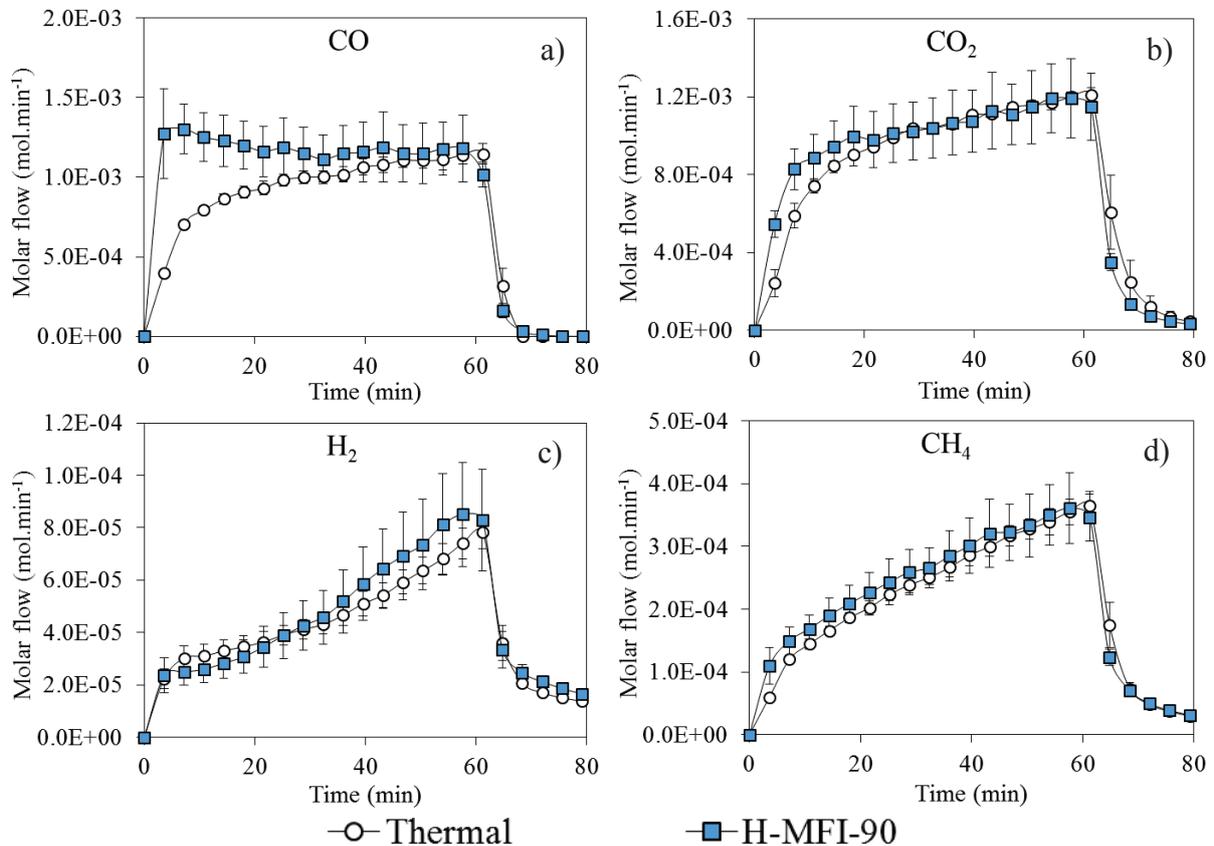
La **Figure V.2 b)** montre la composition de la phase gazeuse des pyrolyses thermiques et catalytiques. Le monoxyde et le dioxyde de carbone sont les gaz majoritaires de la pyrolyse et ils sont davantage formés en présence du catalyseur, surtout le CO. La forte incertitude sur

le total des gaz des pyrolyses catalytiques est essentiellement due à ces deux gaz. Le méthane représente un peu plus de 1% massique des gaz et sa production est légèrement favorisée avec la zéolithe H-MFI-90. Les alcanes et les alcènes du C₂ au C₅ sont également favorisés en présence du catalyseur. Enfin la production de dihydrogène est aussi favorisée passant de $0,035 \pm 0,002$ % à $0,038 \pm 0,007$ %. Au final tous les gaz sont accrus en présence du catalyseur. Il est possible de suivre l'évolution de tous ces gaz au cours du temps.

Les bilans massiques des expériences sont supérieurs à 95%. Les pyrolyses thermiques sont très reproductibles. Les pyrolyses catalytiques ont une moins bonne reproductibilité avec les plus fortes incertitudes sur la phase gazeuse à cause du CO (2,7%) et du CO₂ (3,7%) et aussi sur la phase organique (2,5%).

I.2. Evolution des gaz de pyrolyse

Les moyennes des flux molaires de trois pyrolyses thermiques sont comparées avec la moyenne des flux molaires de trois pyrolyses catalytiques sur la **Figure V.3**. L'injection du bois est réalisée entre 0 et 60 min. Les flux molaires des différents gaz des pyrolyses thermiques ont une faible incertitude sauf pour les alcanes et alcènes en C₄ et C₅. Les écart-types des gaz de la pyrolyse catalytique sont beaucoup plus importants comme cela a été vu dans les bilans massiques. Les pentanes qui sont partagés entre la phase gaz et liquide, ont une trop faible intensité pour être détecté correctement nous atteignons là les limites de l'appareillage (**Figure V.3 I**). Les butènes, butanes et pentènes ont de grandes incertitudes en termes de reproductibilité car ils sont faiblement produits lors de la pyrolyse et proches de la fraction condensable volatile.



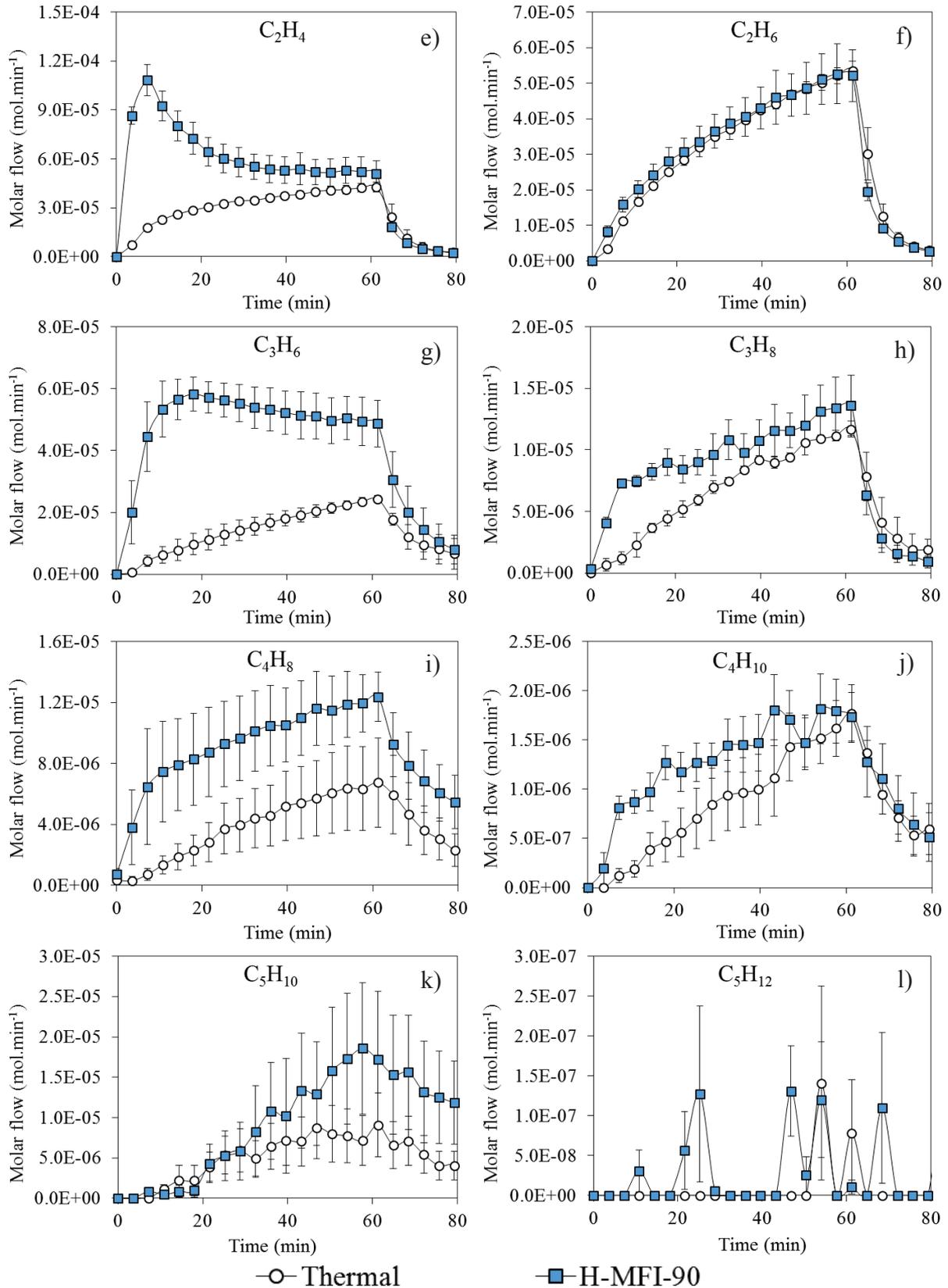


Figure V.3 : Evolution des flux molaires du a) CO, b) CO₂, c) H₂, d) CH₄, e) C₂H₄, f) C₂H₆, g) C₃H₆, h) C₃H₈, i) C₄H₈, j) C₄H₁₀, k) C₅H₁₀ et du l) C₅H₁₂ en absence ou en présence d'un catalyseur

En présence de la zéolithe H-MFI-90, certains gaz voient leurs flux molaires modifiés par rapport à la pyrolyse thermique. Selon la **Figure V.3 a) et b)**, le CO est davantage produit

en début de réaction avant de revenir au flux de la pyrolyse thermique au bout de 45 min environ autour de 1×10^{-3} mol.min⁻¹. Le CO₂ est formé en plus grande quantité en début de réaction en présence du catalyseur, mais au bout de 20 min la courbe rejoint celle de la pyrolyse thermique. Le catalyseur semble influencer sur la décarbonylation que sur la décarboxylation mais cela peut aussi s'expliquer par les réactions de WGS et steam reforming (APR) ^[13] et sera discuté plus tard dans ce chapitre.

Le profil de la courbe du dihydrogène en présence de la zéolithe est légèrement différent par rapport à la réaction thermique. Le dihydrogène est d'abord moins produit en début de réaction puis autour de 30 min dépasse le flux molaire de la pyrolyse thermique bien que les écart-types augmentent au fur et à mesure selon la **Figure V.3 c)**. Le dihydrogène semble être consommé en début de réaction ^[14], puis cette surconsommation s'arrête, sans doute à cause de la désactivation du catalyseur, et il est alors produit un peu plus que la pyrolyse thermique. Le méthane est très faiblement affecté par la présence du catalyseur **selon la Figure V.3 d)**, en début de réaction, l'on observe une petite différence mais par la suite les deux courbes sont très similaires.

L'éthane (**Figure V.3 f)**) n'est également pas affecté par la présence du catalyseur sauf légèrement en début de réaction. Au contraire le profil de l'éthylène de la **Figure V.3 e)** est très différent en présence de la zéolithe H-MFI-90. Il est fortement produit en début de réaction pour presque atteindre $1,2 \times 10^{-4}$ mol.min⁻¹ en 7 min. Puis il décroît de façon exponentielle pour retrouver la courbe de la pyrolyse thermique en fin d'injection de bois. L'éthylène indique que le catalyseur est très efficace pour en produire en début de réaction puis de moins en moins au cours du temps. Ce profil de courbe est-il le signe de la désactivation du catalyseur au cours de l'expérience ? En tout cas cette « désactivation » exponentielle peut le laisser penser.

Après les C₂, les C₃ sont les alcanes et alcènes les plus produits par la pyrolyse, puis viennent les C₄ et enfin les C₅. La **Figure V.3 g)** montre que le flux molaire du propène avec le catalyseur est jusqu'à trois fois plus élevé que sans et qu'il atteint un maximum avant de diminuer. Le propane, les butanes et les butènes se comportent dans l'ensemble de la même façon avec une production accrue en présence de la zéolithe (**Figure V.3 h), i) et j)**). L'effet du catalyseur sur les pentènes n'est visible qu'au bout d'une trentaine de minutes. Les gaz plus lourds (C₄-C₅) ont une inertie plus lente que celle des autres gaz. De plus 20 min après la fin de l'injection du bois, la quantité mesurée est non nulle. Il semble que ces gaz proviennent en partie du craquage du charbon de bois qui s'accumule dans le réacteur via des réactions plus lentes.

L'ensemble des gaz a un effet cumulatif, c'est-à-dire que le bois tombé sur le premier fritté continue de se consumer et à former des gaz. Cet effet est plus ou moins prononcé selon les gaz. Ainsi le méthane et l'éthane, par exemple, voient leurs flux molaires croître tout au long de l'injection tandis qu'il est plus amoindri sur le CO et l'éthylène.

La variation du pourcentage volumique de l'étalon (He) permet de calculer le débit au cours de la pyrolyse. Ainsi il varie entre 31,2 et 35,7 L.h⁻¹ environ. En soustrayant le débit de gaz vecteur (N₂ + He) de 31,2 L.h⁻¹, le débit des vapeurs de pyrolyse est déterminé et est donné sur la **Figure V.4 a)**. La présence de la zéolithe H-MFI-90 augmente le débit des vapeurs surtout en début de réaction. Durant le temps d'injection du bois, la moyenne du débit de la pyrolyse thermique est de 3,1 L.h⁻¹ et de 3,9 L.h⁻¹ pour la pyrolyse catalytique.

Connaissant la masse volumique du catalyseur (3,42 cm³.g⁻¹), la vitesse volumique horaire est calculée et son évolution au cours de la pyrolyse est donnée sur la **Figure V.4 b)**. Ainsi le temps de contact moyen ($\tau = 1/GHSV$) est d'environ 6 s.

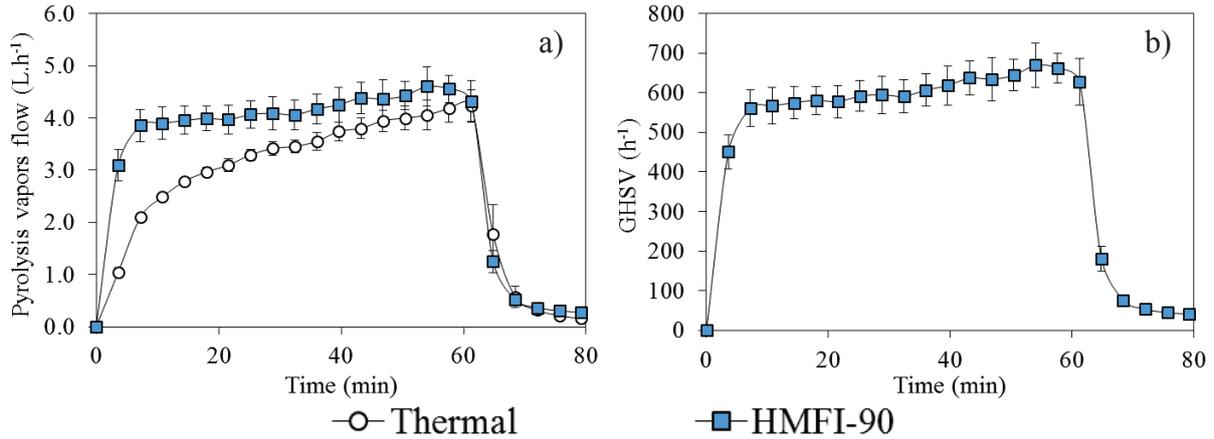


Figure V.4 : a) Débit des vapeurs de la pyrolyse thermique et catalytique
b) Vitesse volumique horaire de la pyrolyse catalytique

I.3. Bilans matières et propriétés des liquides

L'analyse CHONS des fractions liquides et solides et le micro-GC pour la phase gazeuse a permis d'établir des bilans carbones de trois pyrolyses thermiques et de trois pyrolyses en présence de la zéolithe H-MFI-90 (Figure V.5 a) et b)).

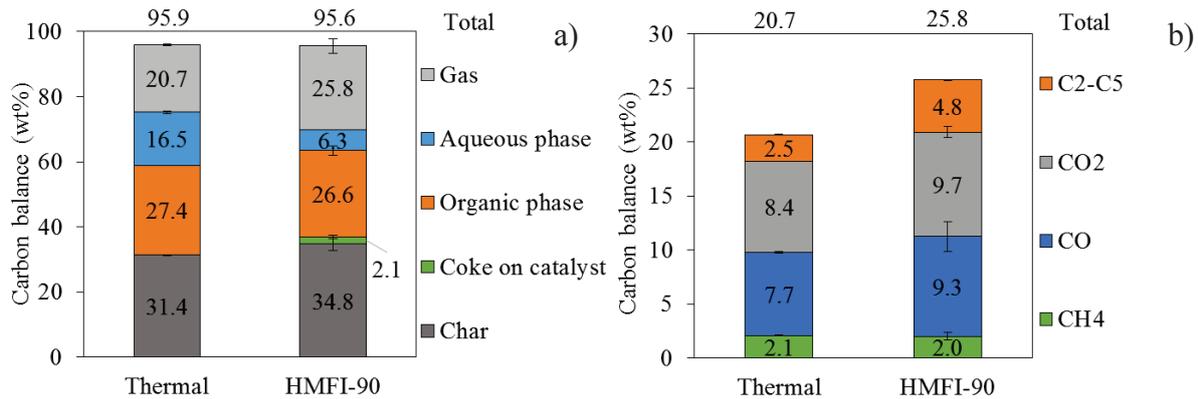


Figure V.5 : a) Moyenne des bilans carbones des pyrolyses thermiques et catalytiques
b) Moyenne des bilans carbones de la phase gazeuse des pyrolyses thermiques et catalytiques

Les charbons contiennent la plus grande part en carbone autour de 30% massique. La fraction organique contient presque autant de carbone (27,4%), puis la phase gazeuse (20,7%) et enfin la phase aqueuse (16,5%). Comme les charbons sont produits avant le lit catalytique, il n'y a quasiment pas de différence d'une pyrolyse à l'autre. Le catalyseur influence très peu sur la fraction organique qui perd un peu de carbone (-0,8%) mais cela est dû essentiellement à la perte en rendement de la phase organique (Figure V.2 a)). Au contraire, la phase aqueuse, dont le bilan massique est augmenté en présence du catalyseur, voit sa teneur en carbone réduite de 16,5 à 6,3%. La perte du carbone dans la phase aqueuse est compensée par son augmentation en phase gazeuse (+5,1%). Ce carbone provient surtout de l'augmentation des C₂-C₅ (+2,3%), du CO (+1,6%) et du CO₂ (+1,3%) selon la Figure V.5 b)). Le méthane est peu affecté par le catalyseur.

L'hydrogène est également quantifié par les analyses, il est donc possible de réaliser des bilans hydrogènes. Des bilans oxygènes ont aussi pu être réalisés à partir de l'oxygène déterminé par différence. Les résultats sont présentés sur la **Figure V.6 a) et b)**.

L'hydrogène est essentiellement présent dans l'eau produite par la pyrolyse. En dehors de l'eau, la fraction liquide contient en plus grande quantité l'élément H avec 20,4% massique dans la phase organique et 16,4% dans la phase aqueuse. Les gaz, puis les charbons, dénombrent le moins d'hydrogène avec respectivement 9,2% et 8,6%. La présence du catalyseur augmente la teneur de l'hydrogène de l'eau et donc l'eau produite. L'hydrogène de la phase organique est légèrement réduit de 20,4 à 18,4%, causé par le bilan massique de la phase organique plus faible. L'hydrogène en phase aqueuse est, quant à lui, fortement réduit, de plus de 10%. La phase gazeuse a une teneur en hydrogène massique plus élevée grâce à l'augmentation des C₁-C₅. La teneur en hydrogène des charbons n'est pas affectée par la catalyse.

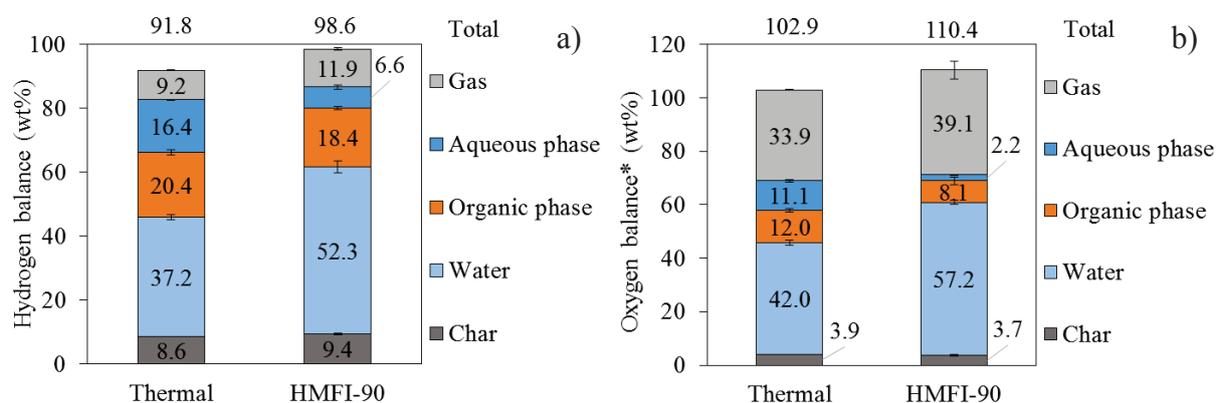


Figure V.6 : a) Moyenne des bilans hydrogènes des pyrolyses thermiques et catalytiques
b) Moyenne des bilans oxygènes des pyrolyses thermiques et catalytiques

L'oxygène étant déterminé par différence, les bilans sont supérieurs à 100%. Comme l'hydrogène, l'oxygène des bio-huiles se trouvent principalement dans l'eau produite, puis dans les gaz sous forme de CO et CO₂. La phase organique sèche ne compte au final que 12% du bilan oxygène massique, et 11,1% pour la phase aqueuse. Les charbons ne possèdent presque pas d'oxygène (≈4%). La présence de la zéolithe H-MFI-90 affecte surtout l'oxygène de la phase gazeuse et de la phase aqueuse. Le premier augmente fortement à cause de la production accrue en CO et CO₂, et le deuxième a diminué grandement de 11,1 à 1,8%. L'O du à l'eau est augmenté corroborant l'augmentation de la production d'eau en présence du catalyseur.

Les propriétés (composition élémentaire et teneur en eau) des liquides des trois pyrolyses thermiques et des trois pyrolyses catalytiques sont moyennés dans le **Tableau V.1**.

	Phase	C dry (wt%)	H dry (wt%)	O* dry (wt%)	H ₂ O (wt%)
Thermal	Organic	65.5 ± 1.7	6.6 ± 0.2	27.6 ± 1.5	22.7 ± 0.1
	Aqueous	56.0 ± 0.4	7.6 ± 0.1	36.2 ± 0.6	53.0 ± 0.2
	Total	61.6 ± 1.2	7.0 ± 0.2	31.4 ± 1.1	38.9 ± 0.2
H-MFI-90	Organic	66.9 ± 0.6	6.8 ± 0.1	26.2 ± 0.6	12.5 ± 0.1
	Aqueous	69.2 ± 0.9	9.1 ± 0.7	21.4 ± 2.4	86.3 ± 0.2
	Total	67.5 ± 0.2	7.2 ± 0.3	24.0 ± 0.8	57.5 ± 0.1

Tableau V.1 : Propriétés des différentes phases des bio-huiles de pyrolyse obtenues en absence et en présence de la zéolithe H-MFI-90

La phase totale correspond à la réunification de la phase aqueuse et de la phase organique. Le catalyseur a permis d'obtenir des phases organiques légèrement de meilleures qualités (+1,4% de C et -1,4% d'O). La phase aqueuse est très affectée par la zéolithe MFI avec une teneur de +13,2% en C et -14,8% en O. Ainsi, au global, la teneur en carbone dans les liquides secs a augmenté et celle en oxygène a diminué, l'hydrogène restant stable.

Il est intéressant de comparer la totalité de l'huile thermique, correspondant à une vraie bio-huile thermique sans séparation de phase, et la phase organique de la pyrolyse catalytique, correspondant à la bio-huile dont la valorisation est souhaitée. Ainsi la teneur en carbone est accrue de 61,6 à 66,9%, celle en hydrogène reste stable (de 7,0 à 6,8%), et celle en oxygène est réduite de 31,4 à 26,2% massique.

La quantité d'eau produite a été diminuée de 10% environ dans la phase organique. Au contraire la teneur en eau dans la phase aqueuse a drastiquement augmenté (+33,3%). Au total, l'eau a été produite en plus grande quantité (presque + 20%) en présence de la zéolithe H-MFI-90.

Les rapports O/C et H/C des fractions en base sèche sont représentés sur un diagramme de Van Krevelen et comparés avec la biomasse de départ (*Figure V.7*).

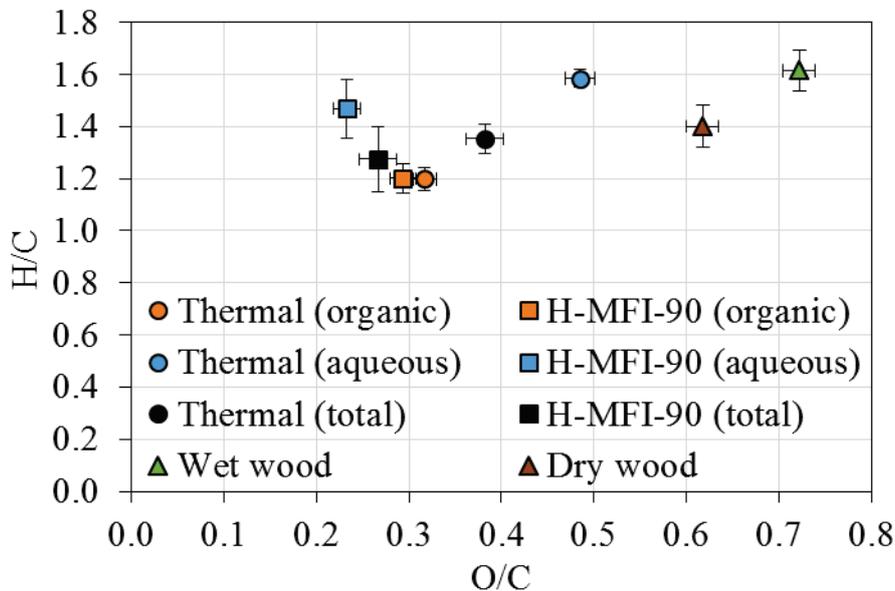


Figure V.7 : Diagramme de Van Krevelen

Les phases organiques, en orange, sont très proches sur le diagramme, le ratio O/C diminuant légèrement en présence de la zéolithe. La différence est très prononcée entre les deux phases aqueuses, en bleu. La présence du catalyseur diminue fortement le ratio O/C de plus de moitié (de 0,49 à 0,23), ainsi qu'un peu le ratio H/C (de 1,58 à 1,47). La totalité des liquides, en noir, perd en ratio O/C et H/C en présence du catalyseur.

Finalement, en comparant la totalité de la bio-huile thermique avec la phase organique obtenue avec H-MFI-90, le ratio O/C passe de 0,38 à 0,29 et le ratio H/C de 1,35 à 1,20. La diminution du rapport O/C montre que la bio-huile a été désoxygénée. La diminution du rapport H/C n'est pas due à une « perte » en hydrogène dans l'huile mais davantage à un « gain » en carbone. Cette baisse du rapport H/C n'est pas souhaité mais il est difficile d'imaginer l'augmenter sans ajouter de l'H₂ au cours de la pyrolyse (*Annexe J*).

Le catalyseur a un impact très limité sur les produits solubles en phase organique alors qu'au contraire les composés solubles dans la phase aqueuse sont très affectés par le catalyseur qui désoxygène préférentiellement ces produits, notamment sous forme d'eau.

I.4. Analyses des bio-huiles

La récupération des huiles est effectuée selon un des protocoles établis dans le **Chapitre II**. Le protocole 1, avec l'extraction au dichlorométhane, ne permettant pas de quantifier que relativement les produits des huiles en GC×GC, ne sera pas évoqué dans cette partie (**Annexe J**).

Les huiles recueillies sont centrifugées (protocole 2 et 3) afin de séparer la phase aqueuse de la phase organique comme sur la **Figure V.8 a) et b)**. La phase aqueuse de la bio-huile thermique est séparable car la phase organique récupérée au fond du ballon est une phase légère. En effet, la phase organique plus lourde et visqueuse est restée coller aux parois de la verrerie. Cette phase est récupérée, puis soit analysée séparément (protocole 2), soit mélangée à la phase organique légère (protocole 3). Le protocole 3 est le meilleur des protocoles pour quantifier les produits des bio-huiles et a ainsi été utilisé pour les analyses GC×GC et RMN présentées dans cette partie.

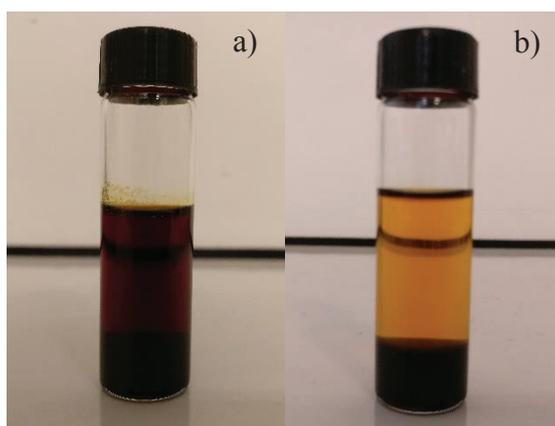


Figure V.8 : Images d'une bio-huile a) thermique et b) catalytique (H-MFI-90) après centrifugation

La phase aqueuse est bien plus claire lorsque la zéolithe H-MFI-90 a été utilisée. Le catalyseur permet une franche séparation entre les deux phases, séparation due à la centrifugation pour l'huile thermique.

I.4.1. La phase aqueuse

La **Figure V.9** montre la différence entre les analyses GPC de la phase aqueuse thermique et de la phase aqueuse catalytique.

L'essentiel des phases aqueuses est compris entre 162 (premier point de calibration) et 1400 g.mol⁻¹. Le même profil est observé pour les deux analyses avec des convexités aux mêmes masses molaires (≈ 320 et 430 g.mol⁻¹) mais de façon moins prononcée en présence du catalyseur. La zéolithe H-MFI-90 permet un décalage de la courbe vers des masses molaires plus basses que celle de la phase aqueuse obtenue par simple pyrolyse thermique. La masse molaire moyenne est ainsi réduite.

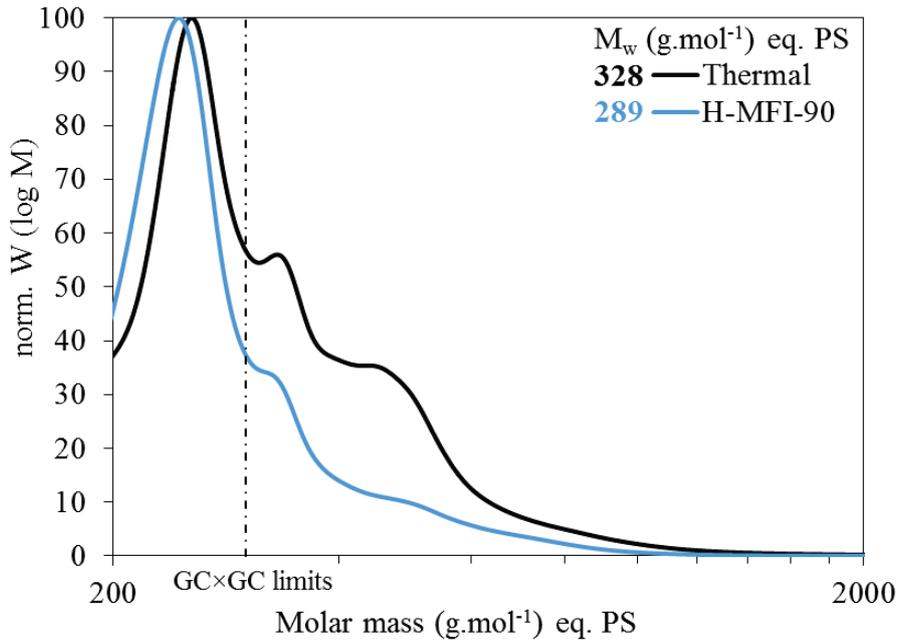


Figure V.9 : Analyse GPC des phases aqueuses thermiques et catalytiques

Les chromatogrammes GC×GC des phases aqueuses sont donnés sur la Figure V.10.

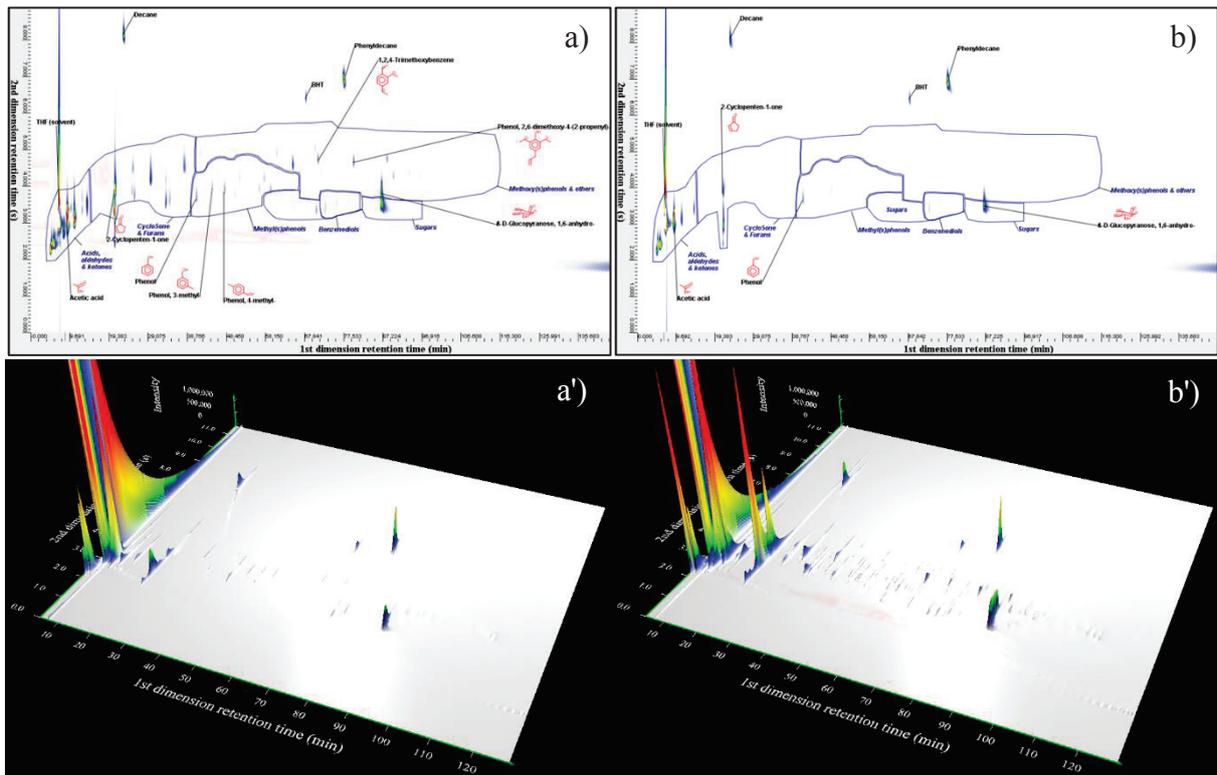


Figure V.10 : Chromatogrammes bidimensionnelles des phases aqueuses a) thermique et b) catalytique et vues en trois dimensions (')

Les deux étalons, décane et phényldécane, sont présents pour la quantification. Le BHT, stabilisant du solvant utilisé, est identifié. Les principaux composés présents sont les acides,

aldéhydes et cétones et les sucres. La phase aqueuse thermique compte plusieurs composés oxygénés cycliques à 5 atomes (Cyclo5one & Furans), dérivés de cyclopenténones et de furanes essentiellement, ainsi que quelques méthylphénols et méthoxyphénols. Ce n'est pas le cas de la phase aqueuse catalytique qui contient moins de composés (pics moins nombreux et moins intenses). A part des acides, des aldéhydes, des cétones et des sucres seuls le cyclopentène et le phénol sont présents. La limite de la quantification de la phase aqueuse en GC×GC est donnée sur la **Figure V.9** (environ 300 g.mol⁻¹).

La phase aqueuse contient essentiellement de l'eau qui a été quantifiée par analyse Karl-Fisher. Cette analyse vient compléter l'analyse GC×GC pour laquelle l'eau n'est pas identifiable et quantifiable. En sommant la totalité des produits quantifiés par GC×GC-FID, il est possible de connaître la part des composés inconnus dont la masse molaire dépasse celle de la limite de la GC×GC. On obtient alors la **Figure V.11** : les écart-types correspondent aux erreurs des analyses.

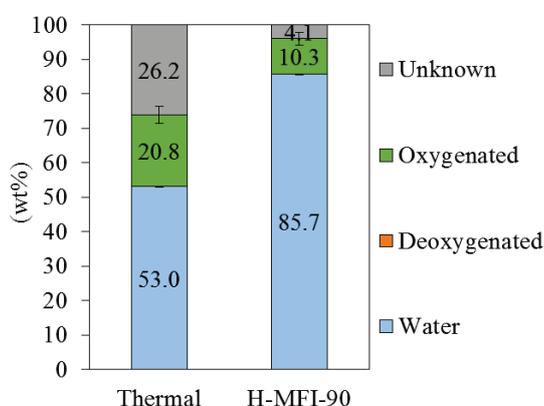


Figure V.11 : Composition de la phase aqueuse en absence et en présence de la zéolithe H-MFI-90

La phase aqueuse thermique contient 53% d'eau et sur la part restante, 21% est réellement quantifiable en GC×GC. Avec le catalyseur, la présence de l'eau dans la phase aqueuse est accru jusqu'à 85% environ. Sur les 15% restant, environ 10% sont quantifiés par la GC. Au final très peu de composés restent inconnus en présence du catalyseur dans la phase aqueuse. L'analyse GPC montre clairement que la masse molaire moyenne est réduite avec le catalyseur. On confirme ici que les macromolécules présentes ont été diminuées, c'est-à-dire converties, aboutissant à une quantification plus importante des composés en GC2D.

Dans toutes les phases aqueuses, aucune trace de produit désoxygéné n'a été détectée, ce qui n'est guère étonnant car les produits solubles dans l'eau sont généralement oxygénés.

La quantification des familles chimiques et des principaux composés dans les phases aqueuses est réalisée par GC×GC et présentée sur la **Figure V.12 a) et b)**. Cette quantification a été réalisée en masse sèche, en retirant donc la masse de l'eau. Les erreurs présentées correspondent à l'écart entre la quantification calculée selon le premier étalon (décane) et le second (phényldécane). Les molécules présentées ont été choisies parmi les pics les plus intenses mais aussi afin d'être représentatifs des familles chimiques identifiées. Ces composés et familles sont classés selon le temps de rétention de la première colonne.

Les composés principaux de la phase aqueuse sont l'acide acétique et le levoglucosan. Ainsi les familles chimiques des acides, aldéhydes et cétones et des sucres sont les plus importantes. La fraction massique de la famille des cycles à 5 oxygénés est également présente

à 72 mg/g. Les méthylphénols, méthoxyphénols et benzènediols sont très peu nombreux et représentent quelques milligrammes par grammes.

En présence du catalyseur, les familles « acides » et « sucres » voient leur fraction massique augmenter, seuls les cyclopenténones et les furanes ont diminué. Les autres familles sont en trop faible teneur pour pouvoir observer une différence. Cette augmentation des familles principales s'explique par la quantification plus importante qui est réalisée. En effet, plus des deux tiers des composés de la phase aqueuse de la pyrolyse catalytique sont quantifiés alors que moins de la moitié le sont pour la phase aqueuse de la pyrolyse thermique (**Figure V.11**). La teneur plus importante en eau induit une concentration en composés plus faible comme l'image GC×GC le montre (**Figure V.10 b**). Mais lorsque cette eau est déduite, les fractions massiques des familles sont accrues.

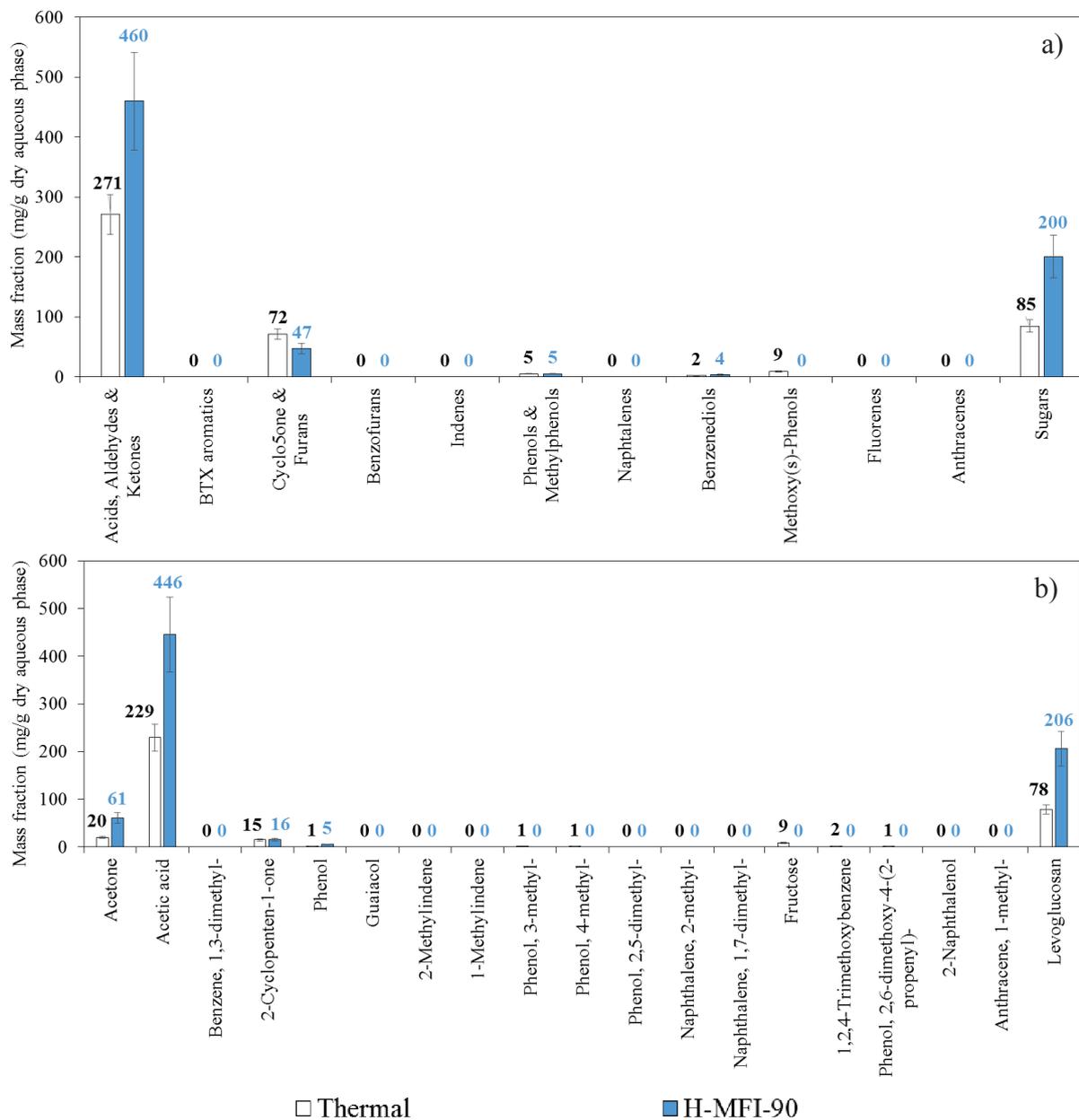


Figure V.12 : Fractions massiques a) des familles chimiques et b) des composés présents dans les phases aqueuses thermiques et catalytiques

Avec le catalyseur, la famille des acides, aldéhydes et cétones est principalement composé de l'acide acétique à 446 mg/g (**Figure V.12 b**). Cependant la somme de l'acide acétique et de l'acétone vaut environ 500 mg/g environ, or en regroupant la famille des acides, aldéhydes et cétones on obtient seulement 460 mg/g. Cette différence provient des coefficients de réponse différents utilisés pour chacun des composés et des familles, car celui des familles est une moyenne (**Chapitre II**).

L'utilisation de la zéolithe H-MFI-90 augmente la proportion de l'eau dans la phase aqueuse, réduit la masse molaire moyenne des composés les plus lourds et par conséquent permet la quantification d'un plus grand nombre de composés.

I.4.2. La phase organique

L'analyse GPC des phases organiques obtenues par pyrolyse thermique et catalytique est donnée sur la **Figure V.13**.

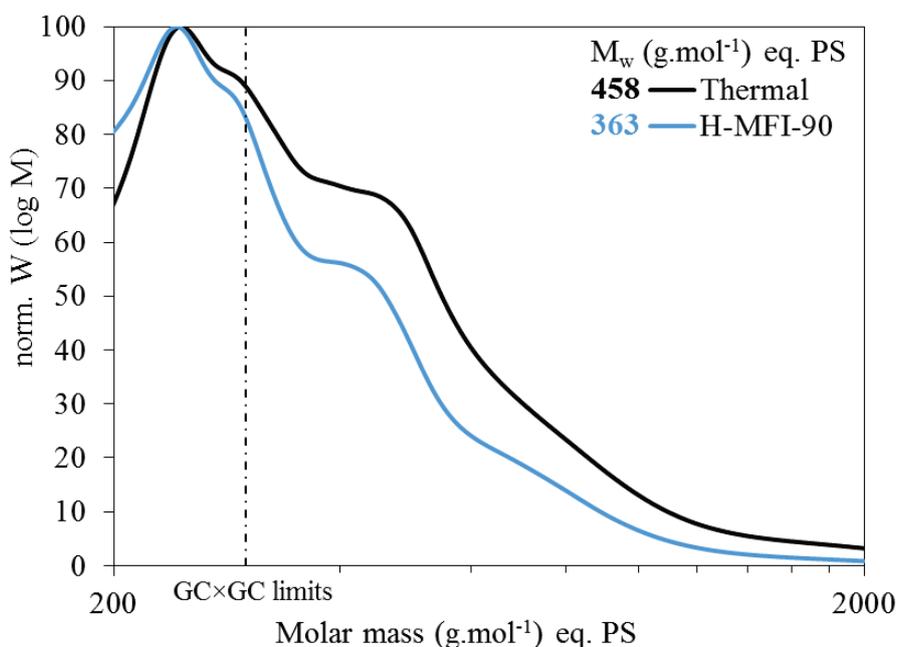


Figure V.13 : Analyse GPC des phases organiques thermiques et catalytiques

L'essentiel des phases organiques est compris entre 162 (premier point de calibration) et un peu plus de 2000 g.mol⁻¹. Les deux courbes possèdent les mêmes maximums mais avec un décalage vers les plus basses masses molaires pour la phase organique obtenue en présence de la zéolithe par rapport à celle obtenue thermiquement. Ainsi une masse molaire moyenne plus faible est obtenue quand le catalyseur est présent (363 contre 458 g.mol⁻¹). Une partie des macromolécules présentes dans la phase organique semblent avoir été dépolymérisées.

La phase organique des deux bio-huiles a été analysée en GCxGC et les chromatogrammes obtenus sont présentés sur la **Figure V.14**. La phase organique thermique regroupe les familles acides, aldéhydes et cétones, les cycles à 5 oxygénés, les méthylphénols, les méthoxyphénols, les benzenediols et les sucres. En présence de la zéolithe H-MFI-90, les

pics sont plus intenses et plus abondants. Des composés désoxygénés sont également apparus et regroupés dans les familles BTX, indènes, naphthalènes, fluorènes et anthracènes.

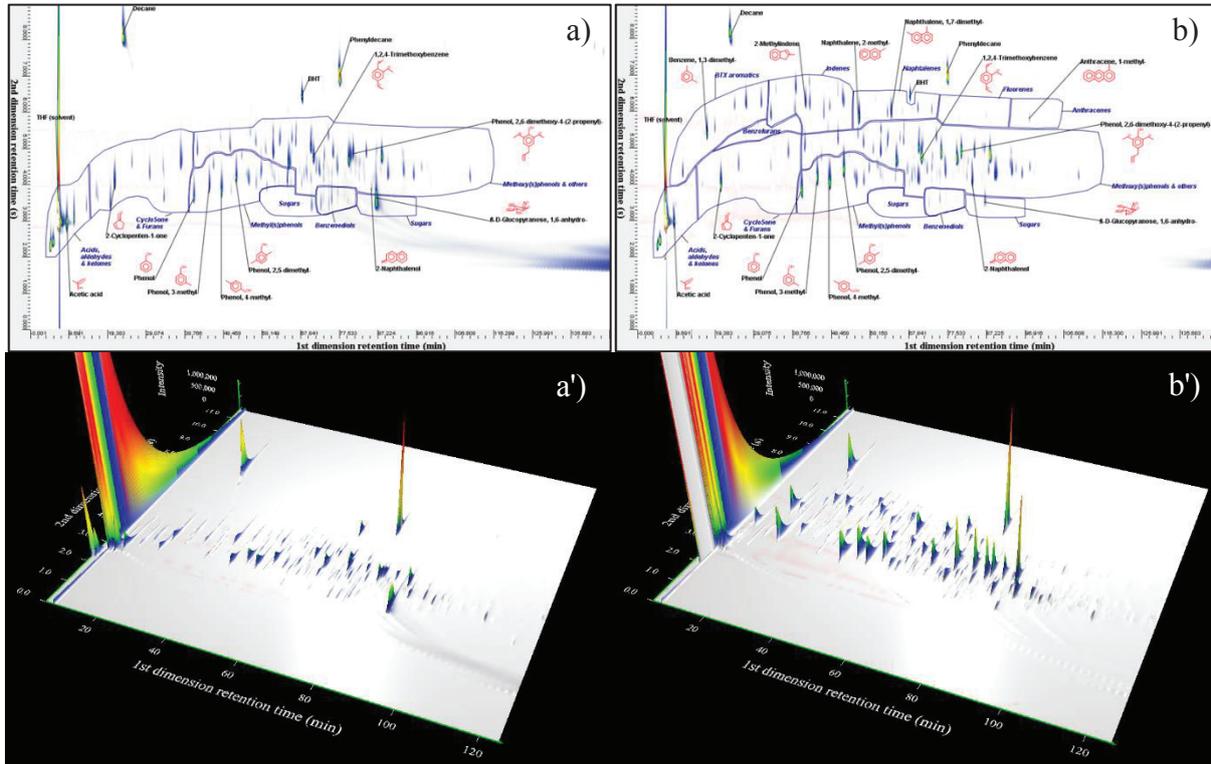


Figure V.14 : Chromatogrammes bidimensionnelles des phases organiques a) thermique et b) catalytique et vues en trois dimensions (‘)

Comme pour la phase aqueuse, la quantité d’eau présente dans la phase organique a été quantifiée. Bien évidemment la teneur en eau dans la phase organique va dépendre de la minutie avec laquelle la phase aqueuse est séparée de la phase organique. Puis la totalité des produits quantifiés par GC×GC a été sommée permettant de connaître la part des composés inconnus non vaporisables dans l’injecteur, estimé sur la Figure V.13 en analyse GPC. Les résultats donnent la Figure V.15 avec comme écart-types, les erreurs de l’analyse.

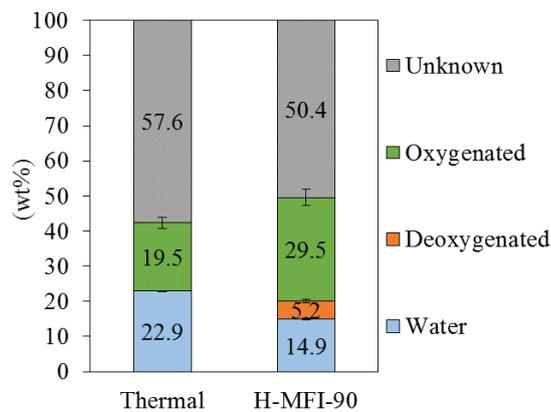


Figure V.15 : Composition de la phase organique en absence et en présence de la zéolithe H-MFI-90

La teneur en eau dans la phase organique thermique est de l'ordre de 20 à 25% massique. Les composés quantifiés représentent environ 20% et le reste correspond à des inconnus dont la masse molaire dépasse la limite de la GC×GC. En présence de la zéolithe MFI, la teneur en eau est réduite dans la phase organique (10 à 15%) et davantage de composés ont été identifiés, environ 5% de composés désoxygénés et 30% de composés oxygénés. Les composés non caractérisés en GC2D (inconnus) ne représentent plus que 50% de la bio-huile grâce à la dépolymérisation plus poussée de certaines macromolécules.

La quantification des familles chimiques et des principaux composés des phases organiques est réalisée sur la **Figure V.16 a) et b)**. Cette quantification a été ramenée à la masse sèche. Comme pour la phase aqueuse, les erreurs présentées correspondent à l'écart entre la quantification calculée selon le décane et le phényldécane.

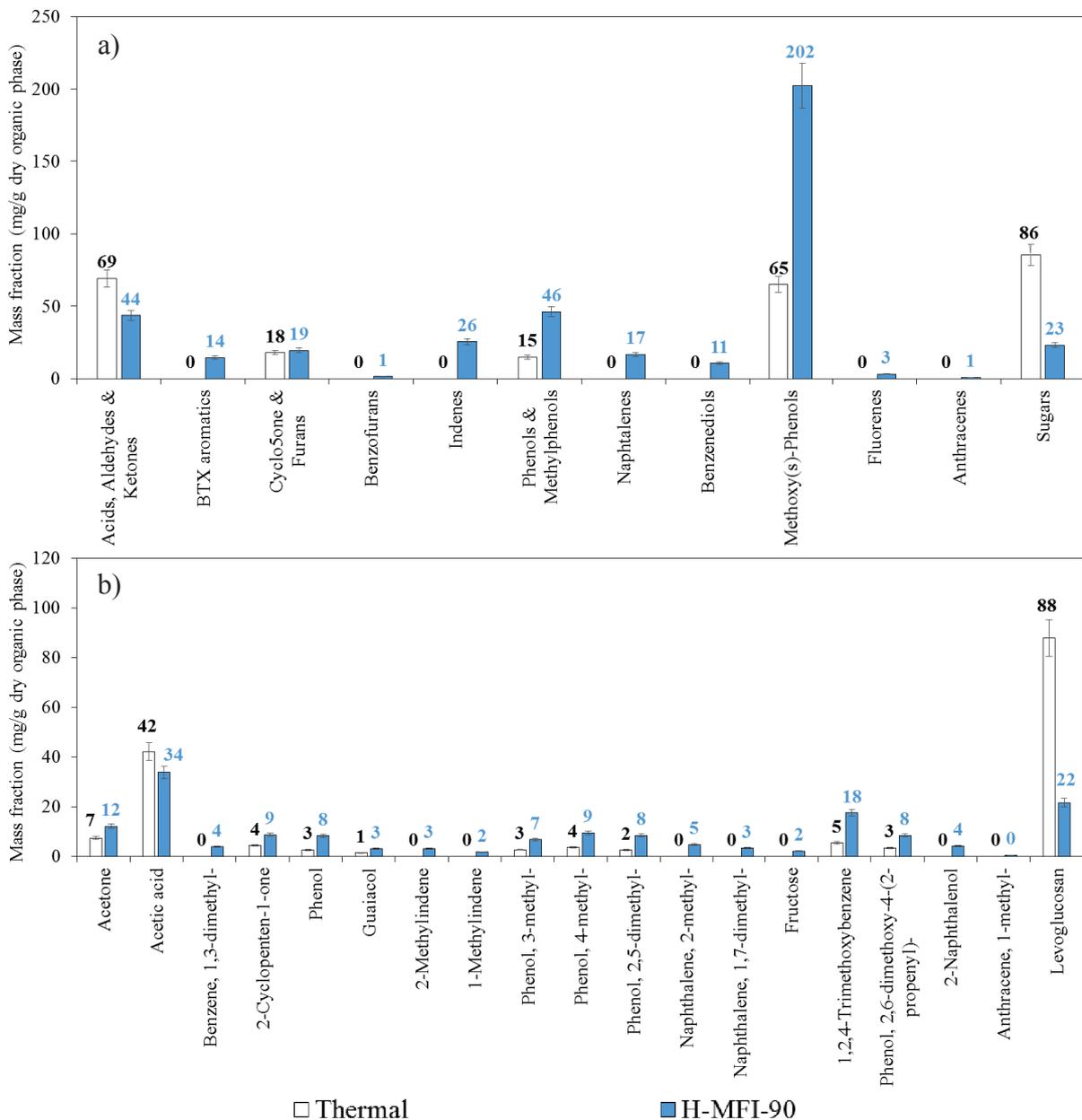


Figure V.16 : Fractions massiques a) des familles chimiques et b) des composés présents dans les phases organiques thermiques et catalytiques

Les principaux composés de la phase organique obtenue thermiquement sont le levoglucosan et l'acide acétique à 88 et 42 mg/g de phase organique sèche respectivement (**Figure V.16 a**). Plusieurs composés phénoliques sont également présents tels que le guaiacol, les crésols, le diméthylphénol, le triméthoxybenzène, le diméthoxyphénol ou encore le naphthalénol, ainsi que des composés cycliques à 5 atomes (cyclopenténones, furanes) ou des cétones (acétone). Thermiquement, aucun composé désoxygéné n'a été observé. Ces composés sont regroupés selon leur famille chimique sur la **Figure V.16 b**). Les sucres sont les plus concentrés avec la famille des acides, aldéhydes et cétones (69 mg/g) mais aussi des méthoxyphénols (65 mg/g).

En présence de la zéolithe H-MFI-90, le levoglucosan est fortement réduit jusqu'à 22 mg/g de phase organique sèche. L'acide acétique est le seul autre produit dont la fraction massique diminue parmi les composés présentés à 34 mg/g. Tous les autres composés voient leur fraction massique augmenter à l'image du triméthoxybenzène qui passe de 5 à 18 mg/g. Cette tendance est également observée pour les familles chimiques. Les sucres et acides, aldéhydes et cétones diminuent alors que les méthylphénols et méthoxyphénols sont multipliés par 3. La fraction massique de la famille des cycles à 5 reste sensiblement identique en présence du catalyseur, même si des différences apparaissent au niveau des chromatogrammes GC×GC (**Figure V.14**). Le nombre de composés est réduit avec la zéolithe MFI mais la concentration de la famille reste identique. Enfin les composés désoxygénés apparaissent essentiellement sous la forme d'indènes (26 mg/g), de naphthalènes (17 mg/g) et de BTX (14 mg/g). Ainsi les composés tels que le méthyl-naphtalène, à 5 mg/g, ou le xylène, à 4 mg/g de phase organique sèche, apparaissent principalement. Les familles des fluorènes et des anthracènes sont minoritaires.

Les phases organiques ont été analysées par RMN ^{13}C et les résultats sont présentés sur la **Figure V.17**. Cette analyse a été réalisée sur une seule bio-huile thermique et une seule bio-huile catalytique, il n'y a donc pas d'incertitude de reproductibilité. Contrairement à la GC×GC, la totalité de l'huile est quantifiée en théorie. La pyrolyse thermique donne une phase organique composée de 36% massique de carbones aliphatiques, de 54% de carbones aromatiques, de 4% de CH_3 méthoxyliques, de 4% d'acides carboxyliques et de 3% de carbonyles.

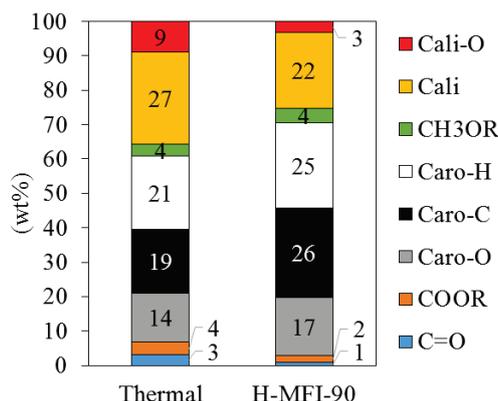


Figure V.17 : Quantification relative des liaisons chimiques par RMN ^{13}C des phases organiques thermiques et catalytiques

En présence du catalyseur les carbones aromatiques augmentent (45% massiques), tout comme les acides carboxyliques (8%) et les carbonyles (12%). Les carbones aliphatiques sont fortement réduits (33%), soit une perte de 9%. Les méthoxys sont toujours quantifiés à 3%. La zéolithe a essentiellement réduit la part des carbones aliphatiques au profit des aromatiques ce

qui suggère soit la conversion de molécules aliphatiques en produits gazeux, soit la transformation de composés carbohydrates en composés furaniques puis en aromatiques comme proposé par Carlon [15] et Jae [16]. Ce qui est difficilement compréhensible est la teneur en liaison méthoxy qui n'augmente pas alors qu'en GC×GC la quantification de cette famille chimique augmente. La même proportion de groupements methoxy observée globalement en RMN entre la thermique et la réaction catalysée peut provenir du fait que la déméthoxylation est négligeable. Dans le cas de la réaction catalytique, comme observé par la caractérisation de la fraction légère organique, des méthoxyphénols sont formés en plus grande quantité par dépolymérisation

La phase organique, ou bio-huile, est la fraction d'intérêt à valoriser. La zéolithe H-MFI-90 réduit la masse molaire moyenne en favorisant la dépolymérisation des macromolécules, de lignine notamment. Des composés phénoliques, issus majoritairement de la composition de cette lignine, sont davantage quantifiables dans cette phase organique, ainsi le nombre de composés inconnus est réduit. Toutefois les phénols peuvent provenir de la transformation de dérivés de l'hémicellulose et indiquent également une conversion plus poussée en présence de catalyseur. Des composés désoxygénés apparaissent tandis que les sucres et acides, aldéhydes et cétones diminuent. Le catalyseur a également converti des carbones aliphatiques en carbones aromatiques.

Des tests de fractionnement des bio-huiles ont également été réalisés (**Annexe H**).

I.4.3. La totalité des liquides

La somme des composés en phase aqueuse et en phase organique donne la quantité totale de produits chimiques valorisables dans la fraction liquide. Leurs compositions, en absence et en présence du catalyseur, sont données sur la **Figure V.18**.

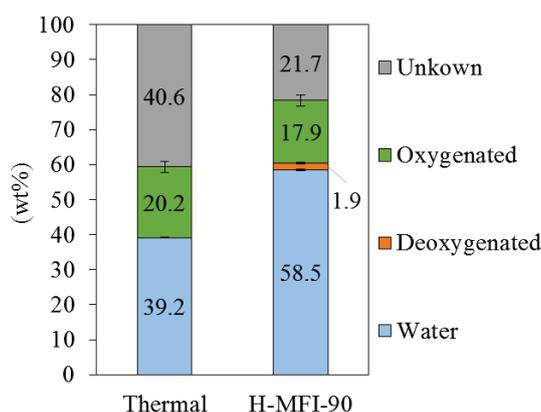


Figure V.18 : Composition de la totalité des liquides (phase aqueuse & phase organique) en absence et en présence de la zéolithe H-MFI-90

Après une pyrolyse thermique dans notre banc de pyrolyse catalytique et dans nos conditions opératoires, les liquides sont composés à près de 40% massique d'eau et seulement 20% de produits sont quantifiables. Dans cette eau, mesurée par Karl-Fisher, est comprise celle provenant de l'humidité du bois (**Chapitre II**). Avec le catalyseur H-MFI-90, la teneur en eau dans les liquides monte à près de 60%, la part de la quantification des composés oxygénés et désoxygénés est d'un peu plus de 20%. Au final, les produits inconnus sont réduits de moitié.

La GC×GC n'analysant pas l'eau, les produits quantifiés issus de la pyrolyse thermique représentent 30% alors que les produits issus de la pyrolyse catalytique représentent 50%. Ainsi davantage de composés sont dosés en masse sèche comme le montre la **Figure V.19 a)** et **b)**.

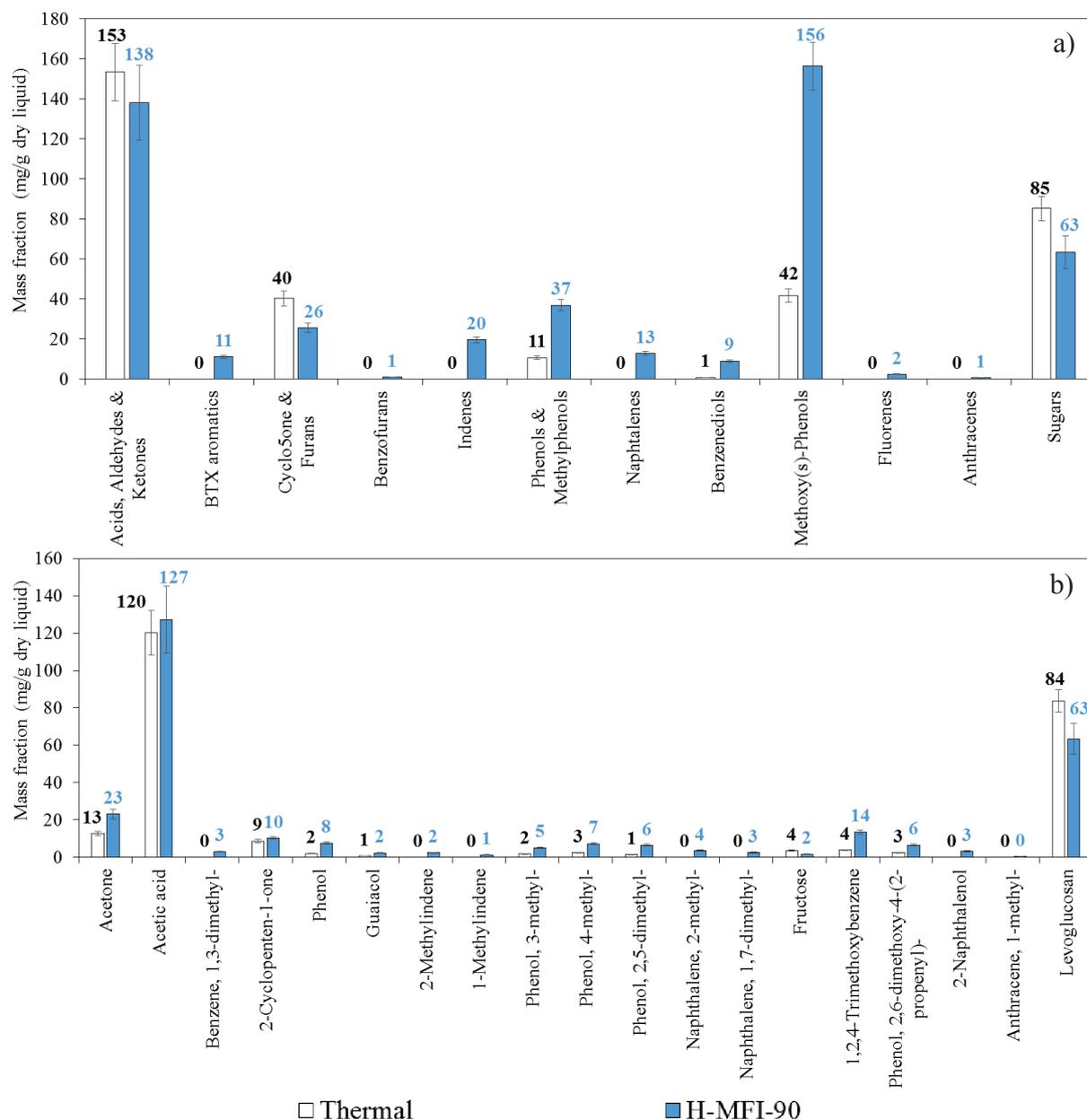
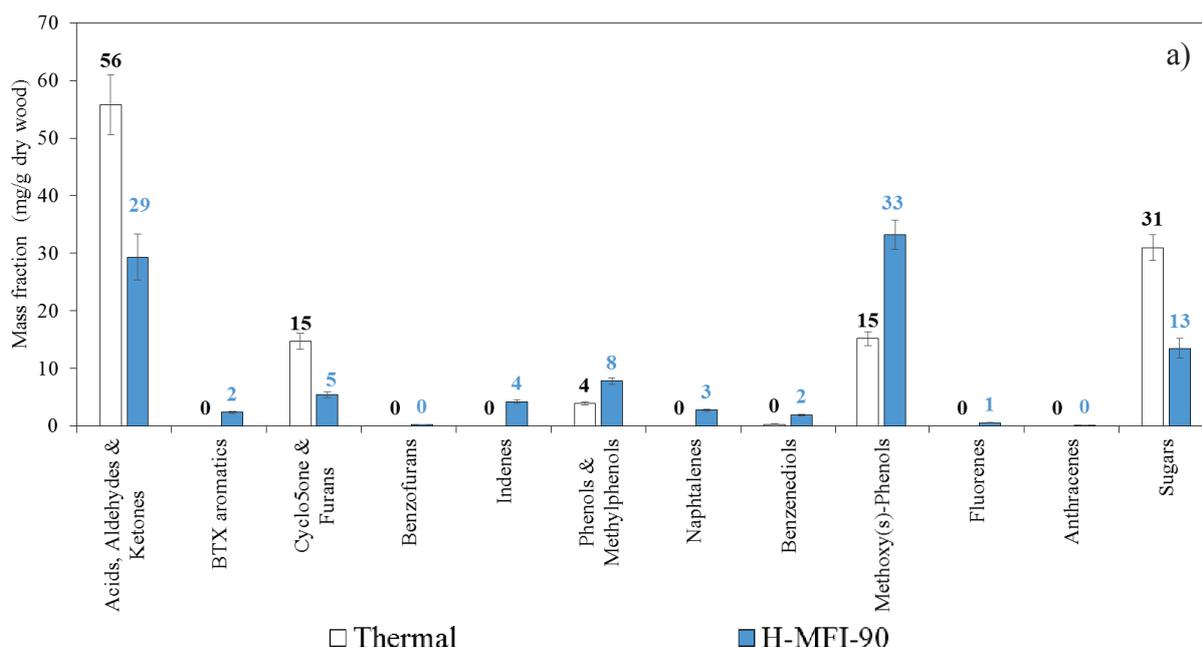


Figure V.19 : Fractions massiques a) des familles chimiques et b) des composés présents dans la totalité des liquides obtenues par pyrolyse thermique et catalytique

Les résultats GPC des phases aqueuses et organiques en présence du catalyseur confirment la réduction des masses molaires moyennes qui permet d'avoir davantage de composés vaporisables et donc une meilleure quantification des composés dans les liquides. Les fractions massiques de toutes les familles chimiques sont en augmentation, excepté la famille des cyclopenténones et des furanes qui est réduit de moitié, et aussi celle des sucres qui diminue de 22 mg/g environ. La présence de la zéolithe MFI augmente la production d'acide acétique jusqu'à 127 mg/g de liquide sec. Les fractions massiques en acétone et en cyclopenténone augmentent comme celles des autres produits. Seul le levoglucosan diminue jusqu'à 63 mg/g.

L'augmentation de la fraction massique de l'acide acétique dans les liquides secs pose question puisqu'il s'agit d'un produit dont la diminution est souhaitée dans la bio-huile afin d'améliorer sa stabilité. Cependant la quantification de chacune des phases montre que sa concentration augmente dans la phase aqueuse et diminue dans la phase organique, fraction que l'on souhaite valoriser. L'analyse RMN ^{13}C de la phase organique montre que les acides carboxyliques sont réduits avec le catalyseur H-MFI-90. Ces groupements chimiques sont localisés, à la fois sur des molécules simples et légères (acide acétique), solubles dans la phase aqueuse, et sur des macromolécules, qui ont plus d'affinité avec la phase organique. Ainsi avec le catalyseur, les macromolécules se dépolymérise en formant des petits acides carboxyliques (acide acétique) que l'on retrouve en plus grande quantité dans la phase aqueuse. Mais aussi en formant des macromolécules plus petites dépourvues de liaison acide carboxylique participant à la réduction de ces liaisons dans la phase organique et augmentant dans le même temps la part des carbones aromatiques.

Les fractions massiques, des différents composés et familles chimiques, sont ensuite ramenées à la masse de bois en base sèche et apparaissent sur la **Figure V.20 a)** et **b)**. L'eau contenue dans le bois ($\approx 7,5\%$ mesuré par ATG) n'est donc pas comprise dans le bilan, par contre l'eau produite lors des pyrolyses thermiques et catalytiques est bien prise en compte. Comme la pyrolyse catalytique produit plus d'eau que la pyrolyse thermique, les fractions massiques sont différentes. Ainsi, en présence du catalyseur, l'acide acétique produit par gramme de bois sec est réduit par rapport à la pyrolyse sans catalyseur de 44 à 27 mg/g. Le levoglucosan est aussi réduit de 30 à 13 mg/g. L'évolution des autres composés, de fractions massiques plus faibles, est plus contrastée : l'acétone, le phénol ou le triméthoxybenzène par exemple augmente alors que la cyclopentènone diminue. Les familles chimiques de la **Figure V.20 b)** montrent une diminution des acides, aldéhydes et cétones, des cycles à 5 oxygénés et de sucres de 27, 11 et 18 mg/g de bois sec respectivement. Au contraire les méthylphénols, les benzènediols et les méthoxyphénols augmentent chacun de 4, 2 et 18 mg/g. La somme des composés désoxygénés représente environ 11 mg/g de bois sec en incluant la famille des benzofuranes.



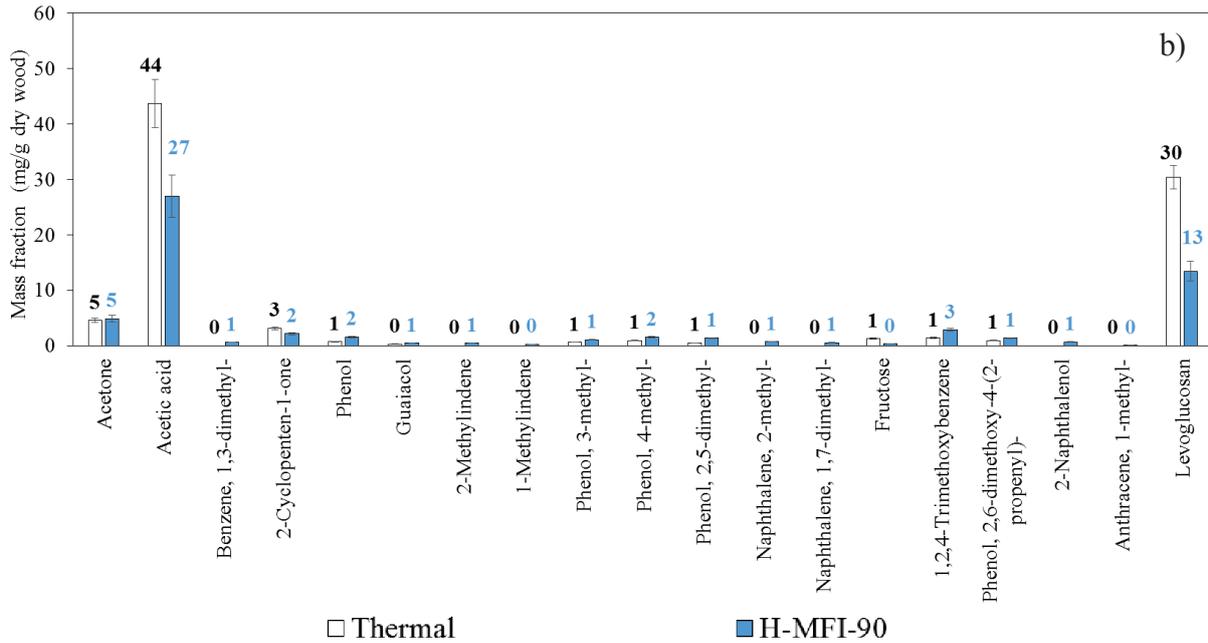


Figure V.20 : Fractions massiques a) des familles chimiques et b) des composés issues de la pyrolyse thermique et catalytique par gramme de bois sec

Finalement, le catalyseur permet de réduire la teneur en familles chimiques indésirables tels que les acides carboxyliques, les aldéhydes, les cétones et les sucres et permet d'accroître la production de composés phénoliques qui témoigne d'une transformation plus poussée des vapeurs de pyrolyse.

I.4.4. Bilan sur l'ensemble des produits

L'ensemble des produits de la pyrolyse thermique et catalytique est ramené, comme pour les liquides, en milligrammes par gramme de bois sec. En associant, alors, tous les produits, la **Figure V.21** apparaît. Cette figure ne correspond qu'à une seule expérience thermique et une seule expérience en présence de la zéolithe, il n'y a donc pas de barre d'erreur de reproductibilité.

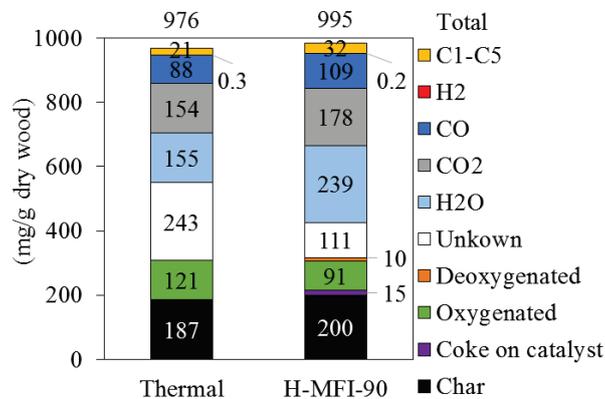


Figure V.21 : Produits de la pyrolyse en absence ou en présence de la zéolithe H-MFI-90

Outre les charbons, l'eau, le CO₂ et le CO, lors de la pyrolyse thermique, la quantification des liquides ne permet de déceler que 121 mg/g de produits oxygénés et les 243

restants sont trop lourds pour être analysés en GC×GC. Ces 121 mg/g sont répartis en différentes familles chimiques que nous avons décrites (**Figure V.20 b**). Pour finir, les C₁-C₅ ne représentent que 21 mg/g et l'H₂ est formé en faible quantité (0,3 mg/g).

La présence de la zéolithe H-MFI-90 n'a pas d'effet sur les charbons malgré la différence constatée puisque les charbons sont formés avant le lit catalytique. Par contre on constate une augmentation de la production de CO, CO₂ et H₂O, les trois produits de désoxygénation respectivement par décarbonylation, décarboxylation, et déshydratation ou bien par les réactions de water-gas-shift et reformage (**Annexe D**). C'est surtout la déshydratation qui est privilégiée (+84 mg/g), puis selon la **Figure V.21**, la décarboxylation (+24 mg/g) et enfin la décarbonylation (+21 mg/g). La présence du catalyseur augmente également la part des C₁-C₅, n'a pas d'impact sur l'hydrogène (au lieu de l'augmenter comme dans la partie I.1.2.) mais influe sur la quantité de composés oxygénés quantifiés (-30 mg/g). Le plus fort impact du catalyseur provient de la réduction des composés inconnus (-131 mg/g). Enfin on notera l'apparition de davantage de dépôts carbonés sur le catalyseur que de produits désoxygénés quantifiés dans l'huile.

La présence de la zéolithe H-MFI-90 conduit à une huile dont la démixtion en une phase aqueuse et une phase organique est spontanée. Avec ce catalyseur acide, la désoxygénation des produits formés est augmentée par des réactions de déshydratation majoritairement (plus de la moitié des liquides est de l'eau), puis de décarbonylation et enfin de décarboxylation. Les composés solubles en phase aqueuse sont principalement affectés par ces réactions. Il s'agit des familles chimiques d'acides, d'aldéhydes, de cétones et de sucres. La phase organique est peu affectée par la désoxygénation malgré l'apparition de composés désoxygénés mais qui représente une faible part de la bio-huile. Il est en effet plus difficile de désoxygéner un phénol qu'un aldéhyde ou un alcool. Cependant nous avons constaté que la masse molaire moyenne de la fraction organique est fortement réduite indiquant que des réactions de dépolymérisation ont été engendrées menant à davantage de composés phénoliques détectables par GC×GC dans l'huile. En se transformant, les macromolécules conduisent à moins de fonctions acides carboxyliques et cétones, mais surtout la part des carbones aromatiques augmente par rapport aux carbones aliphatiques. Il peut s'agir soit de cyclisation-aromatisation soit de relargage de composés aromatiques (phénols) via la dépolymérisation. La phase organique est composée d'une plus faible quantité d'acides légers (acide acétique) qui sont transférés, s'ils n'ont pas été convertis, dans la phase aqueuse. La teneur en eau de la phase organique est également réduite. Nous n'avons considéré ici que des réactions classiques de désoxygénation comme la déshydratation, la décarbonylation et la décarboxylation. Néanmoins la réaction de WGS et les processus décrits pour l'aqueous phase reforming (APR) des sucres et composés oxygénés par Huber et Dumesic dans des conditions assez proches, peuvent intervenir, et conduisent à la formation de CO, CO₂ et H₂ à partir de CO, H₂O et des carbohydrates.

L'analyse de la phase aqueuse est déterminante pour la compréhension du fonctionnement de la zéolithe MFI dans la conversion des vapeurs de pyrolyse, bien que la phase organique soit la fraction à valoriser.

I.5. Mesures de la température et des pressions

La mesure de la température de catalyse est réalisée grâce à un thermocouple placé dans le lit catalytique et l'on peut tracer son évolution au cours d'une réaction de 1 h (**Figure V.22 a**). La **Figure V.22 b** donne l'évolution de la différence entre la pression en amont et la pression en aval du réacteur.

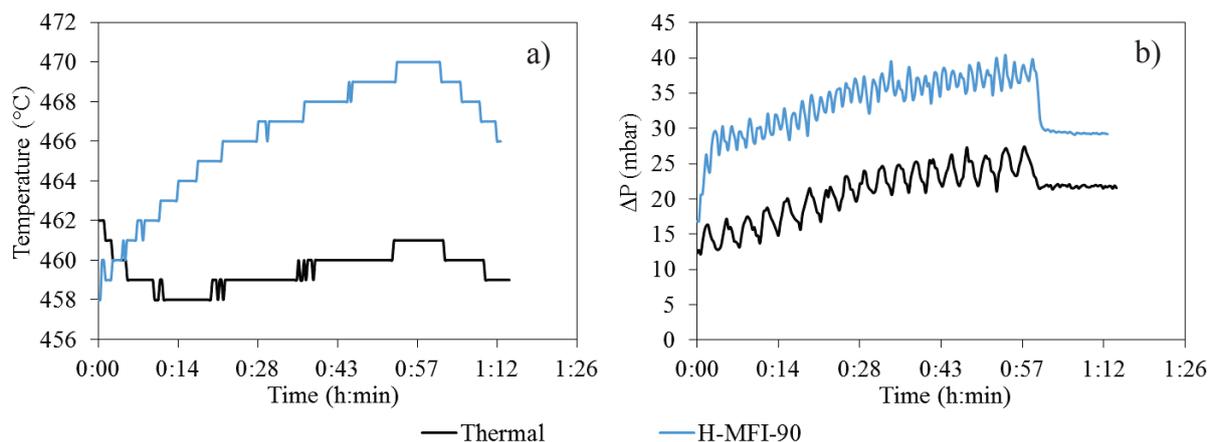


Figure V.22 : Evolution a) de la température de catalyse et b) de la différence de pression en amont et en aval, lors d'une pyrolyse thermique et d'une pyrolyse catalytique

Lors de la pyrolyse thermique, le thermocouple est placé juste au-dessus du fritté. La chute de la température en début de réaction de la pyrolyse thermique est due à l'effet d'inertie lors de la chauffe du réacteur avant la réaction. La température au niveau du lit catalytique augmente lentement à partir de quinze minutes d'un degré tous les quarts d'heure. Ce faible gradient de température est certainement causé par les charbons qui s'amoncellent sur le premier fritté au-dessus. En présence du catalyseur, le gradient est beaucoup plus élevé surtout en début de réaction (gain de 1°C toutes les 2 à 3 minutes). Ainsi la réaction est exothermique et la température du lit catalytique augmente de 12°C pendant l'heure d'injection du bois. A l'arrêt de l'injection du bois, le four est maintenu à la température de 500°C et la température du lit catalytique redescend comme pour la pyrolyse thermique.

La ΔP de la pyrolyse thermique (**Figure V.22 b**) montre une augmentation durant la manipulation, de 13 à 23 mbar environ, à cause de l'accumulation des charbons de bois au fond du réacteur. En présence de la zéolithe MFI, une augmentation est également constatée avec une différence de +12 mbar par rapport à la pyrolyse thermique, excepté en tout début de réaction. La présence du catalyseur n'augmente la ΔP que de 5 mbar au départ. Puis, en moins de cinq minutes, la différence se creuse à 12 mbar. Ainsi, cette augmentation rapide de la ΔP est due au « cokage » très rapide du catalyseur. L'essentiel des dépôts carbonés est formé en tout début de réaction.

Dans le **Chapitre IV**, nous avons vu que la désoxygénation du gaïacol avait lieu en début de réaction à forte conversion lorsque le catalyseur n'était pas désactivé. Au vu de la formation rapide des dépôts carbonés (5 minutes environ), la désoxygénation la plus forte semble s'opérer durant ce laps de temps lorsque les sites acides de Brønsted ne sont pas encore empoisonnés.

I.6. Régénération de la zéolithe H-MFI-90

I.6.1. Oxydation en température programmée

La **Figure V.23** montre la formation de CO et CO₂ et la consommation en O₂ lors de la régénération de la zéolithe MFI par TPO.

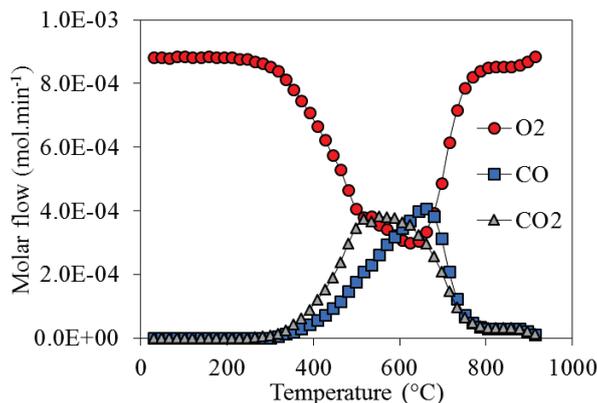


Figure V.23 : Suivi des flux molaires du O₂, du CO et du CO₂, au micro-GC, lors de la régénération par TPO de la zéolithe H-MFI-90 (5°C/min de 25 à 750°C sous 10% O₂/N₂ à 200 mL.min⁻¹)

L'oxydation des dépôts carbonés forme du monoxyde et du dioxyde de carbone en quantité molaire similaire. Le CO est formée plus rapidement que le CO₂ mais leur formation débute à la même température vers 350°C. La formation de ces deux produits nécessite la consommation de l'oxygène qui correspond ainsi à la totalité des dépôts carbonés. La courbe du dioxygène possède 2 pics autour de 550 et 650°C. Il y a donc deux types de « coke » différents : un « macro-coke » externe en surface et dans les mésopores interparticulaires qui est plus facile à éliminer et un « coke » interne, piégé à l'intérieur des micropores de la zéolithe, pour lequel une plus forte température est nécessaire à atteindre pour l'éliminer^[17-19].

Les dépôts carbonés formés rapidement par la pyrolyse en début de réaction correspondent, probablement, au « macro-coke » de la surface externe, composé de méthylpolyaromatiques^[18], et peut se former très facilement dans nos conditions très sévères de réaction (température élevée, absence d'hydrogène). De plus, la présence de composés aromatiques dans les réactifs (macromolécules de lignine) qui ont une diffusion limitée et une faible volatilité favorise le « cokage »^[18,19]. Enfin, la taille importante des macromolécules issues des vapeurs de pyrolyse, dont le diamètre cinétique est supérieur aux micropores de la MFI, ne leur permet pas, en majorité, de rentrer à l'intérieur^[20]. L'essentiel de ces réactions ont donc lieu en surface. Tous ces éléments vont dans le sens de la formation d'un « coke » externe rapidement. L'acidité de la surface externe accroîtra encore davantage cet effet.

Le « coke » interne se forme au fur et à mesure que des petites molécules pénètrent dans le réseau zéolithique et est certainement davantage dû à un blocage stérique et/ou à une chimisorption forte sur les sites acides. La désactivation interne est donc plus lente et suit probablement les quatre modes de la désactivation classique de la zéolithe H-ZSM-5, de la simple limitation au blocage de l'accès des molécules aux sites acides^[21].

Comme nous l'avons vu dans la **Partie I.2.4.**, les acides, aldéhydes et autres cétones sont fortement impactés par la présence du catalyseur. Ces petites molécules qui peuvent accéder facilement aux micropores de la zéolithe H-MFI-90, et aux sites acides présents à l'intérieur de cette porosité, sont converties à plus grande échelle. Au contraire, les molécules les plus grosses ne peuvent pas pénétrer dans la porosité et ne sont donc pas désoxygénées, sauf éventuellement en début de réaction quand le catalyseur n'est pas désactivé, c'est-à-dire que les sites acides en surface ne sont pas empoisonnés (soit moins de 5 minutes après le début de la réaction vraisemblablement).

I.6.2. Evaluation du catalyseur régénéré

La zéolithe H-MFI-90 a été réutilisée pour convertir les vapeurs de pyrolyse, après avoir été régénérée par TPO. La **Figure V.24** donne le bilan massique de chacun des gaz produits lors de la pyrolyse avec le catalyseur régénéré, comparée avec celle obtenue avec le catalyseur frais et avec la pyrolyse thermique.

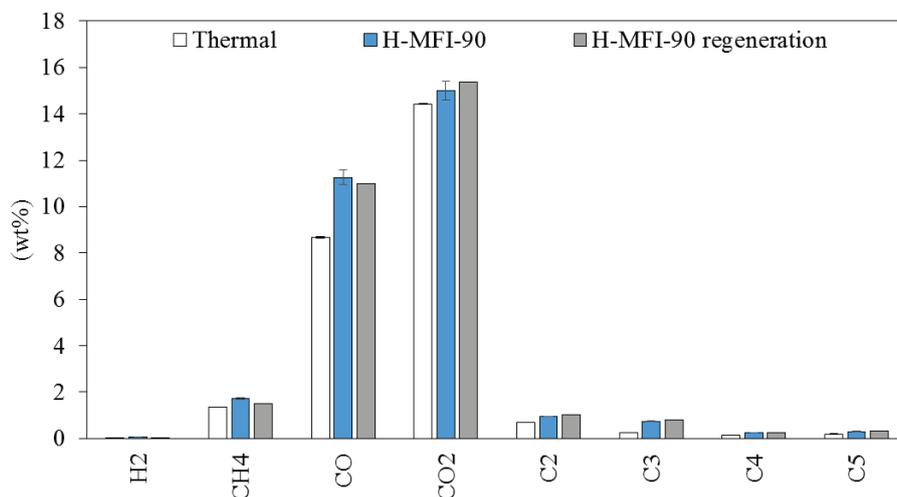


Figure V.24 : Bilan massique de chacun des gaz produits lors de la pyrolyse en absence de catalyseur et en présence du catalyseur frais et régénéré.

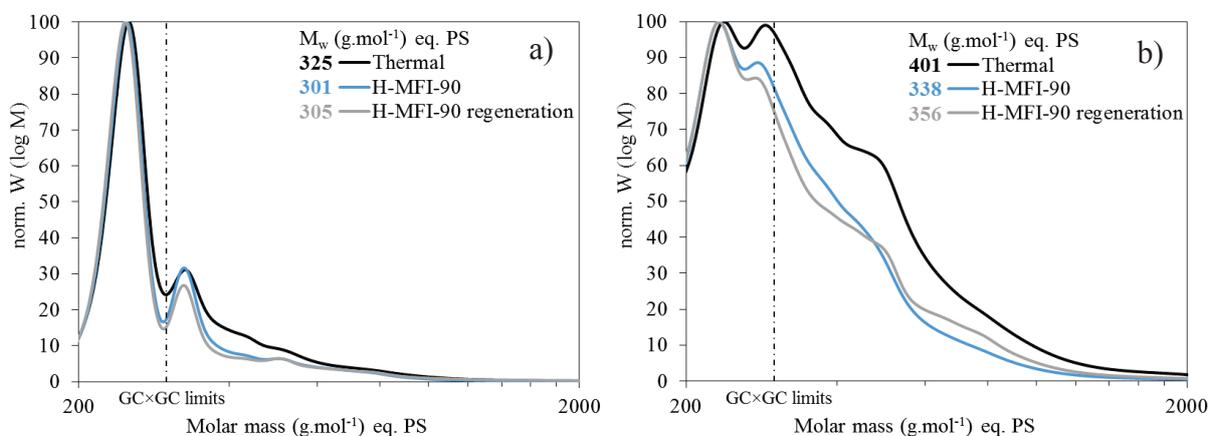


Figure V.25 : Analyses GPC a) des phases aqueuses et b) des phases organiques obtenues en absence et en présence du catalyseur H-MFI-90 frais et régénéré

La production de chacun des gaz de pyrolyse après régénération du catalyseur est similaire à celle du catalyseur frais. La régénération de la zéolithe MFI a été efficace. L'analyse des huiles a également été effectuée. La **Figure V.25 a) et b)** montre les analyses GPC des phases aqueuses et des phases organiques, selon le protocole 1, obtenues avec la zéolithe H-MFI-90 régénérée. Les résultats montrent que la régénération permet de retrouver les profils des phases aqueuses et organiques obtenues avec le catalyseur frais.

L'analyse poussée des huiles n'a pas été réalisée dans ce cas-là mais nous pouvons « assumer » que la régénération de la zéolithe H-MFI-90 permet de retrouver l'activité du catalyseur.

II. Etude de différents paramètres lors de la pyrolyse

II.1. Durée d'injection du bois

II.1.1. Analyse des gaz

L'influence du temps d'injection de la biomasse, sur le catalyseur de référence, a été étudié sur trois durées différentes afin d'évaluer sa désactivation en gardant la même masse de catalyseur (2 g) et le même débit d'injection de bois. Ainsi nous avons réalisé des expériences sur 2 h et 3 h et les résultats sont comparés avec les expériences de 1 h en présence et en absence de zéolithe. Le ratio catalyseur / biomasse est alors modifié de 1/10 à 1/20 (2h) et 1/30 (3h). L'évolution des flux molaires du CO, du CO₂, du H₂ et du CH₄ en fonction du temps d'expérience sont données sur la *Figure V.26*.

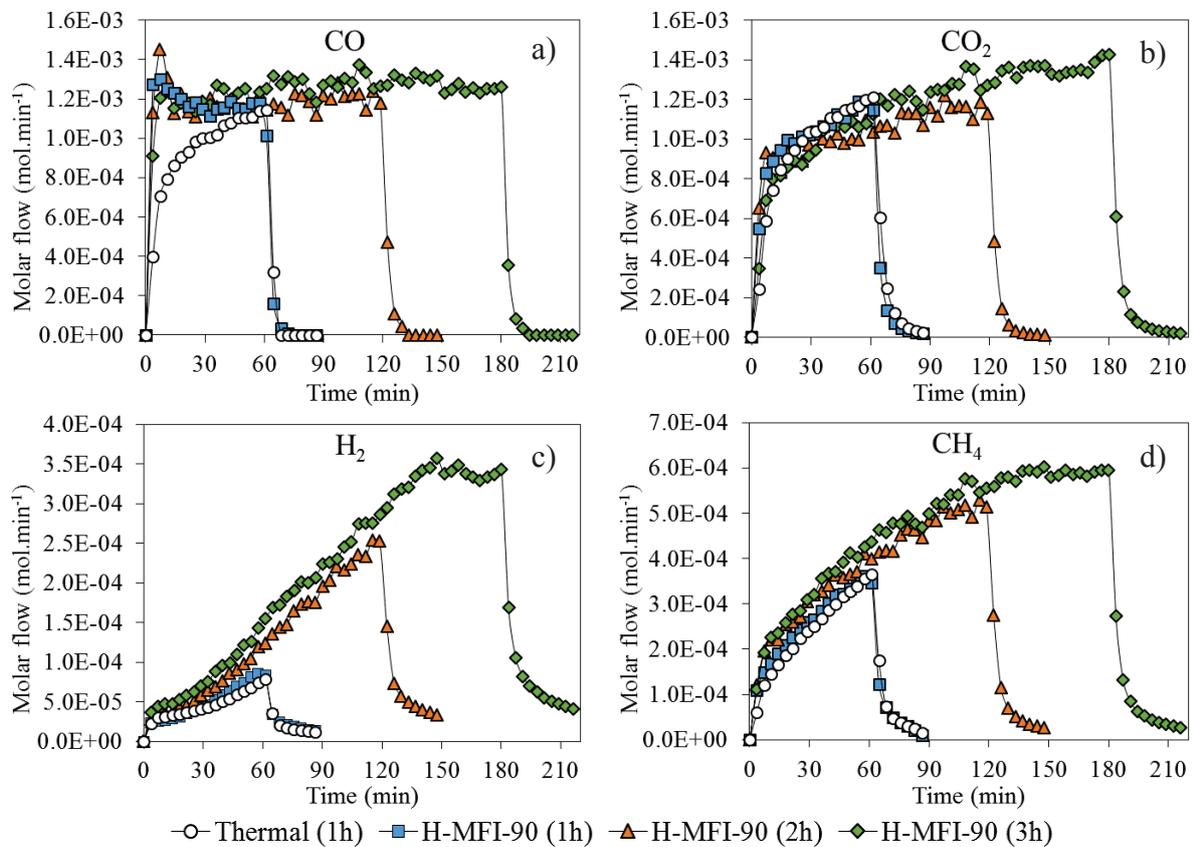


Figure V.26 : Evolution des débits molaires du a) CO, b) CO₂, c) H₂, et d) CH₄ en fonction du temps de pyrolyse

Globalement, les profils des flux molaires des expériences de 1, 2 et 3 heures en présence du catalyseur sont similaires et confirme la bonne reproductibilité des tests. A part en tout début d'injection, le CO reste stable au cours du temps contrairement aux trois autres gaz présentés dont le flux molaire croît au fur et à mesure de l'expérience. Ainsi les processus de décarboxylation, de déshydrogénation et de déméthylation/craquage sont plus lents que l'injection des copeaux de bois qui s'amoncèlent au fond du réacteur, poussés par l'exothermicité de la réaction. Les charbons de bois continuent de se craquer et de former CO₂, H₂ et CH₄ mais pas de CO. L'expérience de 3 heures montre que le dihydrogène atteint un palier brutalement après 150 minutes environ. Il est probable que le catalyseur cesse de contribuer à

la production de H₂ et que la quantité qui continue à être formée en fin de réaction provient uniquement de la décomposition des charbons.

La quantité de chacun des gaz produits est répertoriée sur la **Figure V.27** pour les différentes expériences.

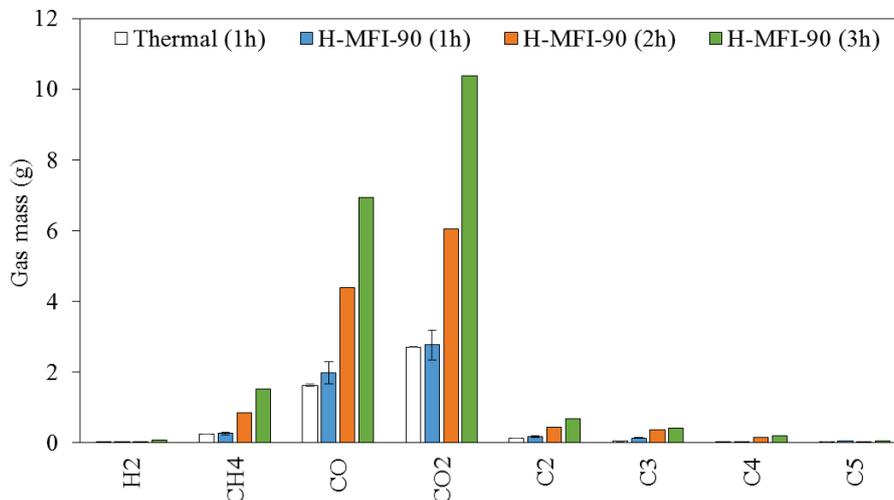


Figure V.27 : Masse de chacun des gaz produits lors de la pyrolyse pour les différents temps d'injection du bois en présence de la zéolithe H-MFI-90

Comme prévu, la production de gaz est environ deux fois plus importante pour un temps d'injection deux fois plus long et environ trois fois plus importante pour un temps d'injection trois fois plus long. Environ car l'on constate que c'est un peu plus à chaque fois. Par exemple 3 g de CO₂ est produit en 1 h mais un peu plus de 6 g et plus de 10 g sont produits respectivement en 2 h et 3 h. En fait, l'accumulation des charbons favorise légèrement la production en gaz à cause de leurs plus grandes quantités mais aussi en favorisant les réactions secondaires (craquage, condensation/réarrangement).

II.1.2. Analyse des liquides

Les liquides de pyrolyse ont été analysés par GPC pour les différents temps d'expérience sur la **Figure V.28**.

Les résultats des phases aqueuses et organiques montrent que plus le temps d'injection est important, plus les masses molaires moyennes sont importantes. Et donc que l'effet du catalyseur a été de moins en moins efficace. Les courbes GPC à 1 h et 2 h sont très proches, le catalyseur est donc toujours actif au bout de 2 h. La courbe correspondant à la phase organique obtenue après 3 h se rapproche de celle obtenue pour la phase organique de la pyrolyse thermique. Ainsi, comme pour les gaz, le catalyseur semble se désactiver après plus de 2 h de pyrolyse.

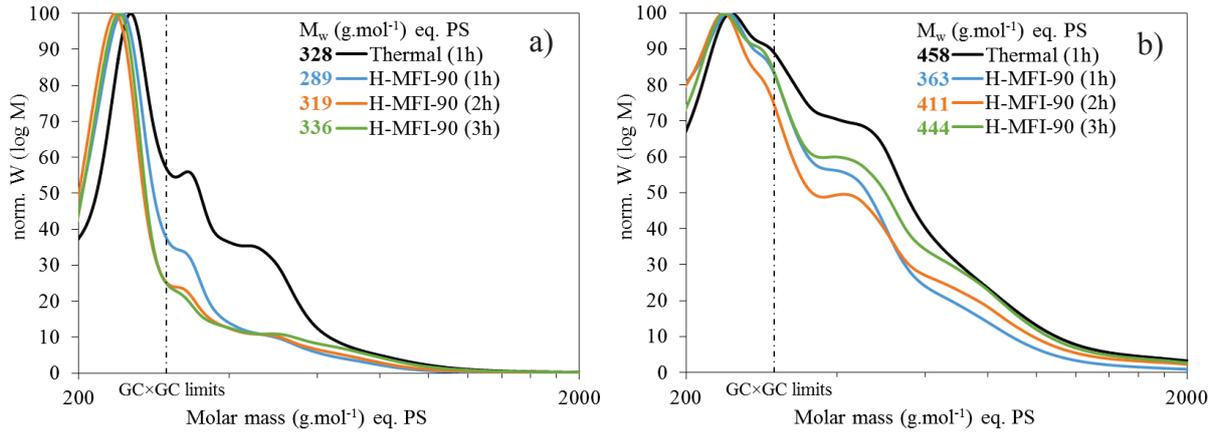


Figure V.28 : Analyses GPC a) des phases aqueuses et b) des phases organiques pour les différents temps d'injection du bois en présence de la zéolithe H-MFI-90

L'analyse GC×GC de la phase organique permet de déterminer la fraction massique des différentes familles chimiques pour les expériences à différents temps d'injection. Les résultats sont donnés sur la Figure V.29.

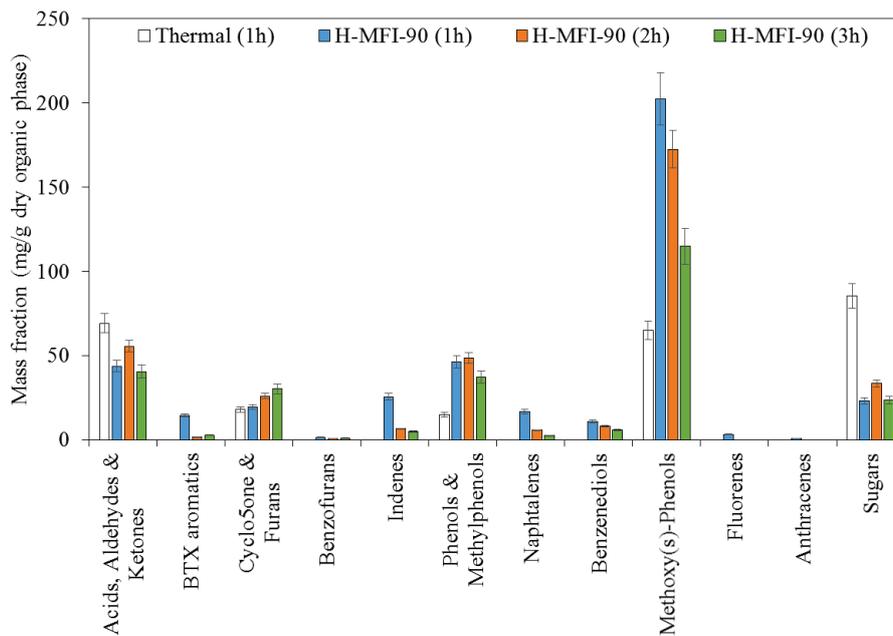


Figure V.29 : Fractions massiques des familles chimiques selon les différents temps d'injection du bois en présence de la zéolithe H-MFI-90

Plus le temps d'injection a été important, moins les méthylphénols, méthoxyphénols, les benzènediols et les composés désoxygénés (BTX, indènes, naphtalènes, etc...) ont été produits. En modifiant le temps d'expérience, le ratio catalyseur / biomasse a été changé et l'on constate que l'effet du catalyseur s'amointrit. Les familles de produits citées précédemment sont sensibles à ce rapport. Au contraire, la conversion des acides, aldéhydes, cétones et des sucres n'est pas influencée par le temps d'injection et de réaction, les fractions massiques sont similaires en 1h, 2h et 3h de réaction. Ces familles sont converties peu importe le ratio catalyseur / biomasse, ce qui suggère que les sites de conversion pour ces composés ne se désactivent pas.

Finalement, la variation du temps d'injection a montré une excellente cohérence dans l'analyse des gaz avec des profils de flux molaires reproductibles et proportionnels à la quantité injectée avec toutefois une légère augmentation en quantité lorsque l'injection dure plus longtemps certainement à cause de l'accumulation des charbons de bois. Le catalyseur semble se désactiver au bout de deux heures et demie avec la présence d'un palier sur la quantité de dihydrogène produite et la variation de certains produits à la même durée. Les fractions massiques de certaines familles chimiques ont été fortement modifiées par la durée d'injection, alors que d'autres ne l'ont pas été. L'influence du ratio catalyseur / biomasse a ensuite été étudié.

II.2. Influence de la quantité de catalyseur

II.2.1. Analyse des gaz

Nous avons fait varier la quantité de catalyseur sur une expérience de 1 h. Une pyrolyse effectuée avec seulement 1 g de zéolithe H-MFI-90 est comparée aux expériences, thermique et avec 2 g de zéolithe. Le ratio catalyseur / biomasse des expériences est donc de 0, 1/20 et 1/10. Les résultats concernant la pyrolyse avec 1 g de catalyseur ne sont basés que sur une seule expérience.

Les flux molaires du CO, du CO₂, du C₂H₄ et du C₃H₆ sont donnés respectivement sur la **Figure V.30 a), b), c) et d)**.

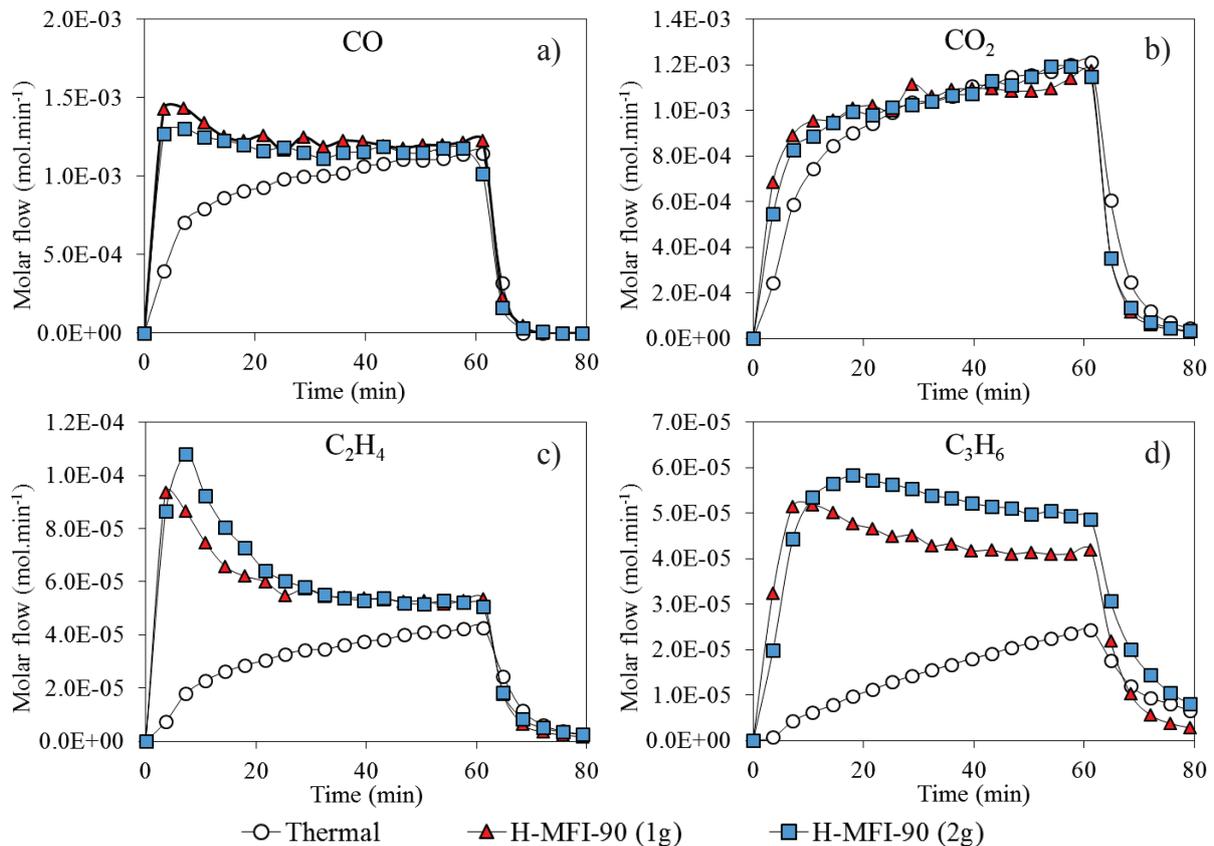


Figure V.30 : Evolution des débits molaires du a) CO, b) CO₂, c) C₂H₄ et d) C₃H₆ en fonction de la quantité de zéolithe H-MFI-90

Les profils des flux molaires du CO et du CO₂ avec 1 g et 2 g de catalyseur, sont très similaires. La quantité de catalyseur ne semble pas impacter la production de CO et de CO₂. Par contre les flux molaires du C₂H₄ et du C₃H₆ avec 1 g de catalyseur, bien que ressemblant à ceux obtenus avec 2 g, sont plus faible qu'avec 2 g.

Le bilan massique de chacun des gaz de pyrolyse produits est donné sur la **Figure V.31**.

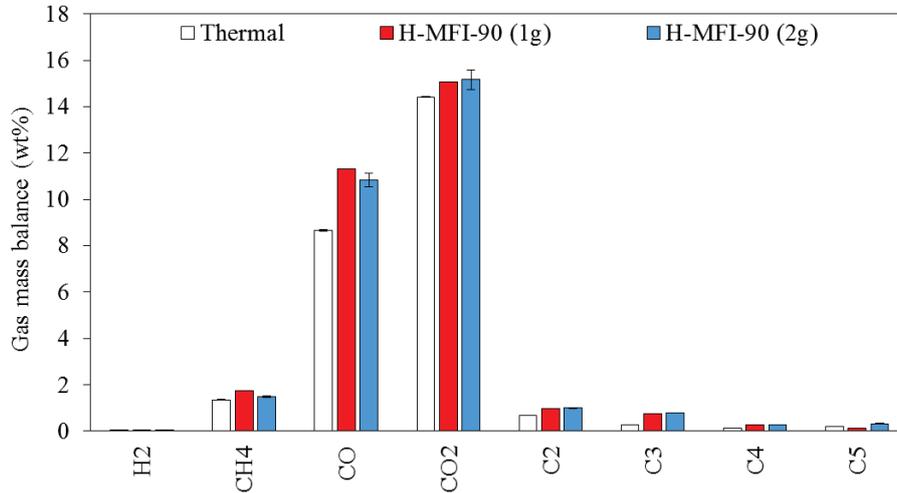


Figure V.31 : Bilan massique de chacun des gaz produits lors de la pyrolyse en fonction de la quantité de zéolithe H-MFI-90

Dans l'ensemble, plus la quantité de catalyseur est importante, plus la production de gaz augmente, notamment pour les C₂-C₅ et le CO₂. Seul le CO et le CH₄ sont davantage produits en présence de seulement 1 g de catalyseur mais cela est dû aux incertitudes des expériences. Ainsi les réactions de décarbonylation et de décarboxylation ont plutôt tendance à augmenter lorsque le ratio catalyseur / biomasse augmente.

II.2.2. Analyse des liquides

Les liquides ont été analysés par GPC et les résultats sont donnés sur la **Figure V.32**.

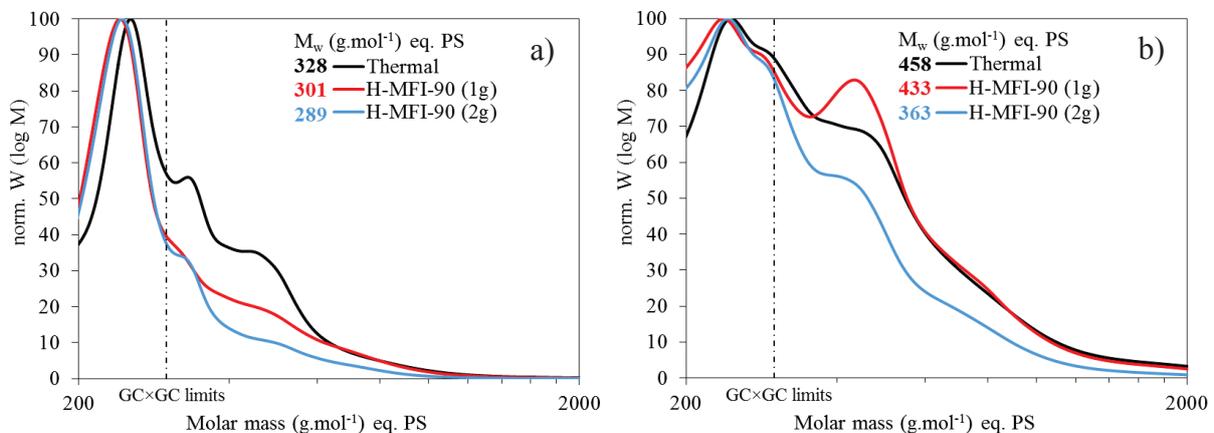


Figure V.32 : Analyses GPC a) des phases aqueuses et b) des phases organiques pour différentes quantités de zéolithe H-MFI-90

L'analyse GPC montre que plus le ratio catalyseur / biomasse est important, plus la masse molaire moyenne est réduite. De plus, les 1 g de catalyseur semble avoir davantage affecté la phase aqueuse que la phase organique. En effet la courbe rouge a un profil proche de celle de la pyrolyse thermique dans la phase organique. Alors qu'elle est proche de celle obtenue en présence des 2 g de catalyseur dans la phase aqueuse. Mettre davantage de catalyseur a donc un effet bénéfique sur la dépolymérisation, surtout de la phase organique qui est plus difficile à réaliser.

Les fractions massiques des différentes familles chimiques de la phase organique ont ensuite été déterminées et sont données sur la **Figure V.33**.

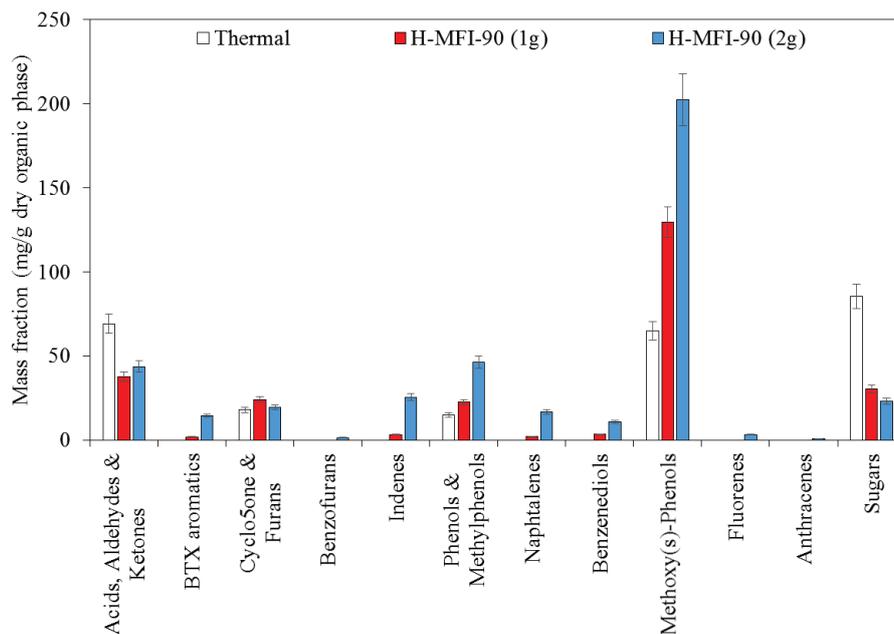


Figure V.33 : Fractions massiques des familles chimiques dans la phase organique obtenue en présence de différentes quantités de zéolithe H-MFI-90

La présence de davantage de catalyseur entraîne la formation de davantage de méthylphénols, de méthoxyphénols, de benzènediols et accroît fortement la présence des composés désoxygénés. Par contre, elle semble peu, ou moins, affecté les acides, aldéhydes, cétones et sucres qui dès 1 g de catalyseur sont déjà fortement réduits.

En conclusion, le catalyseur influence la quantité de gaz formé et la qualité de l'huile qui est améliorée lorsqu'il y a davantage de catalyseur. Cependant seulement quelques familles (phénoliques, diols, désoxygénés) sont affectés par l'augmentation du ratio catalyseur / biomasse alors que d'autres (acides, aldéhydes, cétones, sucres) sont déjà fortement réduite avec un faible ratio. Les réactions de décarboxylation et décarbonylation sont favorisées avec une plus grande quantité de catalyseur, et donc la désoxygénation en générale, ce qui explique la présence de plus de composés désoxygénés dans la phase organique. L'augmentation du ratio catalyseur / biomasse a donc un effet bénéfique sur la qualité de l'huile et cela rejoint les études utilisant un ratio élevé [22-27]. Mais il n'affecte que certaines familles de molécules comme les aromatiques [2] par exemple.

II.3. Effets du protocole de récupération

La **Figure V.34 a) et b)** montre les analyses GPC des liquides des pyrolyses thermiques et catalytiques en fonction des différents protocoles de récupération.

Les protocoles 2 et 3 étant identiques concernant la récupération de la phase aqueuse, le profil de leurs courbes GPC et leurs masses molaires moyennes sont très similaires (324 et 328 pour les pyrolyses thermiques et 280 et 289 pour les pyrolyses catalytiques). La récupération de la phase aqueuse dans le protocole 1 est très différente, en effet en raison de l'extraction au dichlorométhane, certaines molécules sont extraites de la fraction aqueuse et cela s'observe aisément par une forte diminution de la masse moyenne. Quel que soit le protocole de séparation utilisé, en présence de la zéolithe H-MFI-90 la masse molaire moyenne de la phase aqueuse est réduite par rapport à la conversion thermique.

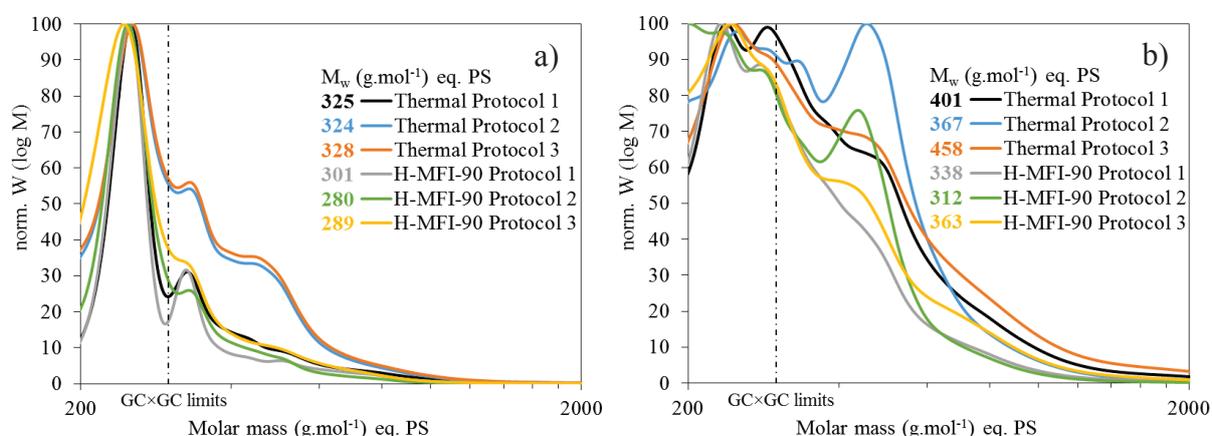


Figure V.34 : Analyse GPC a) des phases aqueuses et b) des phases organiques obtenues par pyrolyse thermique et catalytique selon le protocole de récupération

Le même effet est observé pour les phases organiques que pour les phases aqueuses. La bio-huile du protocole 2 est une phase organique légère, ainsi elle possède la masse molaire moyenne la plus faible. Le protocole 1 entraîne les composés organiques de la phase aqueuse vers la phase organique grâce au dichlorométhane. Davantage de composés organiques sont alors présents en phase organique entraînant une augmentation de la masse molaire globale. Le protocole 3 correspond au rassemblement de la phase organique légère avec la phase récupérée sur les parois, plus lourde. La masse molaire moyenne est alors fortement accrue par rapport au protocole 2.

Chacun des protocoles ne permet pas d'extraire tout à fait la même composition de l'huile. Bien que le dichlorométhane du protocole 1 est l'avantage rassembler tous les composés organiques dans la même phase en éliminant complètement l'eau, sa présence nuit à la quantification des huiles par GC×GC. La problématique réside dans la quantité inconnue de solvant utilisée pour rincer et donc l'huile est diluée d'un facteur de dilution inconnue. Une possibilité est peut-être d'ajouter un étalon directement à l'huile avant de nettoyer la verrerie.

Dans tous les cas le moyen le plus simple pour pouvoir quantifier est de récupérer une phase pure. Mais, au vu de la part non-négligeable des bio-huiles récupérés sur les parois, les échantillons récupérés purs ne sont pas représentatifs de toute la bio-huile : la récupération est donc nécessaire. Le compromis du protocole 3 récupère le maximum d'huiles sans solvant et

considère que la partie condensée sur les parois est trop lourde pour être évaporé dans nos conditions strictes (Chapitre III).

II.4. Effets de l'insert métallique

Au bout d'une dizaine d'expérience, l'insert en acier inoxydable, utilisé pour disperser la biomasse lors de sa chute et la ralentir et pour réduire les rendements en charbons au profit des liquides et des gaz, a montré un effet catalytique. En effet, à force de cycle conversion de vapeurs acides puis régénération sous air, il s'est corrodé, prenant une teinte rougeâtre (oxyde de fer) et/ou verdâtre (oxyde de nickel). Lors d'une réaction thermique nous avons constaté une séparation franche entre une phase aqueuse claire et la phase organique attestant d'un effet catalytique. Ainsi, il est apparu intéressant de comparer les expériences pour évaluer cet effet. Par la suite, pour résoudre le problème, l'insert a été recouvert d'un revêtement céramique (Chapitre III).

La **Figure V.35 a)** donne les bilans massiques des pyrolyses thermiques obtenues pour les inserts en inox récent, corrodé et avec le revêtement céramique. Ces tests sont alors comparés à une expérience réalisée sans insert. La **Figure V.35 b)** donne la composition de la phase gazeuse pour chacune des pyrolyses.

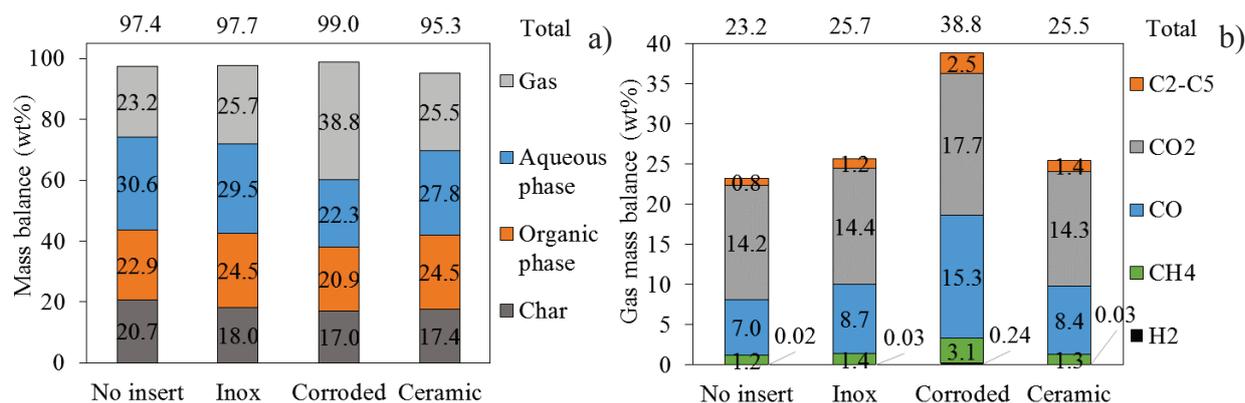


Figure V.35 : a) Bilans massiques des pyrolyses thermiques selon l'insert utilisé
b) Composition de la phase gazeuse des pyrolyses thermiques selon l'insert utilisé

La pyrolyse sans insert produit un peu plus de charbons et un peu moins de liquides et de gaz. Les inserts en inox et céramique, au contraire favorise logiquement un peu plus les gaz et les liquides. Au plus fort de sa corrosion, l'insert a réduit la fraction liquide au profit de la phase gazeuse jusqu'à 38,8% massique. Le CO a été fortement produit (+6,6% par rapport à l'insert inox). Dans l'ensemble tous les gaz ont été accrus, comme quand la zéolithe H-MFI-90 est utilisée. Le revêtement céramique permet de retrouver un bilan massique normal et durable dans le temps.

L'analyse des liquides a ensuite été réalisé par GPC. La **Figure V.36** donne la distribution molaire des phases aqueuses et des deux phases organiques selon le protocole 2 de récupération des bio-huiles. La présence de l'insert corrodé diminue la masse molaire moyenne de la phase aqueuse. Les produits solubles en phase aqueuse ont été convertis vers des produits dépolymérisés. Malgré une masse molaire moyenne qui n'est pas réduite, les courbes de la

phase organique et de la phase organique récupérée, correspondant à l'insert corrodé, montrent une forte diminution de la convexité autour de 500 g.mol⁻¹ eq. PS.

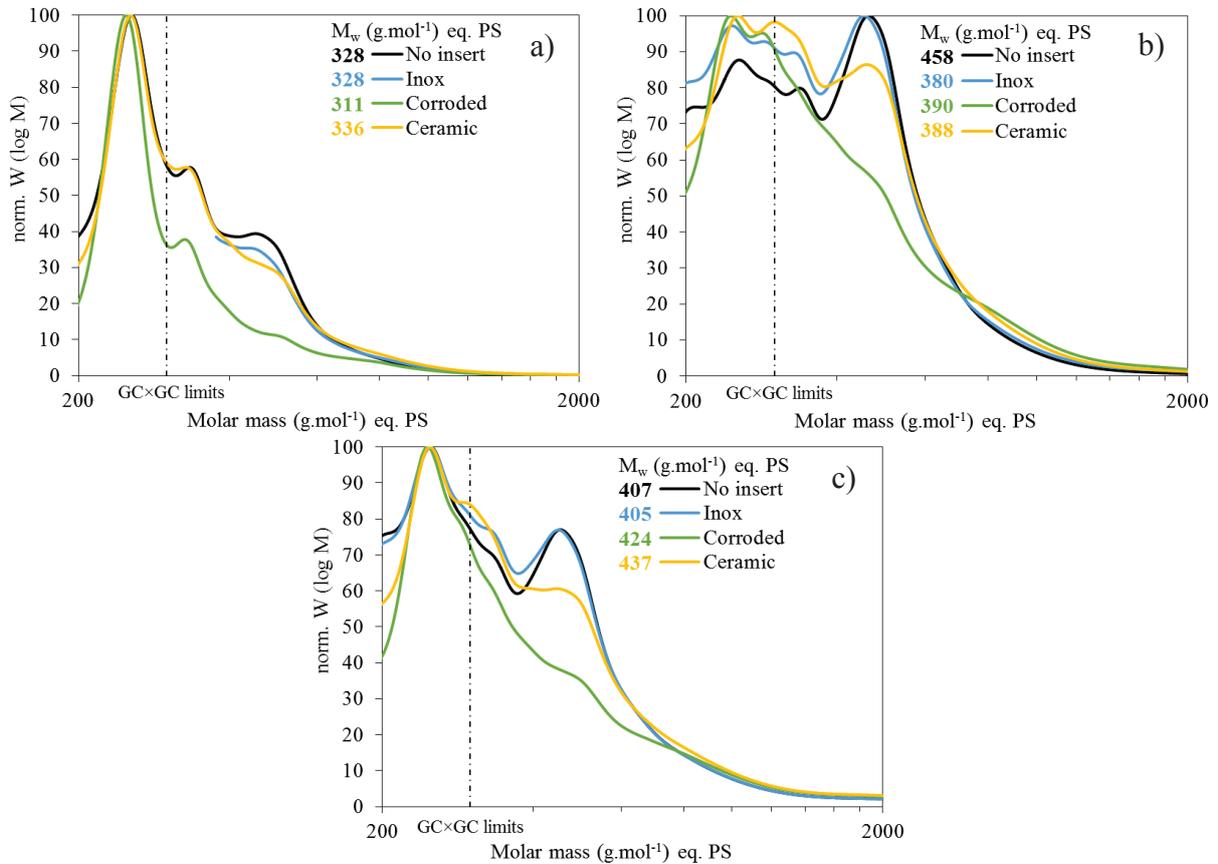


Figure V.36 : Analyse GPC a) des phases aqueuses, b) des phases organiques et c) des phases récupérées, obtenues par pyrolyse thermique selon l'insert utilisé

L'insert corrodé modifie la phase gazeuse et la phase liquide. Un effet catalytique est nettement observé. L'acier inoxydable est composé de Fe, Ni et Cr essentiellement. La couche d'oxyde de chrome en surface donne ses propriétés anti-corrosion à l'acier mais une fois cette couche éliminée, les oxydes de fer et de nickel sont exposés. Dans la littérature, les oxydes métalliques ont souvent été utilisés en pyrolyse catalytique^[28-31], il n'est donc pas étonnant que la corrosion de l'insert soit efficace pour convertir les vapeurs.

III. Effet de l'imprégnation de métaux sur la zéolithe H-MFI-90 dans la conversion des vapeurs

III.1. Caractérisation des catalyseurs étudiés

III.1.1. Teneur en métal et isotherme

Le *Tableau V.2* donne les teneurs en métaux dosés par ICP-OES et les surfaces spécifiques, ainsi que le volume total de pores et le volume microporeux déterminés par la méthode DFT. Le volume mésoporeux est déduit des deux volumes précédents.

Catalysts	Metal loading (wt%)	BET surface area $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$	Pore volume $\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$	Micropore volume $\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$	Mesopore volume $\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$
H-MFI-90	Si (40.39) Al (0.96)	422	0.18	0.17	0.01
5%Ni/H-MFI-90	4.74	392	0.18	0.15	0.03
5%Zn/H-MFI-90	4.91	375	0.21	0.14	0.07
5%Ce/H-MFI-90	4.70	400	0.16	0.15	0.01
5%Pt/H-MFI-90	4.84	406	0.19	0.15	0.04

Tableau V.2 : Teneur en métaux et analyses texturales des catalyseurs étudiés

Le ratio Si/Al expérimental de la zéolithe H-MFI-90 est de 44. Sa surface BET est de $422 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ et elle est essentiellement microporeuse. L'ajout d'environ 5% de métal diminue sa surface spécifique surtout pour la zéolithe imprégnée avec le zinc. Au contraire, le volume poreux total augmente en présence des métaux, excepté pour le cérium. Lorsque l'on compare la mésoporosité et la microporosité par DFT, l'on constate que c'est le volume mésoporeux qui augmente alors que le volume microporeux diminue pour l'ensemble des catalyseurs imprégnés. Cependant la microporosité reste majoritaire. Le catalyseur à base de zinc contient la plus grande mésoporosité avec environ 30% de mésopores.

III.1.2. Microscopie électronique

Les catalyseurs ont été réduits sous H_2 pendant 1 heure à 500°C avant d'être analysés au microscope environnemental (ETEM). Les images STEM et TEM des différents catalyseurs à base de zéolithe H-MFI-90 sont donnés sur la *Figure V.37*.

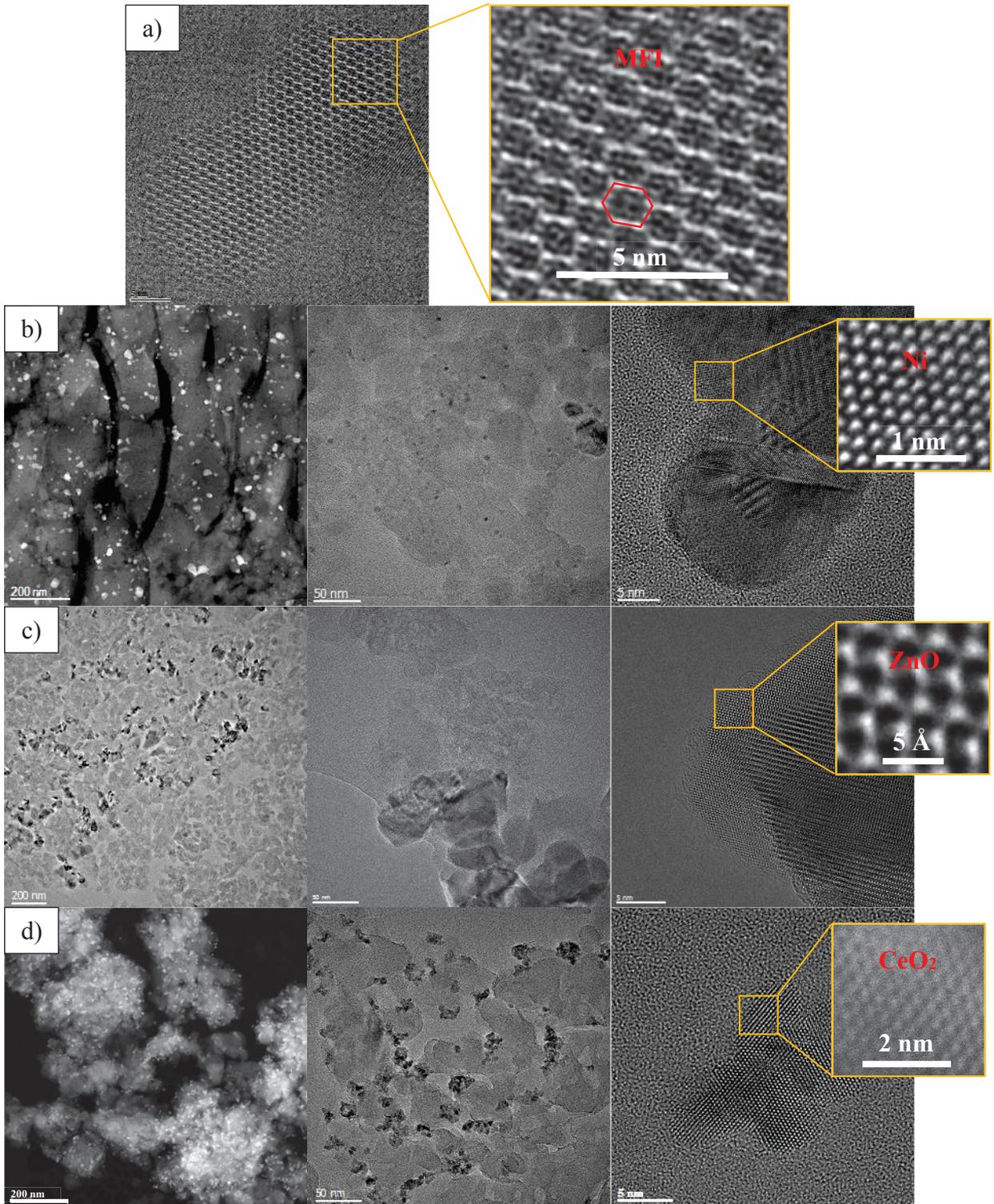
Les canaux de la zéolithe MFI ont été observés sur la *Figure V.37 a)*. L'imprégnation révèle de grandes disparités dans la dispersion des particules métalliques selon le métal.

Dans l'ensemble, le nickel est bien dispersé à la surface de la zéolithe. Les particules métalliques sont de tailles très hétérogènes. Le nickel est sous forme réduite et les paramètres cristallographiques, déterminés par transformée de Fourier sont donnés dans l'**Annexe E**.

Le zinc est moins bien dispersé et forme davantage de gros agglomérats. Il est sous la forme d'un oxyde de zinc, ZnO (**Annexe E**). Il est probable qu'un mélange mécanique d'oxyde de Zn et de zéolithe donne sensiblement la même chose.

Le cérium est bien dispersé à la surface de la zéolithe et est sous forme oxyde. Les données cristallographiques de cette cérine, CeO_2 , sont également données dans l'Annexe E.

Le platine forme de gros agglomérat à cause de sa teneur élevée en métal. Bien que de gros amas soit présents, de petites particules de l'ordre du nanomètre ont été également observés. Le platine se présente probablement sous forme réduite à cause du changement de couleur, du gris au noir, observé après réduction.



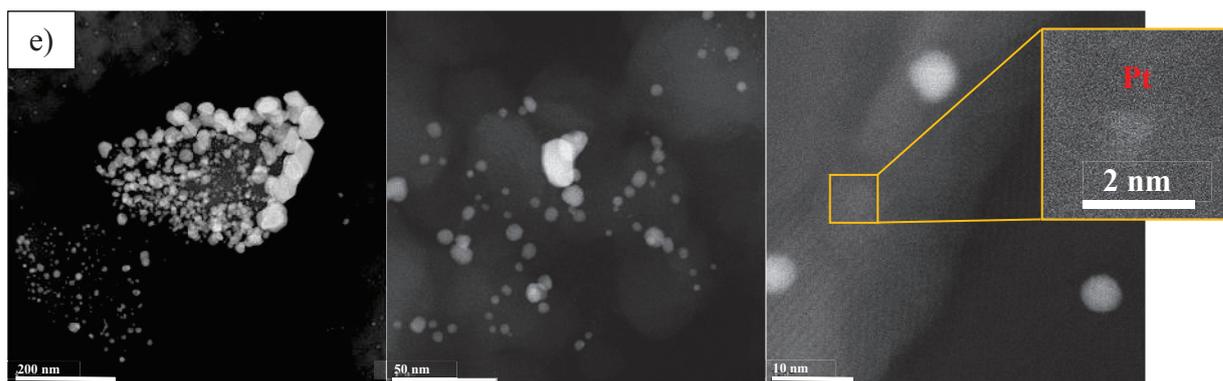


Figure V.37 : Images STEM et TEM à différentes échelles des catalyseurs a) H-MFI-90, b) 5%Ni/H-MFI-90, c) 5%Zn/H-MFI-90, d) 5%Ce/H-MFI-90 et e) 5%Pt/H-MFI-90

Pour ces catalyseurs, la distribution en taille de particules n'a pas pu être établie à cause d'une trop grande hétérogénéité de tailles.

III.1.3. Diffraction des rayons X

Les différents catalyseurs ont également été analysés par diffraction des rayons X. Les diffractogrammes sont données sur la Figure V.38.

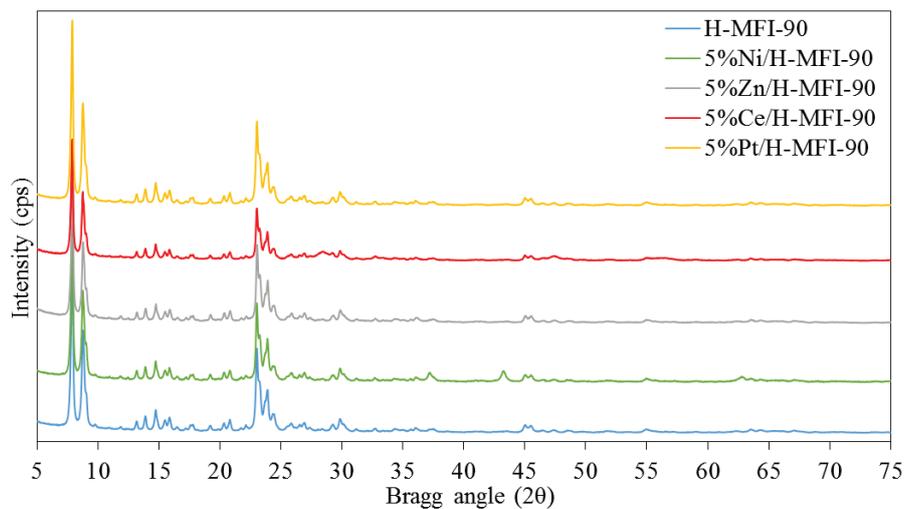


Figure V.38 : Diffractogrammes des différents catalyseurs

Les paramètres de mailles de la zéolithe H-MFI-90 sont donnés dans l'Annexe E. Les différences entre les diffractogrammes des différents métaux avec la zéolithe H-MFI-90 sont très faibles, notamment pour les catalyseurs à base de zinc, cérium et platine. Les catalyseurs ont été analysés sous forme d'oxyde. L'oxyde de nickel présente des pics caractéristiques à $2\theta = 37,5^\circ$ et $43,5^\circ$ du NiO cubique. Le pic à $2\theta = 47,5^\circ$ du catalyseur 5%Ce/H-MFI-90 correspond au CeO₂ cubique.

III.2. Tests des catalyseurs sur la conversion des vapeurs de pyrolyse

III.2.1. Pré-traitement des catalyseurs avant la pyrolyse

Les catalyseurs sont réduits in-situ à 500°C pendant 1 heure sous 10% H₂/N₂ à 500 mL.min⁻¹. Comme nous l'avons vu, après ce traitement réducteur, seul les catalyseurs à base de nickel et de platine sont réduits alors que les catalyseurs zinc et cérium se présentent toujours sous forme d'oxyde.

III.2.2. Bilans massiques

Les bilans massiques des expériences sont présentés sur la **Figure V.39**. La pyrolyse thermique et la pyrolyse en présence de la zéolithe H-MFI-90 correspondent aux moyennes des expériences présentées dans la **Partie I**. Les pyrolyses en présence des catalyseurs métalliques ne correspondent qu'à une seule expérience, il n'y a donc pas de barre d'erreur sur la reproductibilité. Les bilans massiques sont légèrement moins bons par rapport aux références.

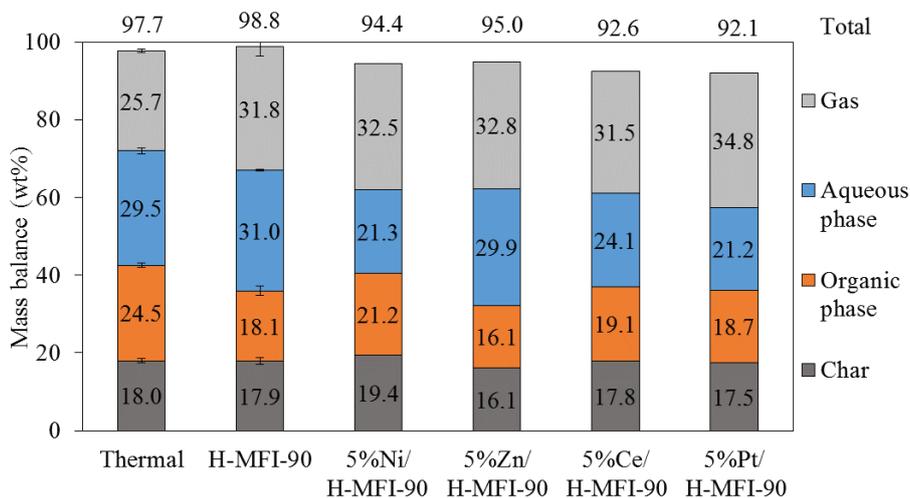


Figure V.39 : Bilans massiques des pyrolyses en présence des différents catalyseurs

La présence des métaux conduit à la réduction de la phase liquide au profit de la phase gazeuse. Le catalyseur à base de zinc a un effet sur le rendement en phase organique qui diminue (jusqu'à 16,1%) alors que la phase aqueuse augmente, ce qui n'est pas le cas des autres métaux. 5%Ni/H-MFI-90, 5%Ce/H-MFI-90 et 5%Pt/H-MFI-90 ont un effet sur le bilan massique de la phase organique qui augmente par rapport à la zéolithe MFI. Le catalyseur à base de platine conduit à de plus grande quantités de gaz contrairement à celui à base de cérium.

III.2.3. Analyse des gaz

Les bilans massiques des gaz sont donnés sur la **Figure V.40**. Les catalyseurs métalliques conduisent à l'augmentation de l'ensemble des gaz produits par rapport à la zéolithe MFI. L'effet des métaux sur la production de CO₂ et CO est plus important que celui de la zéolithe. L'on peut y voir une accentuation des réactions de décarboxylation, décarbonylation,

ou de la réaction WGS. Les C₁-C₅ augmentent peu par rapport au CO et au CO₂ avec les catalyseurs métalliques.

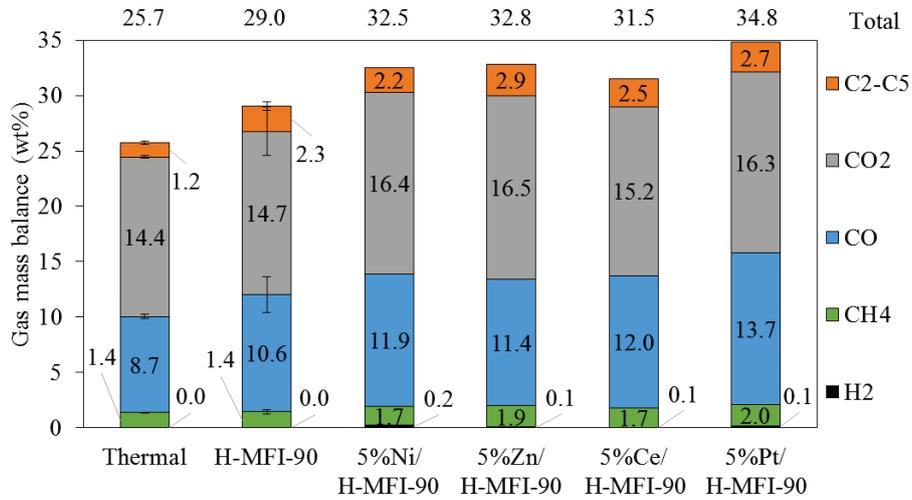


Figure V.40 : Bilans massiques des gaz de pyrolyses en présence des différents catalyseurs

La Figure V.41 donne l'évolution au cours du temps des flux molaires du CO, CO₂, H₂ et CH₄ avec les catalyseurs métalliques. Ils ont été ramenés par gramme de bois introduits pour pouvoir les comparer avec davantage de précision.

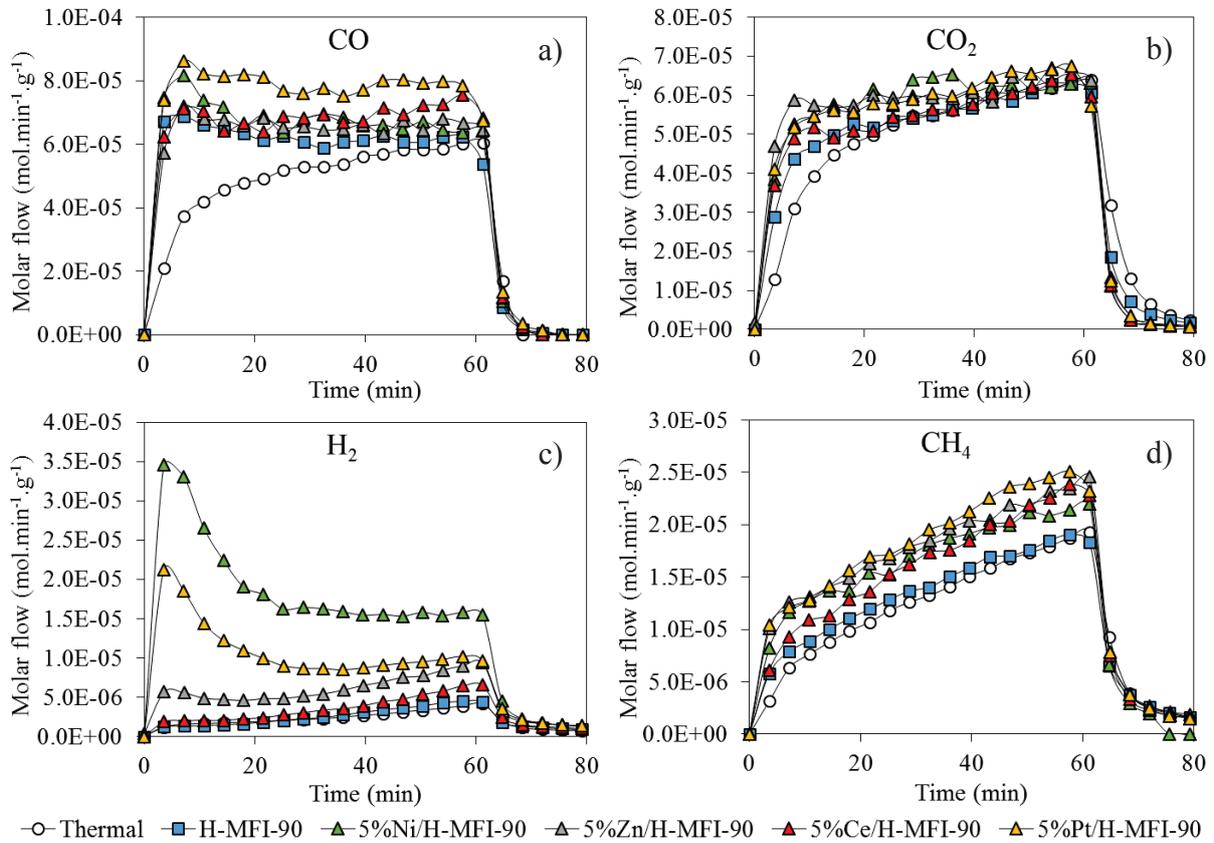


Figure V.41 : Evolution des débits molaires du a) CO, b) CO₂, c) H₂, et d) CH₄ pour les différents catalyseurs testés

On constate que le catalyseur 5%Pt/H-MFI-90 favorise la formation de CO par décarbonylation des vapeurs. Le méthane est également formé en grande quantité avec ce catalyseur. Le catalyseur à base de nickel augmente aussi la production de CO en début de réaction avant de retrouver le flux molaire de la zéolithe MFI. Les plus grandes différences sont observées sur la production du H₂ qui est plus que décuplée avec le catalyseur au nickel. Le Pt conduit également à de fortes quantités d'H₂ par rapport aux autres métaux. On retrouve ici des résultats proches de ceux présentés par Davda et al. [32] sur la formation d'H₂ à partir de composés carbohydre lors de l'APR même si nos conditions de réaction sont assez différentes. Le catalyseur 5%Ce/H-MFI-90 n'affecte que peu les flux molaires par rapport à la zéolithe seule. Le catalyseur au zinc favorise davantage le CO₂ que le CO.

Les métaux augmentent la production des gaz, notamment du CO et du CO₂ mais il est difficile de mettre en avant certains métaux par rapport à d'autres.

III.2.4. Bilans carbonés et oxygènes

Les bilans carbonés des différentes expériences sont donnés sur la **Figure V.42**.

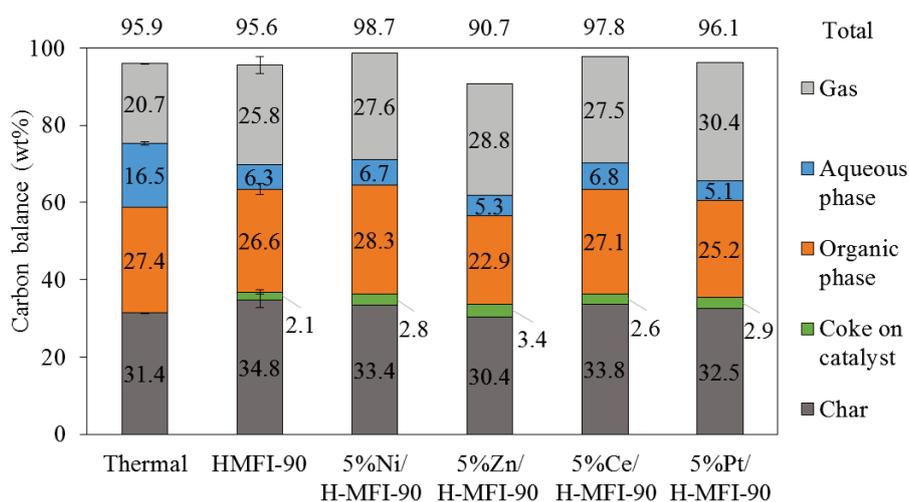


Figure V.42 : Bilans carbonés des pyrolyses réalisées en présence des catalyseurs métalliques et comparées aux pyrolyses de référence

La phase organique ne perd pas ou peu de carbone avec la catalyse. La zéolithe augmente la part du carbone dans la phase gazeuse et la présence des métaux accroît encore cet effet, surtout avec le catalyseur au platine. En compensation, le carbone est réduit dans la phase aqueuse pour le Zn et le Pt. La part du « coke » est légèrement augmentée avec l'imprégnation du métal. Ainsi la teneur en dépôts carbonés dans les catalyseurs passe de 8-10% massique pour la zéolithe H-MFI-90 à 10-14% environ pour les catalyseurs métalliques, ce qui est différent de la littérature où la présence du métal permet de réduire la teneur en dépôts carbonés [27]. Cependant quelques auteurs ont montré qu'il existait un optimum dans la teneur en métal pour réduire les dépôts carbonés [33]. Plus la teneur serait élevée et plus les dépôts seraient importants.

La **Figure V.43** donne les bilans oxygènes. On peut tout d'abord constater que les bilans Oxygène bouclent bien. L'oxygène est majoritairement présent dans les gaz et dans l'eau produite par la pyrolyse thermique. Avec la zéolithe H-MFI-90, l'oxygène est réduit dans la

phase aqueuse et est retrouvé majoritairement dans les gaz et l'eau formée. Avec les métaux l'oxygène se retrouve davantage dans les gaz. Ainsi, avec les catalyseurs métalliques, l'oxygène est majoritairement éliminée de la fraction liquide par décarbonylation et décarboxylation. Les réactions de déshydratation qui ont comme effet de transférer l'O vers l'eau sont modérées par rapport à la zéolithe seule. Les métaux ont toutefois des effets différents sur les phases affectés par cette désoxygénation. Le nickel et le cérium désoxygène essentiellement les composés qui étaient en phase aqueuse (reste 3% d'O), alors que le zinc a un effet sur la désoxygénation des composés en phase organique (3,8%) mais la composition en O de la phase aqueuse est similaire à la thermique. Le platine permet de désoxygéner à la fois les composés de la phase aqueuse et de la phase organique.

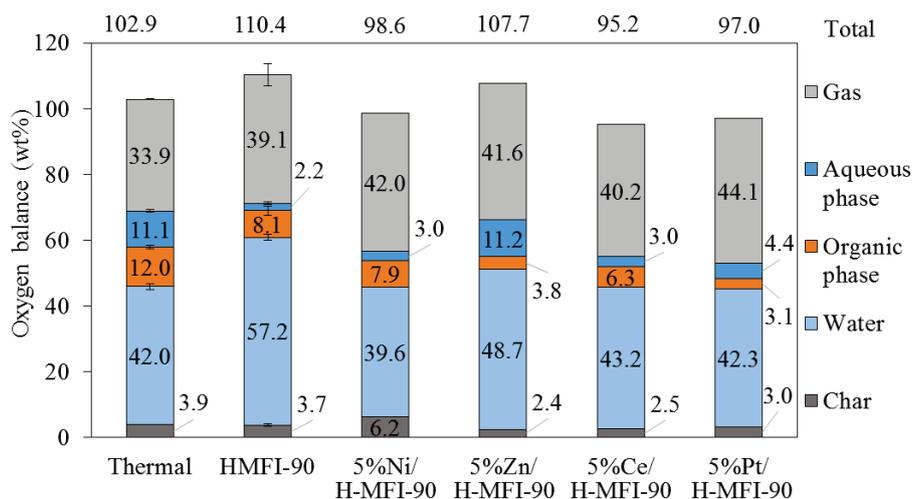


Figure V.43 : Bilans oxygènes des pyrolyses réalisées en présence des catalyseurs métalliques et comparées aux pyrolyses de référence (O déterminé par différence)

III.2.5. Analyses des liquides

a) Chromatographie d'exclusion stérique

Les analyses SEC des phases aqueuses et organiques en fonction du catalyseur utilisé sont représentées sur la Figure V.44.

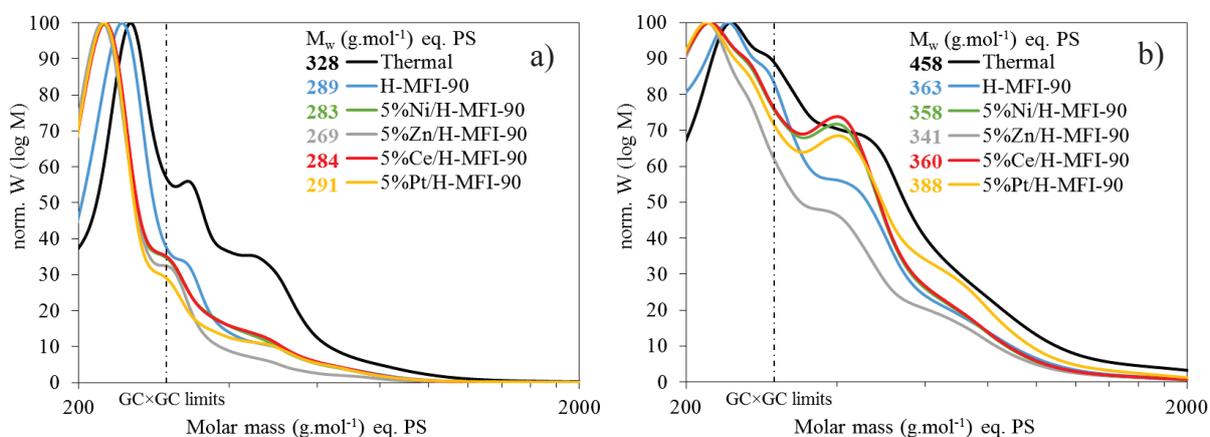


Figure V.44 : Analyses GPC des phases a) aqueuses et b) organiques obtenues pour les différents catalyseurs testés

Globalement, on observe que les masses molaires moyennes des phases aqueuses sont réduites en présence de tous les catalyseurs par rapport à la thermique. L'utilisation des catalyseurs métalliques a un impact important pour les masses situées entre 250 et 350 g.mol⁻¹ eq. PS. Et globalement les métaux n'ont pas d'impact sur les masses molaires moyennes excepté pour le catalyseur à base de Zn dont la masse a été réduite à 269 g.mol⁻¹.

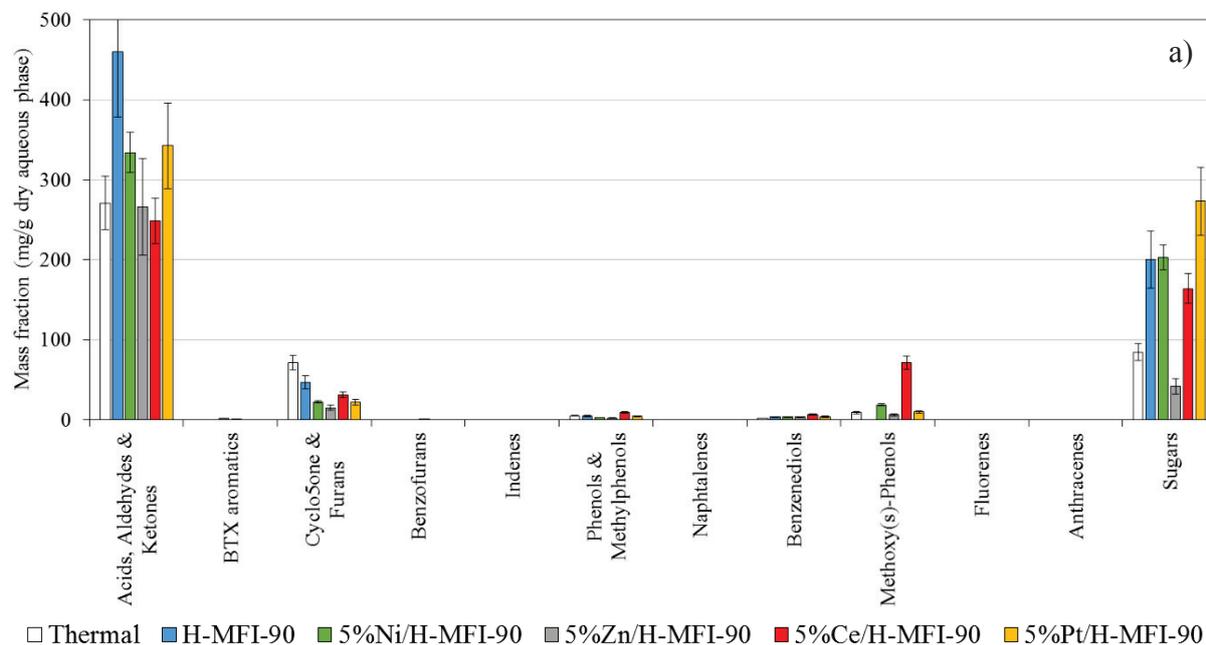
Tous les catalyseurs dépolymérisent les composés de la phase organique. Les catalyseurs à base de Ni, Ce et Pt ne modifie quasiment pas les masses molaires moyennes voire même l'augmente avec le platine par rapport à la zéolithe MFI. On observe l'apparition d'un pic vers 400 g.mol⁻¹. Au final la phase organique obtenue avec le catalyseur à base de zinc est très différente des autres et sa masse molaire moyenne est diminuée de 22 g.mol⁻¹ par rapport à la zéolithe.

Mis à part le catalyseur à base de Zn, les métaux ont peu d'effet sur la dépolymérisation (ou conversion des molécules lourdes) par rapport à la zéolithe MFI. Ceci peut s'expliquer par une réduction du nombre de sites acides remplacé par les métaux^[33] ou un blocage de l'accès aux sites acides. Cependant le catalyseur à base de zinc améliore la dépolymérisation en diminuant la masse molaire de la phase organique dans la gamme 250-800 g.mol⁻¹. La plus grande mésoporosité de ce catalyseur peut permettre l'accès à davantage de macromolécules qui sont dépolymérisées. La mésoporosité des catalyseurs est reconnu comme étant efficaces en pyrolyse catalytique^[4, 20,34-37].

b) Quantification par GC×GC

- Phase aqueuse :

Les fractions massiques des familles et des composés dans la phase aqueuse selon les catalyseurs testés sont recensées sur la **Figure V.45 a) et b)**.



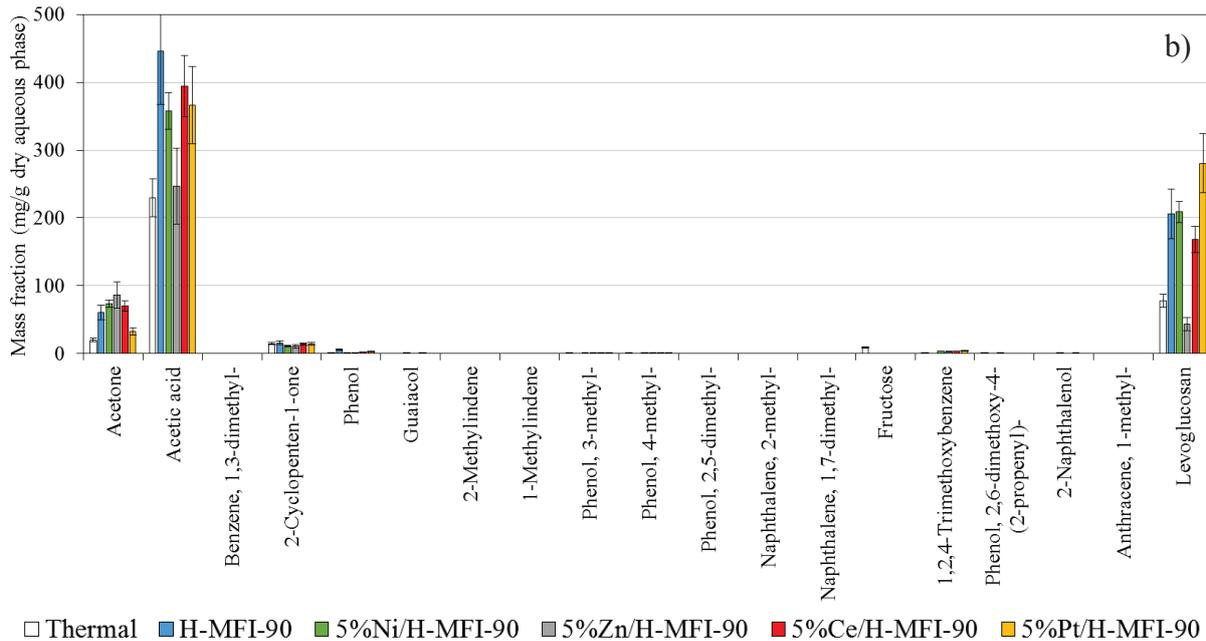
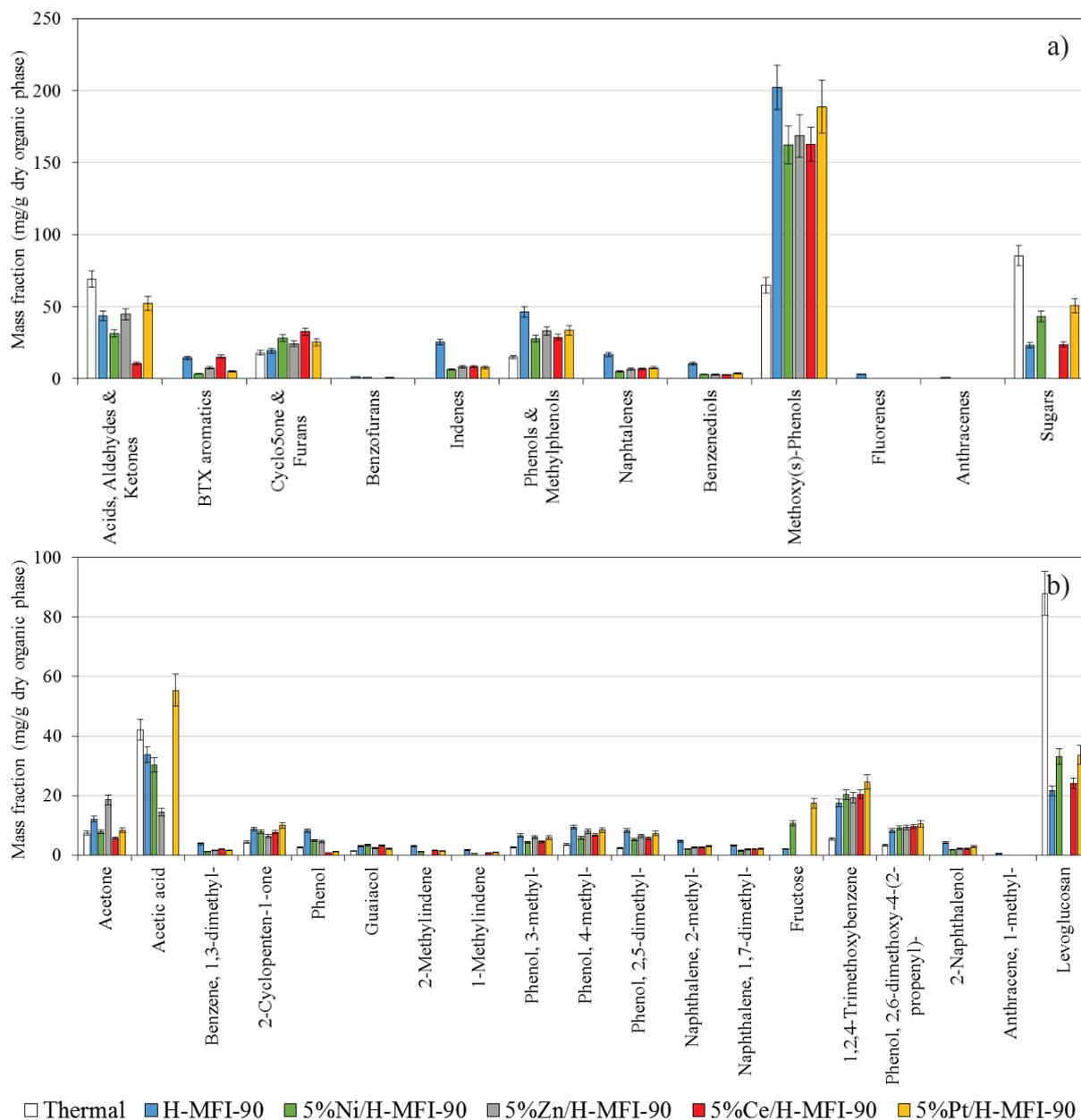


Figure V.45 : Fractions massiques par gramme de phase aqueuse sèche a) des familles et b) des composés chimiques présents dans la phase aqueuse selon les catalyseurs testés

Avec la zéolithe H-MFI-90 on observe une augmentation de la fraction massique des acides, aldéhydes et cétones dans la phase aqueuse jusqu'à 460 mg/g de phase aqueuse sèche. La présence des métaux réduit cette famille, surtout avec les oxydes métalliques ZnO et CeO₂, respectivement de 193 et 211 mg/g. Les oxydes métalliques sont très efficaces pour convertir les acides carboxyliques [38-42]. Les furanes et cyclopentanes sont également réduits en présence des catalyseurs métalliques d'une vingtaine de mg/g. Au contraire, les métaux favorisent l'apparition des sucres en phase aqueuse sauf le 5%Zn/H-MFI-90 qui réduit cette famille et le levoglucosan. L'acide acétique est aussi fortement diminué par le catalyseur à base de zinc (-199 mg/g), un peu moins par les autres métaux. On observe que l'acétone, qui est un produit de la conversion de l'acide acétique, augmente dans la phase aqueuse jusqu'à 86 mg/g en présence du catalyseur au zinc.

- Phase organique :

La **Figure V.46 a) et b)** donne les fractions massiques des familles et des composés dans la phase organique selon les catalyseurs testés.



□ Thermal ■ H-MFI-90 ■ 5%Ni/H-MFI-90 ■ 5%Zn/H-MFI-90 ■ 5%Ce/H-MFI-90 ■ 5%Pt/H-MFI-90
Figure V.46 : Fractions massiques par gramme de phase organique sèche a) des familles et b) des composés chimiques présents dans la phase organique selon les catalyseurs testés

Les fractions massiques en méthylphénols et méthoxyphénols sont réduites par l'utilisation des catalyseurs métaux sur zéolithe par rapport au catalyseur de référence, très certainement par une dépolymérisation moins importante comme le montre l'analyse GPC. C'est également le cas des composés désoxygénés et des benzènediols qui perdent entre 10 et 20 mg/g par rapport aux fractions massiques obtenues en présence de la zéolithe H-MFI-90. On notera la légère progression des furanes et cyclopenténones. Le catalyseur 5%Ce/H-MFI-90 a nettement réduit la famille des acides, aldéhydes et cétones (11 mg/g) jusqu'à éliminer complètement l'acide acétique. Toutefois, on ne retrouve pas plus d'acétone dans les liquides correspondant au produit majoritairement formé avec le Ce [38,39]. Cela peut être dû à l'évaporation de ce composé volatil dans les phases de séparation/récupération des fractions. Le catalyseur 5%Zn/H-MFI-90 a, pour sa part, éliminé les sucres (levoglucosan et fructose).

- Total des liquides par gramme de bois sec :

Enfin la **Figure V.47 a)** et **b)** donne les fractions massiques de l'ensemble des familles et des composés, phase aqueuse plus phase organique, ramenés par gramme de bois sec.

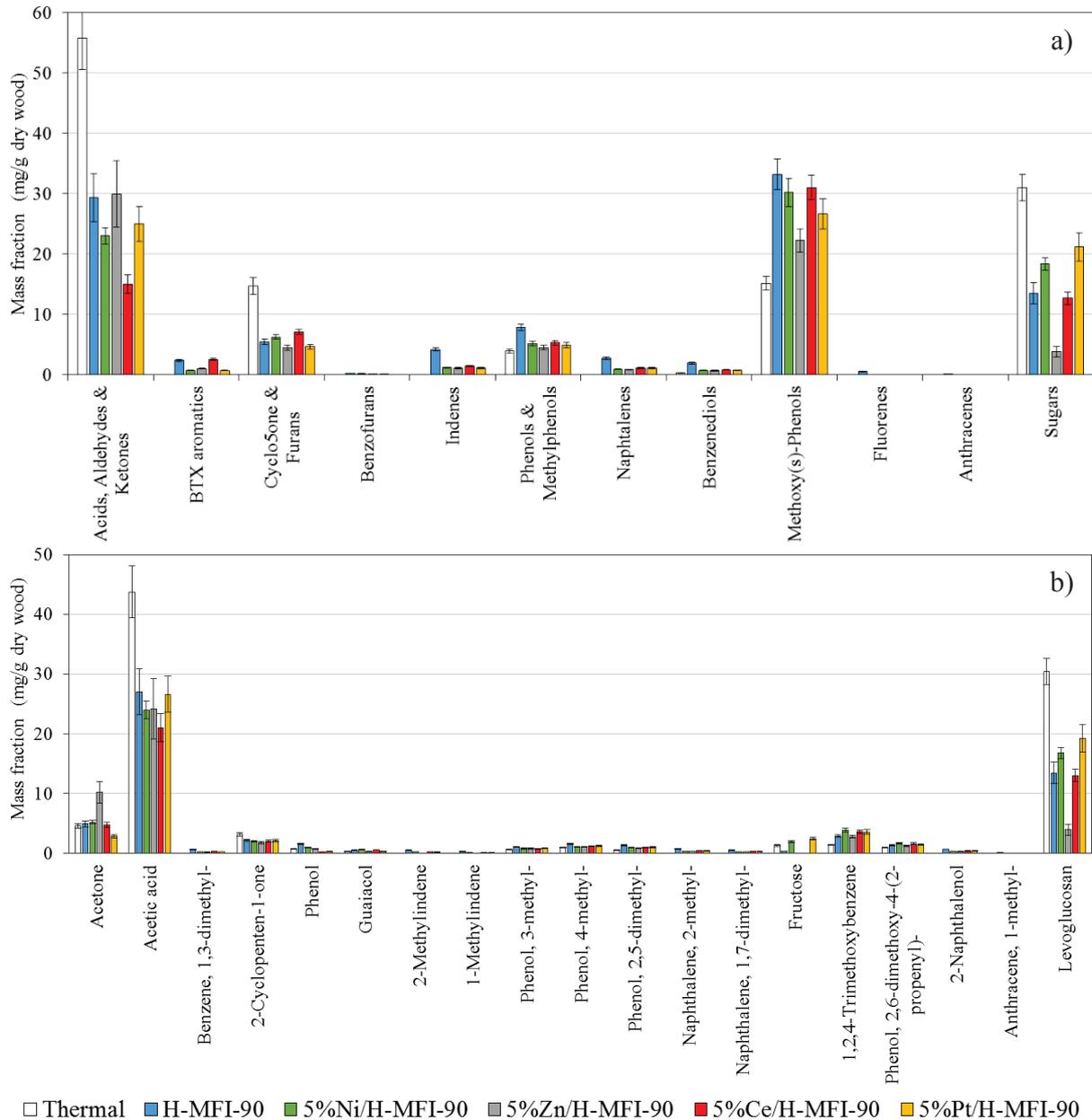


Figure V.47 : Fractions massiques par gramme de bois sec a) des familles chimiques et b) des composés présents dans la totalité des liquides selon les catalyseurs testés

Avec les métaux, les fractions massiques des composés désoxygénés (BTX, indènes, naphtalènes, fluorènes et anthracènes), les benzènediols, les méthylphénols et les méthoxyphénols ont diminué. Ainsi, globalement, moins de produits sont quantifiés en présence des catalyseurs métalliques. Le bilan est plus contrasté pour les autres familles en fonction du catalyseur utilisé. Par rapport au catalyseur de référence, 5%Zn/H-MFI-90 conduit à une légère augmentation de la fraction massique des acides, aldéhydes et cétones. Cependant ceci est dû à l'augmentation de l'acétone (+5 mg/g) lorsque l'acide acétique est convertit (-3 mg/g). Les sucres diminuent fortement avec ce catalyseur (-9 mg/g) tout comme les méthoxyphénols (-11 mg/g). 5%Ce/H-MFI-90 contribue à la diminution de la famille des acides

produits (-6 mg/g d'acide acétique notamment) mais l'acétone, produit très valorisable, n'a pas été augmenté pour autant. La fraction massique des sucres a aussi été diminuée. Enfin les catalyseurs 5%Ni/H-MFI-90 et 5%Pt/H-MFI-90 se comportent sensiblement de la même manière sur les différentes familles, avec un léger avantage pour le nickel qui convertit davantage les acides et les sucres et produit plus de méthoxyphénols.

c) RMN ¹³C

La quantification relative des fonctions chimiques sur la totalité des phases organiques est donnée sur la **Figure V.48**.

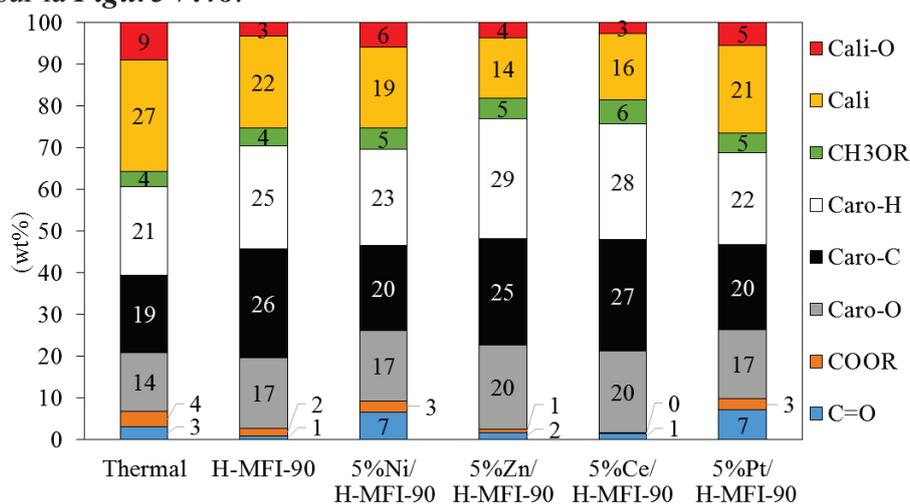


Figure V.48 : Quantification relative des liaisons chimiques par RMN ¹³C des phases organiques selon les catalyseurs testés

La zéolithe a essentiellement réduit la part des carbones aliphatiques au profit des aromatiques ce qui suggère soit la conversion de molécules aliphatiques en produits gazeux, soit la transformation de composés carbohydrates en composés furaniques puis en aromatiques comme proposé par Carlon ^[15] et Jae ^[16]. La présence du zinc et du cérium accroît cet effet, avec respectivement une perte de 7% et 6% massique en aliphatiques et un gain de 6% et 7% en aromatiques. Ces catalyseurs, sous forme d'oxyde, réduisent également les liaisons acides carboxyliques et carbonyles. Ce qui n'est pas le cas des catalyseurs à base de nickel et du platine qui contribuent à l'augmentation de ces liaisons dans la phase organique. De plus, avec ces catalyseurs la part des carbones aromatiques diminuent et la conversion des aliphatiques n'est pas améliorée.

Les catalyseurs sous forme d'oxyde métallique CeO₂ et ZnO supportés sur la zéolithe H-MFI-90 améliorent la qualité de la phase organique en favorisant la formation de composés aromatiques.

d) Analyse élémentaire

Le **Tableau V.3** donne les propriétés (composition élémentaire et teneur en eau mesurée par Karl-Fisher) des phases organiques et des phases aqueuses obtenues pour les différents catalyseurs.

Phase	Catalyst	C dry (wt%)	H dry (wt%)	O* dry (wt%)	H ₂ O (wt%)	HHV (MJ.kg ⁻¹)
Total	Thermal	61.6 ± 1.2	7.0 ± 0.2	31.4 ± 1.1	38.9 ± 0.2	25.2
Organic	H-MFI-90	66.9 ± 0.6	6.8 ± 0.1	26.2 ± 0.6	12.5 ± 0.1	27.6
	5%Ni/H-MFI-90	75.3	6.6	17.8	15.6	31.7
	5%Zn/H-MFI-90	80.3	6.4	12.8	18.0	34.0
	5%Ce/H-MFI-90	75.9	6.6	17.0	13.4	32.0
	5%Pt/H-MFI-90	79.9	5.9	13.9	21.8	32.9
Aqueous	H-MFI-90	69.2 ± 0.9	9.1 ± 0.7	21.4 ± 2.4	86.3 ± 0.2	/
	5%Ni/H-MFI-90	58.0	9.8	30.1	81.8	
	5%Zn/H-MFI-90	29.3	10.9	59.3	72.0	
	5%Ce/H-MFI-90	48.1	9.9	39.8	80.7	
	5%Pt/H-MFI-90	60.1	9.0	30.1	76.7	

Tableau V.3 : Propriétés de la phase organique et de la phase aqueuse des bio-huiles de pyrolyse obtenues en présence des différents catalyseurs

On peut constater que la quantité de C et de O avec la zéolithe H-MFI-90 dans la fraction organique est proche de celle mesurée dans le liquide total en thermique. Les quantités d'eau étant indiquées et différentes dans les deux cas. La présence des métaux conduit à la réduction de la quantité d'oxygène dans la phase organique et par conséquent celle du carbone augmente jusqu'à 75-80% massique environ sur base sèche. Cependant la part de l'eau dans les phases organiques obtenues avec les métaux augmente, notamment avec le Zn et le Pt. Dans la phase aqueuse, on observe des variations sur les pourcentages en carbone et en oxygène selon la nature du métal imprégné, mais globalement les teneurs de C baissent tandis que l'O augmente. Avec le Zn, la teneur en carbone dans la phase aqueuse est très faible. L'oxygène qui est ici déduit est de ce fait important. La part de l'eau est également réduite par rapport à la teneur en eau dans la phase aqueuse obtenu en présence du catalyseur zéolithe de référence.

Les phases organiques sont représentés sur un diagramme de Van Krevelen sur la Figure V.49 et comparés avec la bio-huile thermique (phase organique + phase aqueuse).

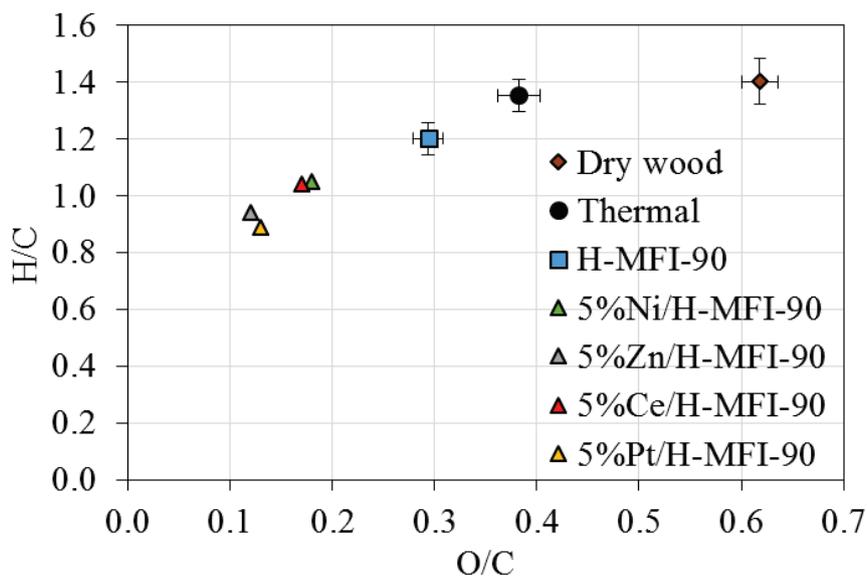


Figure V.49 : Diagramme de Van Krevelen des phases organiques sèches obtenues par pyrolyse en présence des différents catalyseurs et comparés à une bio-huile thermique et au bois sec

Les catalyseurs métalliques permettent d'obtenir des ratios O/C et H/C plus faibles pour les phases organiques. Les bilans carbonés ont montré que le carbone était peu éliminé de la phase organique contrairement à l'oxygène et à l'hydrogène.

III.2.6. Bilan sur l'ensemble des produits

La **Figure V.50** représente la distribution des produits finalement obtenus en mg/g de bois pour tous les catalyseurs et la pyrolyse thermique.

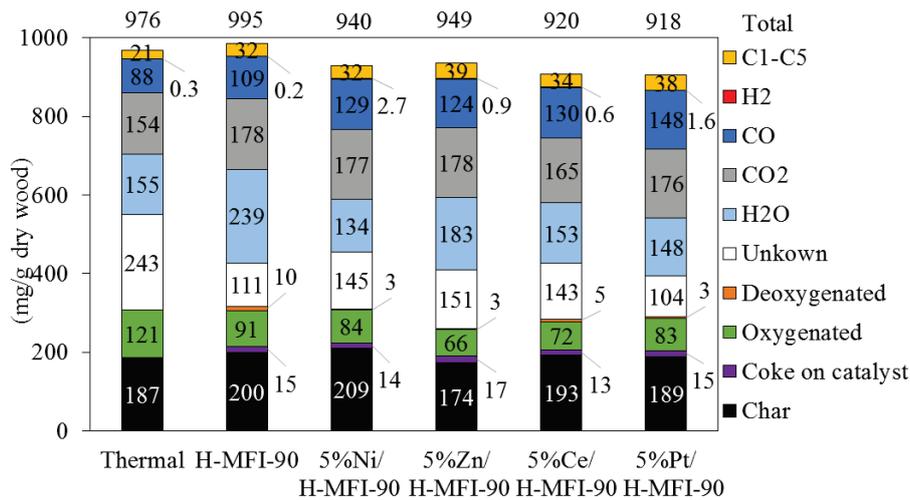


Figure V.50 : Produits de la pyrolyse selon les différents catalyseurs

L'élimination de l'oxygène est l'objectif principal afin d'atteindre des liquides compatibles avec des carburants fossiles mais il serait souhaitable de conserver l'hydrogène afin d'augmenter le ratio H/C pour s'approcher de celui des fuels compris entre 1,5 et 2 en général. L'ajout d'hydrogène au cours de la pyrolyse est ainsi une possibilité pour hydrogéner et augmenter le ratio H/C. Ainsi nous avons réalisé l'addition de 1% d'H₂ dans une expérience de pyrolyse avec le catalyseur 5%Ni/H-MFI-90. Il a été montré dans cette étude (**Annexe J**) que cet ajout permettait d'améliorer la qualité de la bio-huile et d'augmenter le ratio de désoxygénés. Cette étude est prometteuse et mérite d'être étendue aux catalyseurs métalliques.

Une étape ultérieure d'hydrodésoxygénation (HDO) et/ou de FCC sera de toutes façons nécessaire afin d'atteindre les spécifications d'un carburant. Toutefois la qualité obtenue pour l'huile permettra un hydrotraitement plus doux et sans doute unique alors que les bio-huiles de pyrolyses traditionnelles doivent subir plusieurs traitements sous pression d'H₂ plus ou moins sévères.

Conclusion

Un banc de test de pyrolyse a été élaboré dans le but de convertir les vapeurs de pyrolyse tout juste formées sur différents catalyseurs. Après des tests préliminaires et conformément aux résultats de la littérature, la zéolithe H-MFI-90 a été définie comme le catalyseur de référence.

Des expériences ont été réalisées afin de comparer les différents produits (solides, liquides, gazeux) obtenus par simple pyrolyse thermique et ceux obtenus en présence du catalyseur de référence. Les moyennes et les incertitudes de mesures et de reproductibilité ont été déterminées. L'analyse des gaz a montré une production accrue en présence du catalyseur sur l'ensemble des gaz mais surtout en CO et CO₂. La présence du catalyseur fait apparaître clairement une séparation de phase dans les liquides. Ainsi, l'analyse multi techniques de ces deux fractions a permis d'obtenir des résultats complémentaires nécessaires à la compréhension du fonctionnement des catalyseurs. La SEC a montré que la dépolymérisation/conversion des macromolécules était favorisée par la zéolithe H-MFI-90 ayant pour conséquence une diminution de la masse molaire moyenne. Cette diminution a permis la quantification par GC×GC de davantage de produits, essentiellement des composés phénoliques issus de la dépolymérisation de la lignine. Globalement, les composés solubles en phase aqueuse (acides, aldéhydes, cétones et sucres) voient leurs fractions massiques diminuer et ceci a été confirmé par les bilans carbones qui ont montré la diminution du carbone dans la phase. Ces familles sont composées majoritairement de carbones aliphatiques et sont solubles en phase aqueuses. Ainsi s'ils n'ont pas été convertis, ils seront davantage présents dans la phase aqueuse, libérant la phase organique de leur présence et augmentant ainsi la part des carbones aromatiques dans la phase organique, quantifié par RMN ¹³C. La part de l'eau produite a été accrue faisant de la déshydratation la première voie de désoxygénation devant la décarboxylation et la décarbonylation. La quantification de produits désoxygénés a ainsi pu être réalisée mais ils représentent moins, en masse, que les dépôts carbonés sur le catalyseur. Ce « coke » se forme très rapidement au vu de la perte de charge rapide du début de réaction. Il s'agit d'un « coke » externe car des expériences de variation du temps de pyrolyse ont montré que le catalyseur semblait conserver une activité jusqu'à 150 minutes de réaction où la production d'hydrogène atteint un palier. Ainsi ce « coke » interne se forme plus lentement que le précédent.

Le changement relatif au temps de réaction et à la masse de catalyseur ont montré des cohérences sur les quantités de gaz produites, mais aussi dans la quantification des bio-huiles. En effet, l'évolution de la famille des méthoxyphénols montre une excellente relation avec le ratio catalyseur / biomasse. L'effet catalytique de l'insert aide à la dépolymérisation des macromolécules et permet une séparation entre la phase organique et la phase aqueuse.

L'ajout de métaux par imprégnation à la zéolithe H-MFI-90 favorise la désoxygénation par la décarbonylation. Les réactions de déshydratation par l'acidité de la zéolithe sont réduites. Les ratios H/C et O/C sont diminués dans la phase organique. Les métaux présents sous forme d'oxyde sont efficaces pour réduire les familles des acides, aldéhydes, cétones et sucres. De plus, ils permettent une meilleure conversion en formant davantage de carbones aromatiques, mais non-désoxygénés, dans la phase organique. Cependant la présence des métaux est néfaste à la production de BTX ou des autres familles de composés désoxygénés détectables en GC×GC, ainsi qu'à la formation des composés phénoliques contrairement à la zéolithe sans imprégnation. La conversion des macromolécules est également moins poussée sur les catalyseurs métalliques, excepté pour le 5%Zn/H-MFI-90. Finalement, l'imprégnation des métaux améliore la qualité de la bio-huile en diminuant l'oxygène, tout en conservant davantage de composés, quantifiés ou inconnus, par rapport à la zéolithe H-MFI-90.

L'oxyde de zinc associé à la zéolithe H-MFI-90 semble être un catalyseur prometteur pour la conversion des vapeurs de pyrolyse.

Références bibliographiques

- [1] B.B. Uzun, N. Sarioğlu, *Fuel Processing Technology*, 90 (2009) 705.
- [2] C. Mukarakate, X. Zhang, A.R. Stanton, D.J. Robichaud, P.N. Ciesielski, K. Malhotra, B.S. Donohoe, E. Gjersing, R.J. Evans, D.S. Heroux, R. Richards, K. Iisa, M.R. Nimlos, *Green Chemistry*, 16 (2014) 1444.
- [3] M.C. Samolada, a. Papafotica, I. a. Vasalos, *Energy & Fuels*, 14 (2000) 1161.
- [4] M.S. Abu Bakar, J.O. Titiloye, Catalytic pyrolysis of rice husk for bio-oil production, in: *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 2013: pp. 362–368.
- [5] A. Pattiya, J.O. Titiloye, a. V. Bridgwater, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 81 (2008) 72.
- [6] S. Kelkar, C.M. Saffron, K. Andreassi, Z. Li, A. Murkute, D.J. Miller, T.J. Pinnavaia, R.M. Kriegel, *Applied Catalysis B: Environmental*, 174–175 (2015) 85.
- [7] A. Zheng, Z. Zhao, S. Chang, Z. Huang, H. Wu, X. Wang, F. He, H. Li, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 383–384 (2014) 23.
- [8] D.P. Gamliel, H.J. Cho, W. Fan, J.A. Valla, *Applied Catalysis A: General*, 522 (2016) 109.
- [9] S. Kelkar, C.M. Saffron, Z. Li, S.-S. Kim, T.J. Pinnavaia, D.J. Miller, R. Kriegel, *Green Chemistry*, 16 (2014) 803.
- [10] S. Vichaphund, D. Aht-ong, V. Sricharoenchaikul, D. Atong, *Renewable Energy*, 79 (2015) 28.
- [11] S. Vichaphund, D. Aht-ong, V. Sricharoenchaikul, D. Atong, *Renewable Energy*, 65 (2014) 70.
- [12] A. Boateng, C. Mullen, C.M. McMahan, M.C. Whalen, K. Cornish, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 87 (2010) 14.
- [13] R.R. Davda, J.W. Shabaker, G.W. Huber, R.D. Cortright, J.A. Dumesic, *Applied Catalysis B: Environmental*, 56 (2005) 171.
- [14] A.H. Zacher, D.C. Elliott, M. V Olarte, D.M. Santosa, F. Preto, *Energy&Fuels*, 28 (2014) 7510.
- [15] T.R. Carlson, J. Jae, Y.C. Lin, G.A. Tompsett, G.W. Huber, *Journal of Catalysis*, 270 (2010) 110.
- [16] J. Jae, G. a. Tompsett, A.J. Foster, K.D. Hammond, S.M. Auerbach, R.F. Lobo, G.W. Huber, *Journal of Catalysis*, 279 (2011) 257.
- [17] K. Moljord, P. Magnoux, M. Guisnet, *Catalysis Letters*, 28 (1994) 53.
- [18] S. Hamieh, *Transformation des alcools sur zéolithes protoniques : “rôle paradoxal du coke,”* 2013.
- [19] M. Guisnet, P. Magnoux, *Applied Catalysis A: General*, 212 (2001) 83.
- [20] G. Fogassy, N. Thegarid, Y. Schuurman, C. Mirodatos, *Energy & Environmental Science*, 4 (2011) 5068.
- [21] M. Guisnet, P. Magnoux, D. Martin, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 111 (1997) 1.
- [22] P.T. Williams, N. Nugranad, *Energy*, 25 (2000) 493.
- [23] G. Yildiz, M. Pronk, M. Djokic, K.M. Van Geem, F. Ronsse, R. Van Duren, W. Prins, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 103 (2013) 343.
- [24] P. a. Horne, N. Nugranad, P.T. Williams, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 34 (1995) 87.
- [25] P. a. Horne, P.T. Williams, *Fuel*, 75 (1996) 1043.
- [26] R. French, S. Czernik, *Fuel Processing Technology*, 91 (2010) 25.
- [27] M.M. Yung, A.K. Starace, C. Mukarakate, A.M. Crow, M.A. Leshnov, K.A. Magrini,

- Energy and Fuels*, 30 (2016) 5259.
- [28] Q. Lu, Z.F. Zhang, C.Q. Dong, X.F. Zhu, *Energies*, 3 (2010) 1805.
- [29] C. Torri, M. Reinikainen, C. Lindfors, D. Fabbri, A. Oasmaa, E. Kuoppala, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 88 (2010) 7.
- [30] X. Zhang, L. Sun, L. Chen, X. Xie, B. Zhao, H. Si, G. Meng, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 108 (2014) 35.
- [31] M.I. Nokkosmäki, E.T. Kuoppala, E.A. Leppämäki, A.O.I. Krause, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 55 (2000) 119.
- [32] R.R. Davda, J.W. Shabaker, G.W. Huber, R.D. Cortright, J.A. Dumesic, *Applied Catalysis B: Environmental*, 43 (2003) 13.
- [33] W.B. Widayatno, G. Guan, J. Rizkiana, J. Yang, X. Hao, A. Tsutsumi, A. Abudula, *Applied Catalysis B: Environmental*, 186 (2016) 166.
- [34] S.J. Choi, S.H. Park, J.K. Jeon, I.G. Lee, C. Ryu, D.J. Suh, Y.K. Park, *Renewable Energy*, 54 (2013) 105.
- [35] H.J. Park, H.S. Heo, J.K. Jeon, J. Kim, R. Ryoo, K.E. Jeong, Y.K. Park, *Applied Catalysis B: Environmental*, 95 (2010) 365.
- [36] E. Antonakou, A. Lappas, M.H. Nilsen, A. Bouzga, M. Stöcker, *Fuel*, 85 (2006) 2202.
- [37] E.F. Iliopoulou, E. V. Antonakou, S. a. Karakoulia, I. a. Vasalos, a. a. Lappas, K.S. Triantafyllidis, *Chemical Engineering Journal*, 134 (2007) 51.
- [38] J. Adam, E. Antonakou, A. Lappas, M. Stöcker, M.H. Nilsen, A. Bouzga, J.E. Hustad, G. Øye, *Microporous and Mesoporous Materials*, 96 (2006) 93.
- [39] R.W. Snell, B.H. Shanks, *Applied Catalysis A: General*, 451 (2013) 86.
- [40] R.W. Snell, B.H. Shanks, *ACS Catalysis*, 3 (2013) 783.
- [41] K.S. Kim, M. a. Barteau, *Journal of Catalysis*, 125 (1990) 353.
- [42] A.J. Crisci, H. Dou, T. Prasomsri, *ACS Catalysis*, 4 (2014) 4196.
- [43] T.K. Phung, A. a. Casazza, B. Aliakbarian, E. Finocchio, P. Perego, G. Busca, *Chemical Engineering Journal*, 215–216 (2013) 838.
- [44] W. Ge, J.H. Zhang, C.M. Pedersen, T. Zhao, F. Yue, C. Chen, P. Wang, Y. Wang, Y. Qiao, *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 4 (2016) 1193.

Conclusion générale

Conclusion générale

Dans le contexte actuel de volonté de réduire l'utilisation et la dépendance aux énergies fossiles notamment dans les transports, les biocarburants de seconde génération représentent une solution, à court et moyen terme. Les bio-huiles de pyrolyse sont des combustibles liquides qui nécessitent des traitements coûteux pour être stabilisés et miscibles avec des carburants classiques. L'ajout d'un catalyseur au cours du procédé de pyrolyse afin de convertir les vapeurs *in situ* est un moyen d'améliorer la qualité des bio-huiles générées à plus faible coût. La meilleure qualité d'une bio-huile passe par la réduction de sa teneur en composés acides et par l'élimination partielle de l'oxygène.

Afin de satisfaire ces objectifs, des tests de conversion de molécules modèles sur des catalyseurs acides ont été réalisés. L'acide acétique et le gaïacol, molécules présentes dans les bio-huiles ont été choisies car elles réunissaient les deux principaux enjeux : la réduction de l'acidité en convertissant les acides carboxyliques dont l'acide acétique est le principal représentant dans les huiles, la réduction des composés oxygénés dont le gaïacol, qui est représentatif des dérivés de la lignine et typiquement réfractaire à la désoxygénation. Les zéolithes ont été plébiscitées dans ce type de transformation et après un criblage de divers solides acides, l'étude a confirmé la zéolithe H-MFI avec un ratio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 90 comme catalyseur performant pour la conversion des deux molécules. L'acide acétique forme principalement de l'acétone, produit d'intérêt par sa tendance à s'aldoliser. Le gaïacol forme majoritairement du catéchol par déméthylation de la fonction méthoxy. La formation de produits intéressants (BTX) a également été détectée sur les deux molécules modèles montrant qu'une désoxygénation était possible grâce aux sites acides de Brønsted. Sa forte acidité et sa résistance face aux dépôts carbonés sont les raisons qui ont fait de la zéolithe H-MFI-90 le catalyseur le plus efficace parmi ceux testés.

En parallèle, afin de réaliser la conversion des vapeurs de pyrolyse d'une charge réelle de bois, sur les catalyseurs, un banc de test a été construit. Afin de satisfaire notre cahier des charges et d'étudier la conversion des vapeurs en semi-continu, nous avons fait l'acquisition d'un doseur de solide dans le but d'injecter les copeaux de bois de hêtre par doses successives. Un réacteur comportant un double lit a été élaboré dans le but d'avoir un lit catalytique et que le catalyseur ne soit pas affecté par les charbons de pyrolyse qui sont retenus sur le premier lit. La condensation et la récupération ont été des enjeux cruciaux afin de s'assurer du prélèvement d'échantillon représentatif pour les analyses. La combinaison des diverses techniques analytiques disponible au laboratoire (GC×GC-MS, GC×GC-FID, GPC, RMN, analyses élémentaires, Karl-Fisher...) a également été un appui indispensable pour la compréhension de ce mélange complexe que sont les bio-huiles. Une attention particulière a été portée à la quantification des monomères dans la fraction liquide par GC×GC. La fraction lourde est quant à elle, plus difficile à caractériser.

Les premiers tests effectués ont confirmés la supériorité de la zéolithe H-MFI-90 en accord avec la bibliographie. Des tests de référence de pyrolyse thermique (sans catalyseur) et en présence de la zéolithe ont montrés dans l'ensemble une bonne reproductibilité des expériences. Les bilans massiques sont supérieurs à 90% et les bilans carbonés également. Des bilans oxygènes et hydrogènes ont aussi été déterminés. La présence du catalyseur conduit à une nette séparation de phase dans les liquides en raison d'une plus grande quantité d'eau formée. L'augmentation de la fraction massique de la phase aqueuse, s'accompagne d'une réduction de la teneur en carbone dans cette phase. La phase organique (ou bio-huile), fraction que l'on souhaite valoriser, ne voit sa qualité que très peu améliorée en présence de la zéolithe H-MFI. Le carbone éliminé de la phase aqueuse se retrouve dans la phase gazeuse sous forme de CO, CO₂ et C₁-C₅. Les gaz, quantifiés par micro-GC, sont ainsi formés en plus grande

Conclusion générale

quantité en présence du catalyseur par rapport à la pyrolyse thermique. L'analyse des liquides par Karl-Fisher montre que la formation de l'eau est également accrue. Ainsi, la catalyse favorise majoritairement les trois réactions de désoxygénation selon le classement suivant:

Déshydratation > Décarbonylation > Décarboxylation

Les réactions de Water-Gas-Shift et de reformage peuvent avoir lieu lors de la pyrolyse catalytique. La présence de l'eau est cependant réduite dans la phase organique. Lors de l'utilisation de la zéolithe, la proportion de produits quantifiés par GC×GC augmente grâce à la dépolymérisation/conversion des macromolécules, observée par GPC. Cette dépolymérisation conduit à quantifier plus de composés phénoliques dans la phase organique mais l'on observe également l'apparition de composés désoxygénés. Les acides, aldéhydes, cétones et sucres, sont les produits les plus grandement convertis mais ne sont pas totalement éliminés ; ils ont été transférés dans la phase aqueuse. La RMN du ^{13}C indique globalement la diminution des carbones aliphatiques au profit de carbones aromatiques dans la phase organique. Un « macro-coke » se forme très rapidement à la surface du catalyseur entraînant une perte de charge importante et mesurable en début de réaction. Cependant la désactivation du catalyseur n'est probablement effective qu'après plus de deux heures. Ainsi le « coke » interne se forme lentement dans les micropores de la zéolithe H-MFI expliquant que les petites molécules ayant accès à cette porosité soient convertit plus facilement.

Les changements des temps de réaction et de masse de catalyseur ont montré des cohérences sur les quantités de gaz produites mais aussi dans la quantification des bio-huiles. Plus le ratio catalyseur / biomasse est important, plus les méthoxyphénols ont été quantifiés dans la phase organique.

Nous avons ensuite étudié l'effet de métaux tels que Ni, Pt, Zn, Ce supportés à hauteur de 5% sur la zéolithe H-MFI-90. L'utilisation de ces catalyseurs réduit les réactions de déshydratation en raison de la diminution de l'acidité et favorise la désoxygénation par décarbonylation. La présence de la forme oxyde des métaux comme ZnO et CeO₂ est efficace pour réduire les familles des acides, aldéhydes, cétones et sucres. Ces familles de carbones aliphatiques, si elles ne sont pas transformées en gaz, sont converties en carbone aromatiques dans la phase organique. Cependant la présence des métaux est néfaste à la production de BTX ou autres familles de composés désoxygénés détectables en GC×GC, ainsi qu'à la formation des composés phénoliques contrairement à la zéolithe pure. La conversion des macromolécules est également moins poussée sur les catalyseurs métalliques, excepté pour le 5%Zn/H-MFI-90.

Finalement, l'ajout des métaux par imprégnation à sec sur la zéolithe H-MFI-90 améliore la qualité de la phase organique en diminuant le ratio O/C. Il a été également montré que l'ajout d'1% d'H₂ dans la charge pouvait avoir un impact important sur l'activité du catalyseur 5%Ni/H-MFI-90 et cette étude doit être étendue à d'autres catalyseurs.

Enfin, même si les catalyseurs utilisés dans cette étude permettent d'obtenir une bio-huile de meilleure qualité et plus stable que lors d'une pyrolyse thermique, il est important de rappeler qu'une étape ultérieure d'hydrodésoxygénation (HDO) et/ou de FCC sera nécessaire afin d'atteindre les spécifications d'un carburant.

Annexes

Annexe A

Disponibilité de la ressource lignocellulosique

La production annuelle de matière lignocellulosique s'élève à 200 milliards de tonnes ^[1]. L'industrie papetière, la principale filière de transformation de lignocellulose n'en consomme que 3%. Avec l'émergence des bio-raffineries de 2ème génération, la part des industries chimiques dans la transformation de ces produits va croître. Ainsi en 2014, la production mondiale de biofuels a augmenté de 7,4% par rapport à l'année 2013, pour atteindre 70 792 000 tep (tonnes équivalent pétrole) dont 2 269 000 en France ^[2]. Selon l'Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie (ADEME), la biomasse disponible en France pour le secteur chimique atteindrait plus de 30 millions de tonnes en équivalent pétrole sans perturber les besoins alimentaires et en matériaux ^[3]. L'abondance de cette ressource est un élément clé pour son exploitation à grande échelle et pour satisfaire les besoins énergétiques et en carbone de demain.

Cependant, la faible densité énergétique et volumique de cette matière nécessite plusieurs étapes de transformation pour égaler celle du pétrole. A titre de comparaison, les dérivés pétroliers ont une teneur d'énergie de 42 MJ/kg alors que celle de la biomasse lignocellulosique se situe autour de 14 MJ/kg. Pourtant, le prix, en se basant sur la teneur en énergie de la lignocellulose, est beaucoup moins cher (0-3 \$/GJ) que celui du pétrole brute (7,1-14,2 \$/GJ) ^[1]. Actuellement, les moyens de conversion de la biomasse lignocellulosique ne sont pas rentables face à ceux du pétrole, car ils nécessitent un apport en énergie important. Cette faible efficacité dépend grandement de la qualité des matières premières, notamment en matière d'humidité, et donc de leur pouvoir calorifique inférieur. Par exemple, l'ADEME a déterminé le PCI en fonction de l'humidité entre les bois résineux et feuillus.

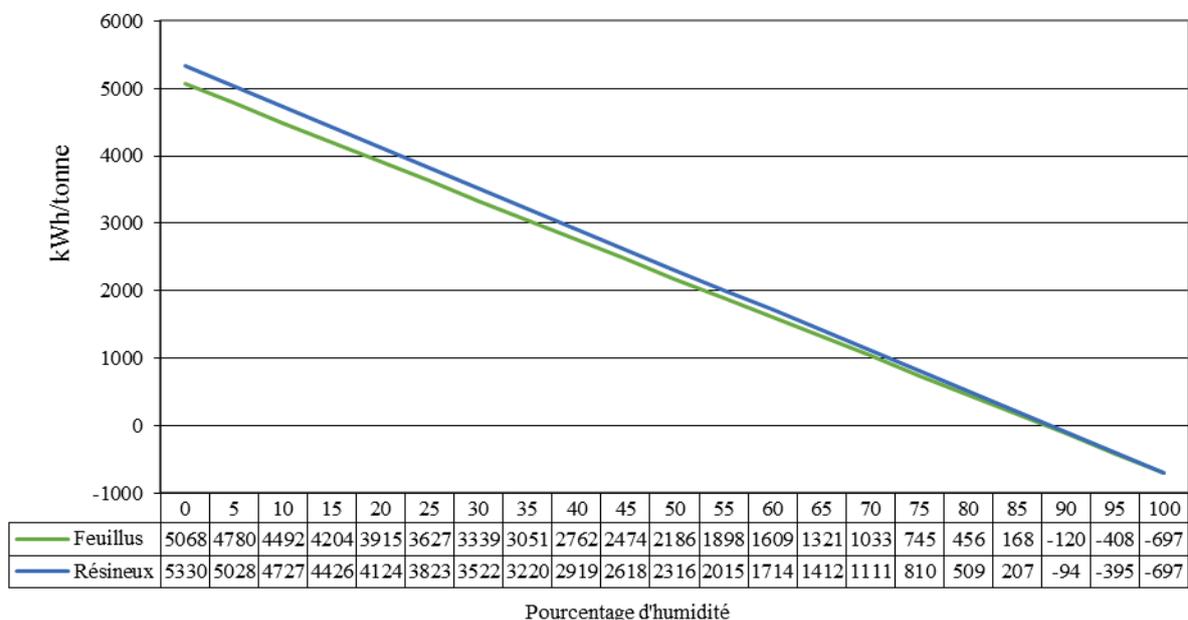


Figure 1 : PCI en fonction de l'humidité selon l'ADEME dans le bois ^[4]

De plus, l'humidité permet la prolifération de microorganismes qui peuvent altérer la matière de départ. Ainsi, les moyens d'acheminement et de stockage doivent répondre à ces contraintes, car cela peut avoir une grande influence sur la transformation ^[5].

Pour notre étude, nous nous sommes concentrés sur la lignocellulose de bois.

La forêt française

La forêt, selon l'Organisation des Nations Unies pour l'alimentation et l'agriculture (FAO), est un territoire occupant une superficie d'au moins 50 ares avec des arbres pouvant atteindre une hauteur supérieure à 5 mètres à maturité in situ, un couvert boisé de plus de 10% et une largeur moyenne d'au moins 20 mètres. Elle n'inclut pas les terrains boisés dont l'utilisation prédominante du sol est agricole ou urbaine.

La forêt en France métropolitaine couvre 16,5 millions d'hectares soit 30% du territoire (2/3 de feuillus et 1/3 de résineux) selon l'Institut national de l'information géographique et forestière (IGN). C'est l'occupation du sol la plus importante après l'agriculture qui couvre plus de la moitié de la France métropolitaine. La surface forestière (hors peupleraie) a progressé entre 1980 et 2011 d'environ 87 000 hectares par an, soit 0,6% par an. Les trois-quarts de la forêt française (12,2 millions d'hectares) appartiennent à des propriétaires privés. Le volume de bois sur pied est de 2,6 milliards de mètres cubes dont 64% de feuillus^[6].

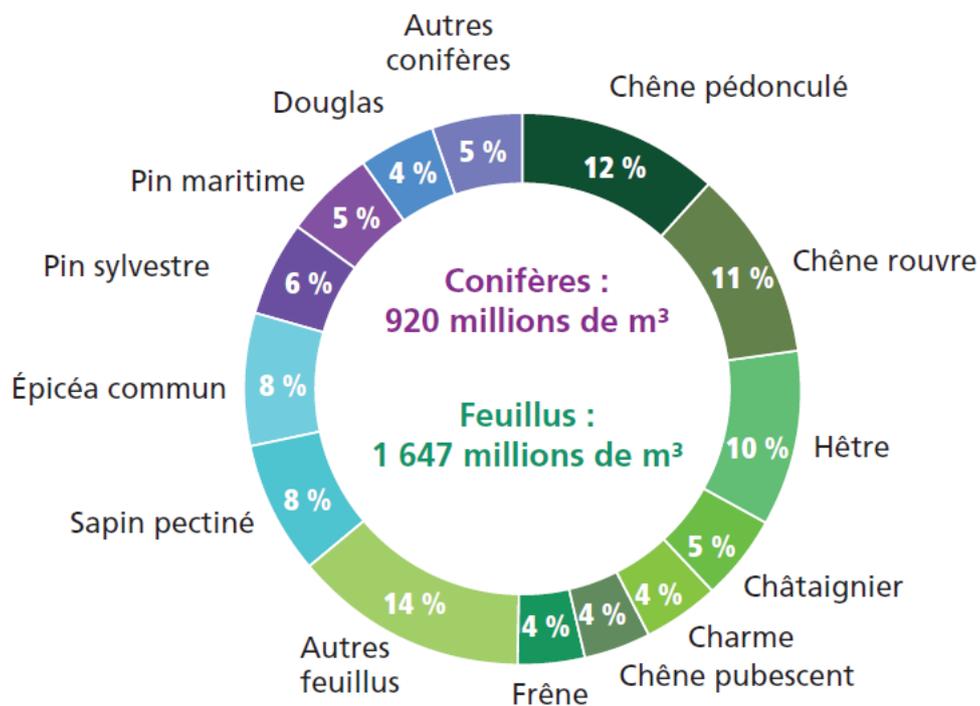


Figure 2 : Répartition du volume de bois vivant sur pied par essence en France^[6]

La production biologique nette annuelle s'élève à 81,8 millions de mètres cubes en moyenne sur la période 2004-2013 tandis que le prélèvement annuelle sur les années 2005-2013 est évalué à 41,4 millions de m³. Ainsi, l'objectif est une récolte de 21 millions de m³ de bois supplémentaires en 2020, dont plus de la moitié pour l'énergie, afin d'atteindre l'objectif ambitieux de 23 % des besoins énergétiques français couverts par les énergies renouvelables (biomasse compris) d'ici 2020 par le Grenelle de l'Environnement.

Disponibilités forestières pour l'énergie en France

Comme nous l'avons vu, la forêt française croît depuis les années 80 et la France prélève chaque année la moitié de son accroissement naturelle. Mais tout le bois récolté n'a pas pour unique but de servir à l'énergie. Ainsi, le volume de chaque arbre récoltable a été réparti en trois compartiments selon leur usage potentiel ^[7]:

- Le bois d'œuvre (BO) se rencontre dans la base du tronc de l'arbre. Il concerne tous les bois dont la découpe minimale est de 20 cm de diamètre et qui sont susceptibles d'être sciés ou déroulés et tranchés pour les billes de qualité exceptionnelle (ces derniers usages représentent environ 5% du volume de bois d'œuvre).
- Le bois d'industrie et énergie (BIBE) se situe dans la cime de l'arbre, dans les branches jusqu'à la découpe 7 cm (bois fort), et pour les arbres sans bois d'œuvre, dans la totalité des tiges.
- Les menus bois (MB) correspondent aux petites branches de moins de 7 cm de diamètre. Ils peuvent être valorisés en plaquette pour l'énergie, mais ils sont le plus souvent laissés en forêt pour des raisons économiques et environnementales (pauvreté des sols, sensibilité des sols au tassement).

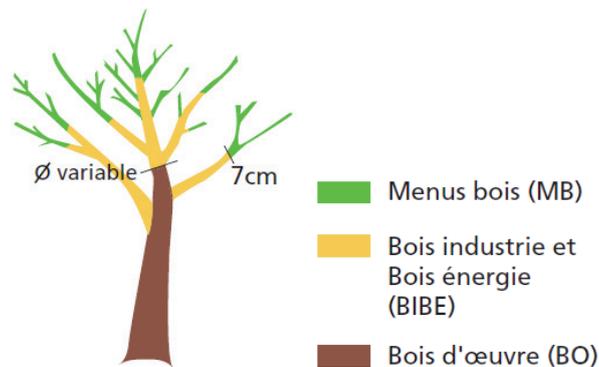


Figure 3 : Proportion de chaque compartiment du bois valorisable

Selon le ministère de l'Agriculture et de la Forêt, 18,5 Mm³ de BO pour le sciage les merrains, le bois sous rail, les placages et contre-plaqués, 10,4 Mm³ de bois d'industrie pour les pâtes à papier, les panneaux et d'autres utilisations, et 6,9 Mm³ de bois énergie pour la production d'énergie ou de biocarburants, ont été collectés en 2013.

La disponibilité de BIBE croît au fil du temps, à l'horizon 2031-2035 elle atteindrait 27,1 Mm³/an avec le scénario d'un maintien des pratiques actuelles de gestion de la forêt pendant les 20 prochaines années (+16% par rapport à la récolte actuelle) et 33,6 Mm³/an de BIBE avec le scénario de gestion des peuplements de façon à accroître les prélèvements de bois, soit +41% par rapport à la récolte actuelle. La proportion de BIBE potentiel libre, serait de 40% avec les hypothèses de valorisation adoptées selon l'étude de l'ADEME ^[7]. Cependant, actuellement près de 50% des feuillus récoltés, dont la dimension et la qualité pourraient a priori permettre des valorisations en BO, sont en fait valorisés en BIBE. Enfin, le plus fort potentiel de développement de la récolte se trouve dans les essences feuillues, et notamment le bois de hêtre.

Le bois de hêtre

Le Hêtre commun (*Fagus sylvatica*), couramment désigné simplement comme le hêtre est une espèce d'arbre à feuilles caduques, indigène d'Europe, appartenant à la famille des *Fagaceae*, tout comme le chêne et le châtaignier. Il est l'une des principales essences constitutives des forêts tempérées caducifoliées d'Europe où on peut le trouver en peuplements exclusifs de hêtraies pures ou le plus souvent associé à d'autres espèces majeures dans des forêts feuillues, principalement avec le Chêne rouvre, ou dans des forêts mixtes avec le Sapin pectiné ou l'Épicéa commun. A travers le monde, on ne répertorie pas moins de 11 espèces différentes, vivant toutes dans l'hémisphère Nord. Le hêtre fleurit irrégulièrement et son fruit, la faîne, est comestible [8]. Sa croissance est plutôt lente. Il pousse régulièrement jusqu'à une centaine d'années pour atteindre 30 à 40 mètres, cime large, et peut vivre 300 ans. En termes de volume, il est la troisième essence la plus présente en France (263 Mm³) après les chênes pédonculés et rouvres mais dont les croissances sont très lentes.

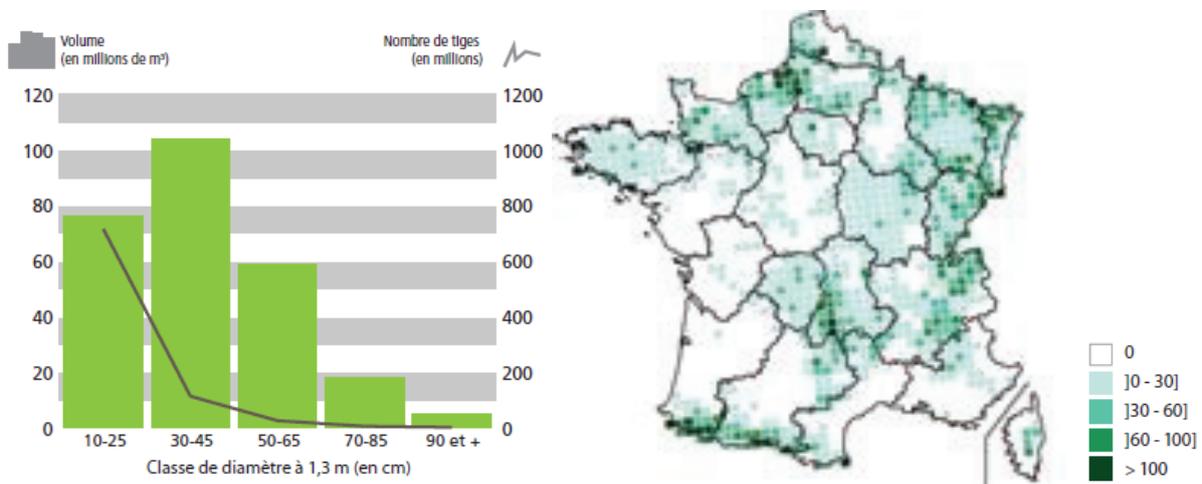


Figure 4 : a) Volume et nombre de tiges par classe de diamètre
b) Volume moyen à l'hectare en France [6]

D'après la **Figure 1.8**, environ 80 Mm³ de bois de hêtre serait destiné à l'industrie et à l'énergie ($\varnothing=10-25$ cm) mais nous avons vu que près de 50% des feuillus actuellement sont valorisés en BIBE ce qui signifie une ressource potentielle pouvant atteindre 131,5 Mm³.

Le hêtre est un bois mi-lourd, de densité comprise entre 0,6 et 0,8 (bois légers, $0,4 < d < 0,6$ et bois lourds $d < 0,8$). En général, il est de couleur jaune claire à rosée avec un aspect homogène sous une écorce mince, lisse et grise. Le pouvoir calorifique du hêtre anhydre est de 0,44 tep.

Essence Feuillus	PCI (kWh/tonne)	Essence Feuillus	PCI (kWh/tonne)
Acacia	5 270	Chêne	5 040
Châtaignier	5 190	Bouleau	5 020
Orme	5 170	Charme	4 970
Hêtre	5 140	Aulne	4 910
Frêne	5 090	Peuplier	4 890
Moyenne	5 070	Ecart maximum	380 soit 8%

Tableau 1 : PCI de différentes essences feuillues anhydres [4]

Au final, l'essence du bois n'a qu'une importance restreinte sur le pouvoir calorifique.

Pour conclure cette partie, le hêtre est un bon modèle pour étudier la conversion de la biomasse lignocellulosique, et notamment du bois.

Références bibliographiques

- [1] Y.H.P. Zhang, *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology*, 35 (2008) 367.
- [2] British Petroleum, *BP Statistical Review of World Energy June 2015*, 2015.
- [3] ADEME, *Evaluation de la bibliographique relative aux analyses de cycle de vie (ACV) appliquées aux productions lignocellulosiques*, 2009.
- [4] A. Propos, *Mesure des caractéristiques des combustibles bois ADEME*, 2001.
- [5] F. A. Aglevor, B. Rejai, D. Wang, A. Wiselogel, H. L. Chum, *Biomass and Bioenergy*, 7 (1994) 213.
- [6] Institut National de l'Information Géographique et Forestière, *La forêt en chiffres et en cartes*, 2014.
- [7] ADEME, (2016) 1.
- [8] R. Peters, *Ecology of beech forests in the northern Hemisphere*, 1992.

Annexe B

Fonctionnement du piège électrostatique

Un générateur de tension à haut voltage de polarité négative (modèle EL10N4) de la marque Glassman High Voltage Inc. a été acquis dans le but de générer 10 kV de tension entre les électrodes. L'estimation du dimensionnement approprié de la distance entre les électrodes a alors été possible sachant que la pression est de l'ordre de 760 torrs. La distance inter-électrodes, d , est au final de 1,7 cm et permet de maintenir la tension au maximum sans générer d'arc électrique. Il faut bien penser également que la composition du gaz va changer avec l'arrivée des vapeurs de pyrolyse jusqu'à atteindre environ au moins 30% de la composition volumique d'après les analyses du micro-GC. Ce changement peut entraîner un basculement dans le régime de décharge en passant de la décharge de Townsend jusqu'à une décharge disruptive car les facteurs A et B de la loi de Paschen seront différents. Les différents types de décharge selon l'intensité du courant sont décrits ^[1].

1. Décharge non autonome

En l'absence de champ électrique, les rayonnements cosmiques et la radioactivité naturelle génèrent en permanence des électrons de germes avec une densité de l'ordre de 1 000 à 2 000 par cm^3 dans le cas de l'air par exemple. Le libre parcours moyen des électrons étant de l'ordre de 0,1 μm dans l'air à pression ambiante, la plupart des électrons libres (électrons germes) sont éliminés par des phénomènes d'attachement ou de recombinaison avant d'arriver à l'une ou l'autre des électrodes. Le courant est typiquement moins de 1 pA.

Si on applique un champ électrique par l'intermédiaire des électrodes, les électrons germes accélèrent et suivent le champ pour arriver à l'électrode chargée positivement. A partir d'une certaine valeur du champ électrique, pratiquement tous les électrons arrivent à la cathode et le courant sature, ne dépendant plus du potentiel appliqué aux électrodes. C'est une décharge dite non autonome et le courant fait moins de 1 nA.

2. Phénomène d'avalanche

Si le champ électrique augmente et devient suffisamment fort, les électrons acquièrent l'énergie nécessaire pour pouvoir ioniser des atomes ou des molécules du gaz environnant. Puisque le libre parcours moyen des électrons est très petit par rapport à la distance inter-électrodes, ils peuvent produire plusieurs ionisations sur leur parcours dans le champ électrique, créant ainsi plusieurs particules chargées. Ces nouveaux électrons vont être accéléré à leur tour et participer à la procédure d'ionisation d'autres atomes ou molécules. C'est une avalanche (comparable à une avalanche neigeuse) qui entraîne une augmentation rapide du courant.

3. Décharge de Townsend

Les particules chargées ainsi créées vont se déplacer dans le champ électrique et générer un courant de décharge ($< 1 \mu\text{A}$). D'après la théorie de Townsend, le nombre moyen de paires d'ion-électron créées par un électron par unité de longueur est déterminé par le premier coefficient de Townsend α . Ce coefficient d'ionisation est la superposition de phénomènes tels que l'ionisation par chocs d'électrons, l'attachement et le détachement dans le gaz. Ainsi la densité de courant d'ions positifs à la cathode est :

$$j_i(0) = j_e(0) [\exp(\alpha d) - 1]$$

Les ions créés dans le volume du gaz sont accélérés dans le champ jusqu'à la cathode où ils donnent naissance à des électrons secondaires. Pour chaque électron quittant la cathode, il en arrive $\exp(\alpha d)$ sur l'anode. Chaque électron donne naissance à $[\exp(\alpha d)-1]$ paires d'ions qui tombent à leur tour sur la cathode et extraient $\gamma[\exp(\alpha d)-1]$ électrons. γ est le deuxième coefficient de Townsend. Il représente la probabilité qu'un électron secondaire soit émis par la cathode sous l'effet du bombardement d'un ion positif. Il dépend de la nature de la cathode et est de l'ordre de 10^{-2} .

Lorsque le champ électrique atteint une valeur suffisante, le coefficient de multiplication de la décharge devient infini. Ainsi chaque électron primaire est remplacé par un électron secondaire, le courant peut donc se maintenir, ou croître. Le courant n'est plus conditionné par l'existence d'un agent ionisant extérieur et n'est limité que par la résistance interne de la source. On passe en régime de décharge de Townsend qui est une décharge autonome ou auto-entretenu.

4. Décharge luminescente

Lorsque l'on fait croître le courant de la décharge de Townsend, la tension commence par décroître, c'est une zone de transition entre la décharge de Townsend et la décharge luminescente, puis arrive à un plateau (intensité du courant de l'ordre du mA). Elle se caractérise par l'apparition de plusieurs zones luminescentes diffuses et par une différence de potentiel constante entre électrodes. Tous les électrons sur toute la surface de la cathode sont émis sous l'effet du bombardement ionique (deuxième coefficient de Townsend γ)

5. Décharge disruptive

L'apparition de l'arc électrique est conditionnée par des phénomènes thermiques, ce qui est la différence essentielle avec la décharge luminescente. Lorsque l'émission de courant devient très intense, de l'ordre de l'ampère, la température s'élève localement et l'émission s'effectue ici à partir d'une région très localisée de la cathode et souvent très mobile, appelée spot cathodique. A partir de cette région, les électrons sont émis et relient l'anode en formant un arc électrique.

Un amorçage par surtension de l'arc est possible. Ainsi lorsque la tension appliquée dépasse une valeur critique appelée tension disruptive ou tension de claquage, une décharge s'amorce entre les deux électrodes. Si la source ne limite pas le courant, cette décharge dégénère en arc de façon irréversible.

6. Loi de Paschen

En fait la formation des arcs électriques est régie par la loi de Paschen, loi empirique énoncée par le physicien allemand Friedrich Paschen en 1889. Elle indique que l'apparition d'un arc électrique dans un gaz, à un certain champ électrique de claquage est une fonction généralement non linéaire, du produit de la pression p du gaz par la distance d entre les électrodes. Le terme $p \times d$ est en réalité directement relié à la masse de gaz, entre les deux électrodes, dont l'ionisation est nécessaire pour obtenir la décharge électrique. A et B sont des

constantes mesurées expérimentalement qui dépendent de la nature du gaz. Pour N₂, A (torr.cm⁻¹) et B (V.torr⁻¹.cm⁻¹) valent respectivement 12 et 342 ^[1].

$$V_{\text{Claquage}} = \frac{Bpd}{C + \ln(pd)} \text{ avec } C = \ln\left(\frac{A}{\ln\left(1 + \frac{1}{\gamma}\right)}\right)$$

Ainsi connaissant la distance entre les deux électrodes, la nature et la pression du gaz, la tension de claquage peut être connue. Dans notre cas, on souhaite se placer en régime de décharge de Townsend pour pouvoir ioniser les molécules issues des vapeurs de pyrolyse, qui forment des micro-gouttelettes non-condensables, tout en évitant les décharges luminescentes et disruptives.

Références bibliographiques

- [1] S. Vacquié, M. Aubès, *L'arc électrique*, CNRS Ed, **2000**.
- [2] E. Bădărău, I. Popescu, *Gaz ionisés : décharges électriques dans les gaz*, Dunod, **1968**.

Annexe C

Estimation des paramètres cinétiques et des phénomènes de transport

Connaissant les débits de vapeurs des pyrolyses thermiques et catalytiques et en les considérant comme gaz parfaits, il est possible de calculer le débit molaire des vapeurs pour chacune des deux expériences.

Description	Formula	Unity	Value	
			Thermal	H-MFI-90
Vapors flow	D_v	$m^3 \cdot s^{-1}$	8.6×10^{-7}	1.1×10^{-6}
Total flow (vapors + N ₂)	D_t	$m^3 \cdot s^{-1}$	9.5×10^{-6}	9.3×10^{-6}
Molar flow	$D_m = \frac{P}{R \cdot T} \cdot D_v$	$mol \cdot s^{-1}$	1.4×10^{-5}	1.7×10^{-5}
Vapors concentration	$[X] = \frac{D_m}{D_t}$	$mol \cdot m^{-3}$	1.45	1.78

Considérons la réaction d'ordre 1 de la conversion des vapeurs de pyrolyse thermique, A, en vapeurs de pyrolyse convertit par la zéolithe H-MFI-90, B.

	$A \rightarrow b B$	
0	$[A]_0 = 1.45$	$[B]_0 = 0$
x	$[A] = [A]_0 - \tau_A \cdot [A]_0$	$[B] = b \cdot \tau_A \cdot [A]_0$
x_{max}	$[A]_{max} = 0$	$[B]_{max} = 1.78$

Le coefficient stoechiométrique, b, est égale à :

$$b = \frac{[B]}{[A]} \approx 1.12$$

La vitesse de la réaction est donnée par :

$$r = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]$$

En remplaçant [A], on arrive à :

$$k = -\frac{\ln|\tau_A - 1|}{t} \text{ avec } 0 < \tau_A < 1 \text{ et } \tau_A, \text{ taux de conversion de A}$$

Lorsque la réaction commence, t et τ_A sont proches de 0. Et lorsque la réaction s'achève, τ_A est proche de 1. Selon la **Partie II.1.1** du **Chapitre V**, on estime que le catalyseur est désactivé à 150 min et donc que la réaction s'arrête à $t_{catalyst} = 9000$ s.

$$10^{-5} \leq k \leq 10^{-3} s^{-1}$$

Ainsi la vitesse de réaction intrinsèque est comprise entre :

$$10^{-5} \leq r \leq 10^{-3} mol \cdot m^{-3} \cdot s^{-1}$$

Description	Formula	Unity	Value
Average molar mass of vapors (estimation based on GPC results)	\bar{M}	g.mol^{-1}	400
Average molar mass (59 wt% vapors + 41 wt% N ₂)	\bar{M}_t	g.mol^{-1}	247
Pressure	P	Pa	1.013×10^5
Avogadro constant	N _A	mol^{-1}	6.022×10^{23}
Boltzmann constant	k	J.K^{-1}	1.38×10^{-23}
Gas constant	R	$\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$	8.314
Average particule diameter	d _p	μm	200
Pyrolytic reactor internal diameter	d	cm	3.2
Catalytic reactor internal diameter	d _t	cm	4.1
Pyrolytic reactor volume	V _p	cm ³	252
Catalytic reactor volume	V _c	cm ³	26.4
Vapors flow in pyrolytic reactor	D _p	cm ³ .s ⁻¹	2.86
Temperature	T	K	773
Catalyst density	ρ _{catalyst}	cm ³ .g ⁻¹	3.422
Theoretical active site per gram of catalyst (H-MFI-90)	S _A	μmol.g ⁻¹	110
N ₂ molecular diameter	σ _{N2}	nm	0.32
Average vapors molecular diameter (estimation based on PS at 400 g.mol ⁻¹)	σ _v	nm	2.37
Average molecular diameter (59 wt% vapors + 41 wt% N ₂)	σ _t	nm	1.53
Velocity	$u_v = \frac{D_t}{\pi(d_t/2)^2}$	m.s ⁻¹	6.86×10^{-3}
Density	$\rho = \frac{\bar{M}_t \cdot P}{R \cdot T}$	kg.m ⁻³	3.9
Dynamic viscosity	$\mu = \frac{5}{16\pi^{1/2}} \sqrt{\frac{k \cdot T \cdot \bar{M}}{N_A}} \sigma^2$	Pa.s	$\approx 5 \times 10^{-6}$

Diffusivity	$D = \frac{2}{3\pi^{3/2}} \cdot \frac{1}{P \cdot \sigma^2} \cdot \frac{(k \cdot T)^{3/2}}{\sqrt{\frac{M}{N_A}}}$	$m^2 \cdot s^{-1}$	$\approx 9 \times 10^{-7}$
Space time in pyrolytic reactor	$\tau_p = \frac{V_p}{D_p}$	s^{-1}	88
Space time in catalytic reactor	$\tau_c = \frac{V_c}{D_t}$	s^{-1}	1.4
Residence time	$\bar{t} = \frac{\rho_{catalyst} \cdot m_{catalyst}}{D_t}$	s^{-1}	0.7
Contact time	$\tau = \frac{1}{GHSV}$	s	6

Le nombre de Reynolds Re est donné par la formule suivante :

$$Re = \frac{\rho \cdot u_v \cdot d_p}{\mu} \approx 1$$

Le nombre de Schmidt Sc est calculé de la manière suivante :

$$Sc = \frac{\mu}{\rho \cdot D} \approx 1.4$$

On peut ensuite calculer le nombre de Sherwood Sh :

$$Sh = 2 + 1,8Re^{1/2} Sc^{1/3} \approx 4.1$$

Ainsi le coefficient de transfert de masse k_D^0 est estimé à :

$$k_D^0 = \frac{Sh \cdot D}{d_p} \approx 1.8 \times 10^{-2} m \cdot s^{-1}$$

Le coefficient de transfert de masse réel k_D est alors de :

$$k_D = \frac{k_D^0}{x_f} \approx 0.15 m \cdot s^{-1} \text{ avec le facteur de film, } x_f = \frac{\Delta v}{v} = 0.12$$

Le module de Thiele φ de la réaction d'ordre 1 est déterminé :

$$\varphi = \frac{d_p}{6} \sqrt{\frac{k}{D}} \text{ à l'ordre 1}$$

$$10^{-4} \leq \varphi \leq 10^{-3} \ll 1 \rightarrow \text{Régime chimique interne}$$

Le facteur d'efficacité η est donc proche de 1 et les vitesses intrinsèques et apparentes sont similaires :

$$\text{Efficacité } \eta \approx 1 \rightarrow r \approx \bar{r}$$

La fraction de résistance externe f_{ex} est calculée selon :

$$f_{ex} = \frac{\bar{r} \cdot d_p}{6 \cdot k_D \cdot [A]}$$

$$10^{-9} \leq f_{ex} \leq 10^{-7} < 0.05 \rightarrow \text{Limitation diffusionnelle externe faible}$$

Le turnover number (TON) peut être déterminé en connaissant le nombre de sites actifs théoriques selon :

$$TON = \frac{r}{S_A / \rho_{catalyst}}$$

$$3 \times 10^{-7} \leq TON \leq 3 \times 10^{-5}$$

Le turnover frequency (TOF) est alors déterminé en supposant que la durée de vie du catalyseur est de 9000 s^{-1} d'après la **Partie II.1.1** du **Chapitre V**:

$$TOF = \frac{TON}{t_{catalyst}}$$

$$10^{-11} \leq TOF \leq 10^{-9} \text{ s}^{-1}$$

Annexe D

Calcul des constantes d'équilibre des réactions du gaz à l'eau et de méthanation

Les constantes d'équilibre des réactions du gaz à l'eau et de méthanation ($K_{eq,i}$) à $T=500^{\circ}\text{C}$ ont été calculées à partir des énergies Gibbs des réactions ($\Delta G_{r,i}$) selon l'équation suivante :

$$K_{eq,i}(T) = \exp\left(-\frac{\Delta G_{r,i}(T)}{RT}\right) \text{ avec } R = 8.314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

Le Tableau suivant présente les valeurs déterminées des paramètres A, B et C de l'équation $\Delta G_f^{\theta} = A + B.T + C.T^2$ pour les mêmes composés. (A, B et C : données empiriques CRC Handbook of chemistry and physics).

	CO (g)	CO ₂ (g)	CH ₄ (g)	H ₂ O (g)
A	-1.096E+02	-3.934E+02	-7.808E+01	-2.427E+02
B	-9.307E-02	-3.578E-03	8.764E-02	4.526E-02
C	2.392E-06	1.120E-06	9.542E-06	4.687E-06

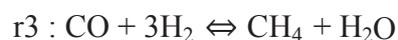
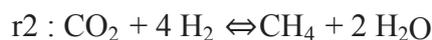
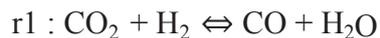
Tableau : Valeurs des paramètres empiriques A, B et C de l'équation $\Delta G_f^{\theta} = A + B.T + C.T^2$ pour CO, CO₂, CH₄ et H₂O

A partir de ces équations, il est ensuite possible de calculer l'énergie de Gibbs de formation de chaque composé à $T = 500^{\circ}\text{C}$.

ΔG_f^{θ} (T=773 K) (kJ.mol ⁻¹)	
CO (g)	-180.11
CO ₂ (g)	-395.50
CH ₄ (g)	-4.63
H ₂ (g)	0.00
H ₂ O (g)	-204.91

Tableau : Énergies de formation de Gibbs à $T=500^{\circ}\text{C}$ de CO, CO₂, CH₄, H₂ et H₂O

Pour les réactions suivantes (r1, r2 et r3) :



Les énergies de Gibbs de réaction (ΔG_r) respectives sont les suivantes :

$$\Delta G_{r1} (T) = \Delta G_{f, CO} (T) + \Delta G_{f, H_2O} (T) - \Delta G_{f, CO_2} (T) - \Delta G_{f, H_2} (T)$$

$$\Delta G_{r2} (T) = \Delta G_{f, CH_4} (T) + 2.\Delta G_{f, H_2O} (T) - \Delta G_{f, CO_2} (T) - 4.\Delta G_{f, H_2} (T)$$

$$\Delta G_{r3} (T) = \Delta G_{f, CH_4} (T) + \Delta G_{f, H_2O} (T) - \Delta G_{f, CO} (T) - 3.\Delta G_{f, H_2} (T)$$

Les énergies de Gibbs de réaction (ΔG_r) ainsi que les constantes d'équilibre (K_{eq}) calculés selon la définition la définition de $K_{eq,i} (T)$ sont finalement données dans le tableau suivant :

Reaction	T (K)	$\Delta G_r (T)$ (kJ.mol ⁻¹)	$K_{eq} (T=500^\circ C)$
r1 : $CO_2 + H_2 \rightleftharpoons CO + H_2O$	773	10.48	0.196
r2 : $CO_2 + 4 H_2 \rightleftharpoons CH_4 + 2 H_2O$	773	-18.95	19.080
r3 : $CO + 3H_2 \rightleftharpoons CH_4 + H_2O$	773	-29.43	97.448

Tableau : Énergies de Gibbs et constantes d'équilibre à $T=500^\circ C$

Annexe E

Paramètres cristallographiques des catalyseurs

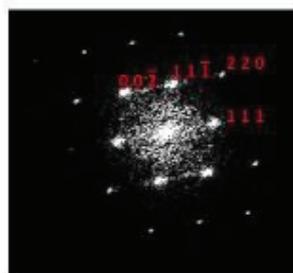
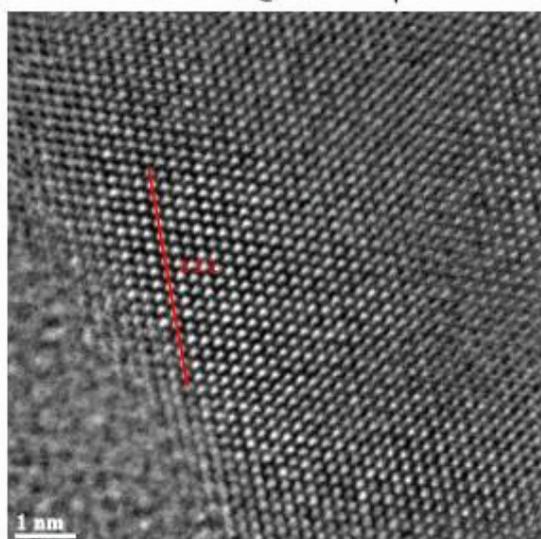
H-MFI-90-DRX

Paramètres de mailles expérimentales de la zéolithe H-MFI-90 comparé avec la base de données de l'International Zeolite Association (IZA)

	Phase	a (Å)	b (Å)	c (Å)
H-MFI-90	silicalite	20.09	19.88	13.38
IZA	orthorhombic, Pnma	20.09	19.74	13.14

5%Ni/H-MFI-90-TEM

AMR-C-018-01 5%Ni@HMFI coupe-20

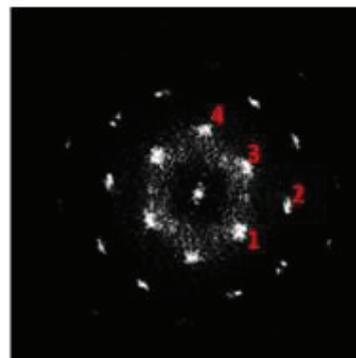
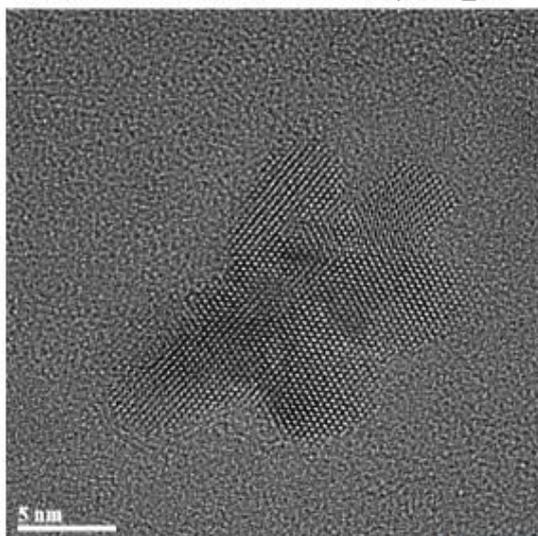


Reference code: 03-065-2865
 PDF index name: Nickel
 Crystal system: Cubic
 Space group: Fm-3m (225)
 a (Å) = 3.5240

Spot n° :	h k l	d (exp.) nm	angle (exp.)	d (théo.) nm	angle (théo.)
1	1 1 1	0.2076	0.00	0.2035	0.00
2	2 2 0	0.1247	35.37	0.1246	35.26
3	1 1 -1	0.2012	70.70	0.2035	70.53
4	0 0 -2	0.1744	123.99	0.1762	125.26

5%Ce/-HMFI-90 –TEM

AMR-C-024-02 5%Ce@HMFI coupe-17_Cut

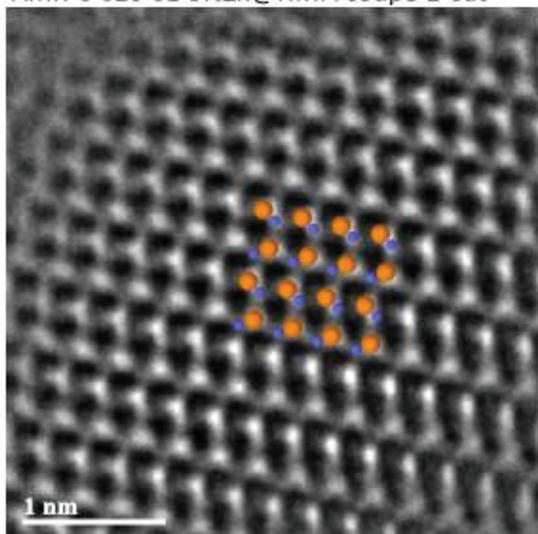


Reference code : 01-089-8436
 Empirical formula : CeO_2
Crystallographic parameters
 Crystal system : Cubic
 Space group : Fm-3m (225)
 a (Å) = 5.4112

Spot n° :	h k l	d(exp.) nm	angle (exp.)	d(théo.) nm	angle(théo.)
1	1 1 1	0.3114	0.00	0.3124	0.00
2	2 2 0	0.1955	33.50	0.1913	35.26
3	1 1 -1	0.3158	70.14	0.3124	70.53
4	0 0 -2	0.2693	125.98	0.2706	125.26

5% Zn/H-MFI-90 -TEM

AMR-C-026-01 5%Zn@HMFI coupe-2 Cut



Name and formula
 Chemical formula: ZnO
Crystallographic parameters
 Crystal system: Hexagonal
 Space group: P63mc (186)
 a (Å) = b (Å) = 3.2535 ; c (Å) = 5.2151

Spot n° :	h k l	d (exp.) nm	Angle(exp.)	d(théo.) nm	Angle(théo.)
1	1 0 0	0.2811	0.00	0.2817	0.00
2	1 0 2	0.1908	46.50	0.1914	47.22
3	0 0 2	0.2567	90.46	0.2607	90.00
4	-1 0 2	0.1868	132.80	0.1914	132.78

Annexe F



Institut de recherches sur la catalyse et l'environnement de Lyon

Analyses GCxGC Huile de Pyrolyse Bois de Hêtre- 020414-5P

-

ANR CATA PULT

C. Lorentz – D. Laurenti

Paramètres chromatographiques

Agilent + Système de modulation ZOEX (cryogénique)

- GC : Agilent 6890N
- Détection : MS Agilent 5975B ou FID (300°C)
- Gaz Vecteur : Hélium
- Colonne 1 : OV-1701-MS- 30m x 0.25mm x 0.25um
- Colonne 2 : DB1- 2.5m x 0.1mm x 0.1um
- Echantillon: 1ul
- Split : 100 :1 ou 20:1
- Programme de température : four1 : 50°C (5min) - rampe : 1.75°C/min to 320°C (0min)
- Programme de température : four22 : 50°C (2min) - rampe : 1.8°C/min to 307°C (0min)
- durée de modulation : 11.68 secondes

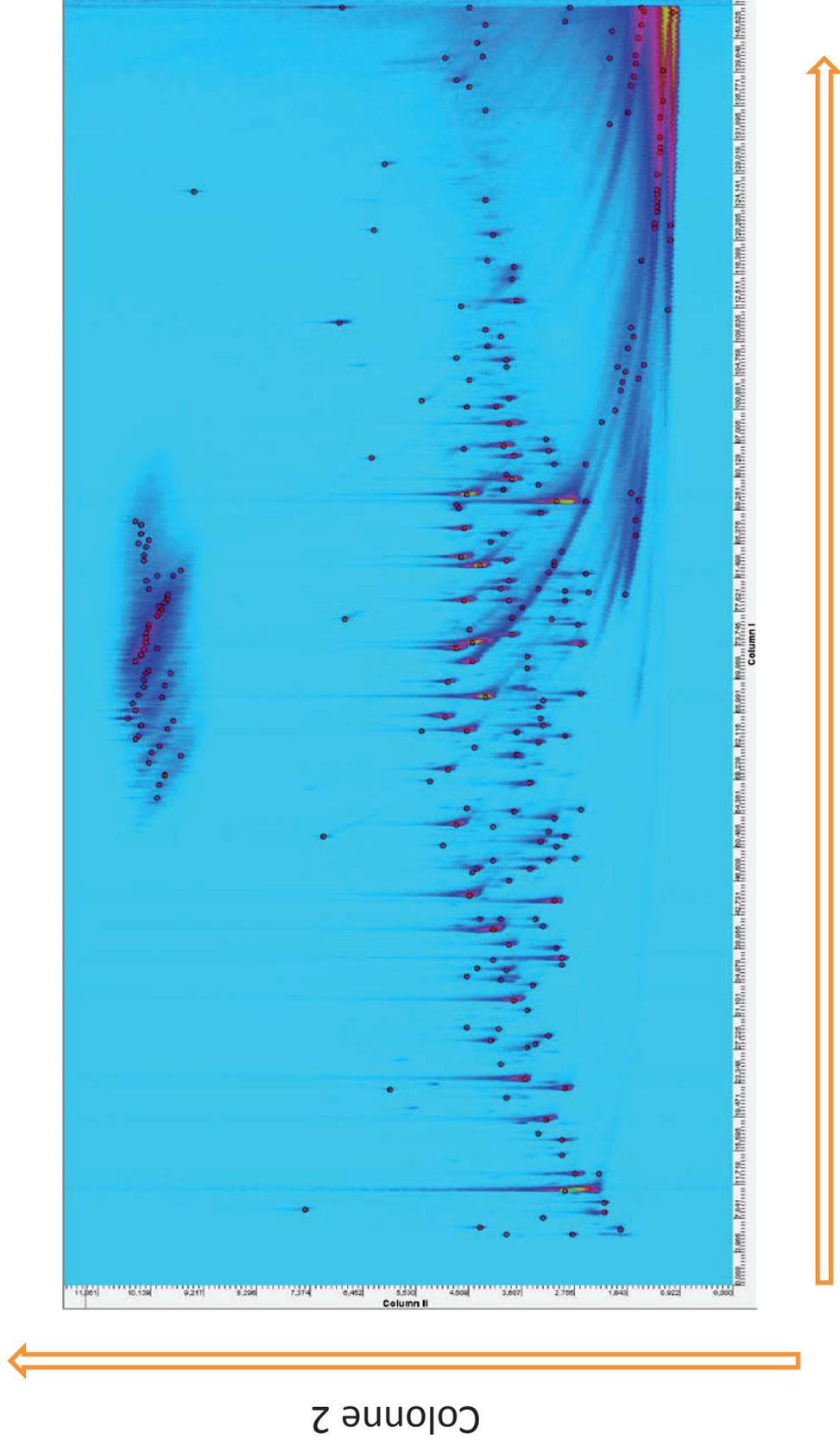
Echantillon

- Initial : huile de pyrolyse produit le 02042014-5P à partir de bois de Hêtre
- Préparation pour l'analyse chromatographique :
dilution de l'huile de pyrolyse dans du méthanol : 30% poids

Analyses effectuées

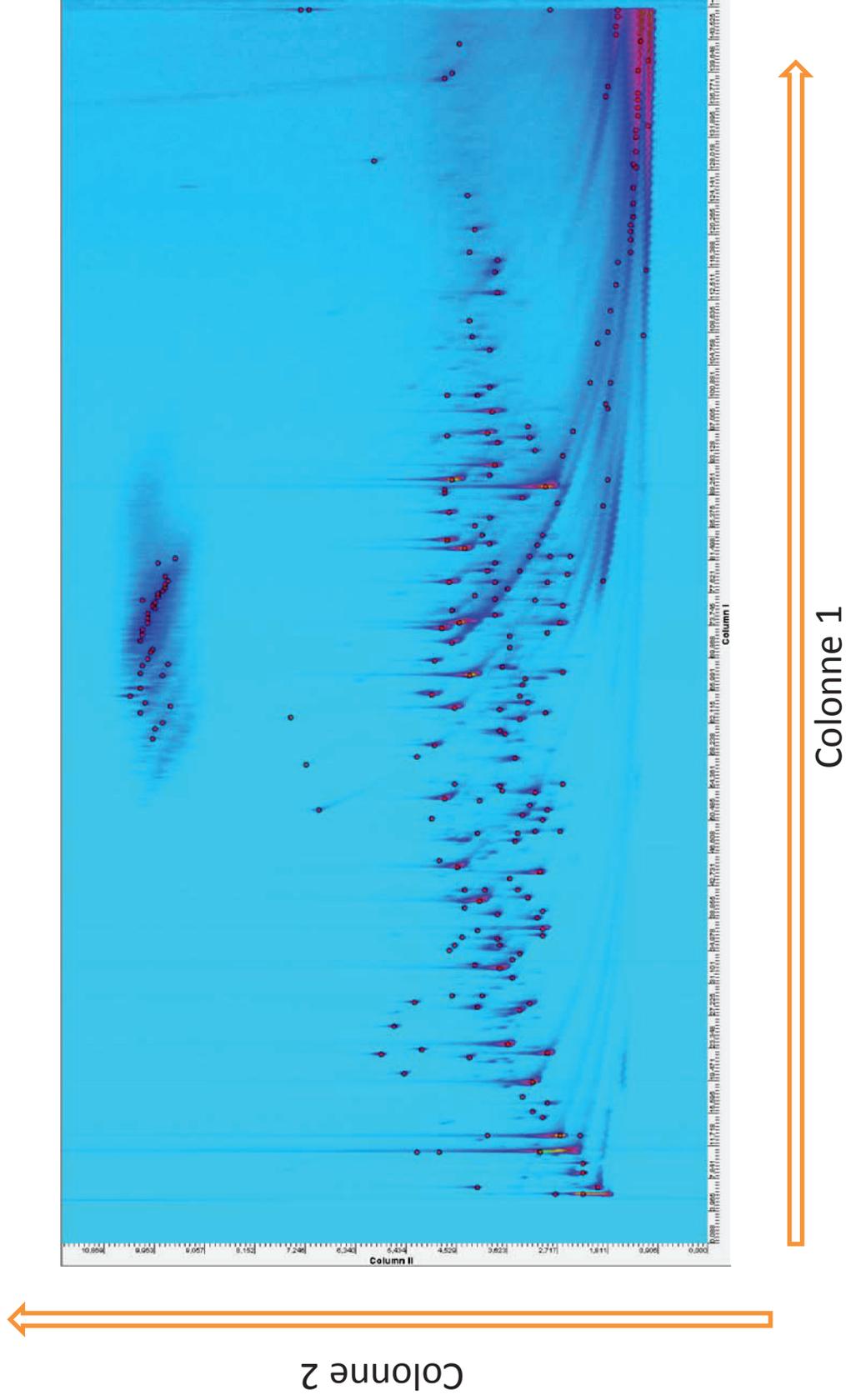
- N° 1 : Détection MS – mode scan de 45<m/z<300
- N° 2 : Détection MS – mode scan de 33<m/z<280
- N° 3 : Détection FID – split : 100
- N° 4 : Détection FID – split : 20

Analyses N° 1 : Détection MS – mode scan de $45 < m/z < 300$

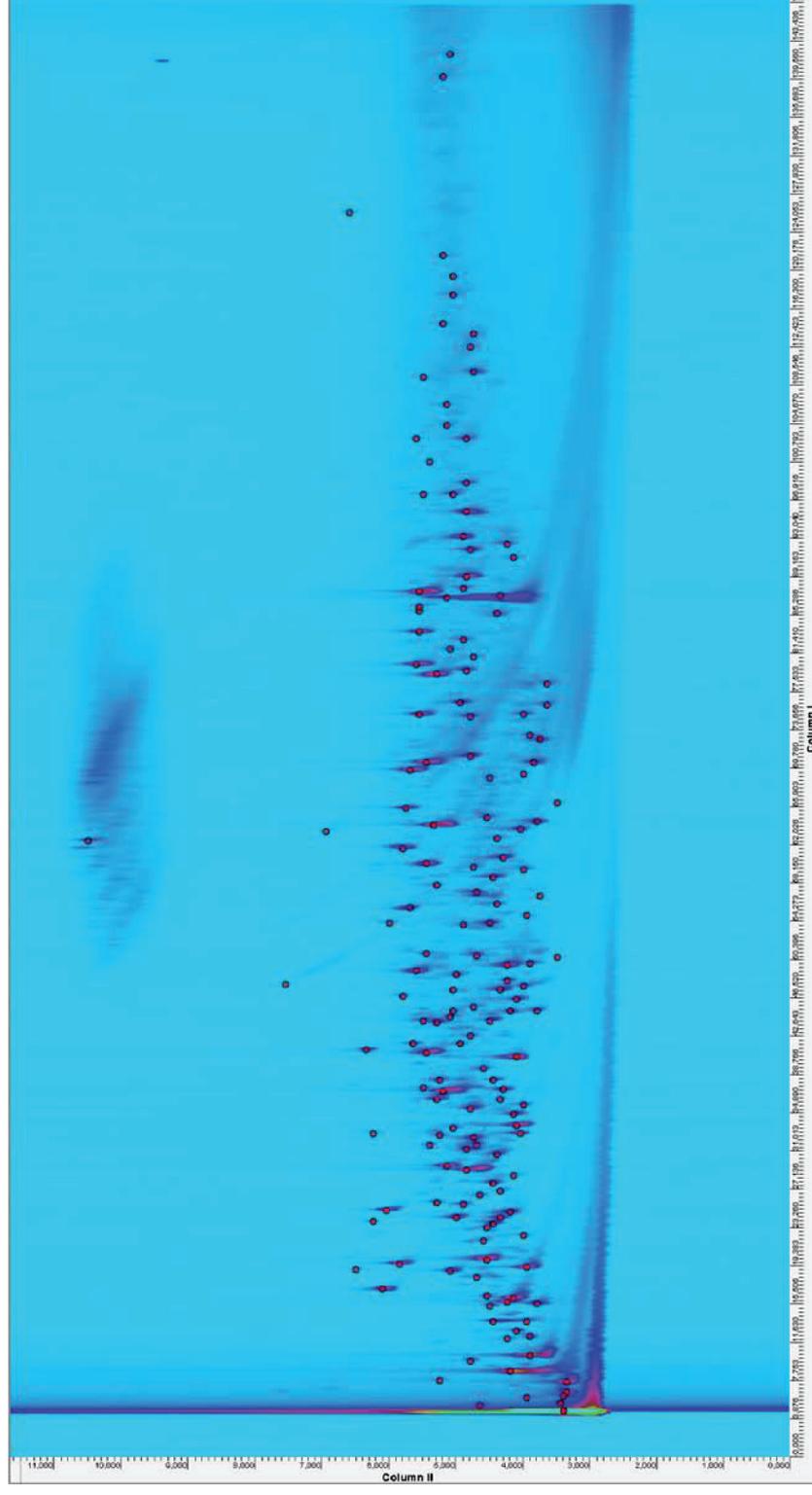


Le solvant (méthanol) n'est pas détecté lorsque le détecteur scan à partir de $m/z=45$

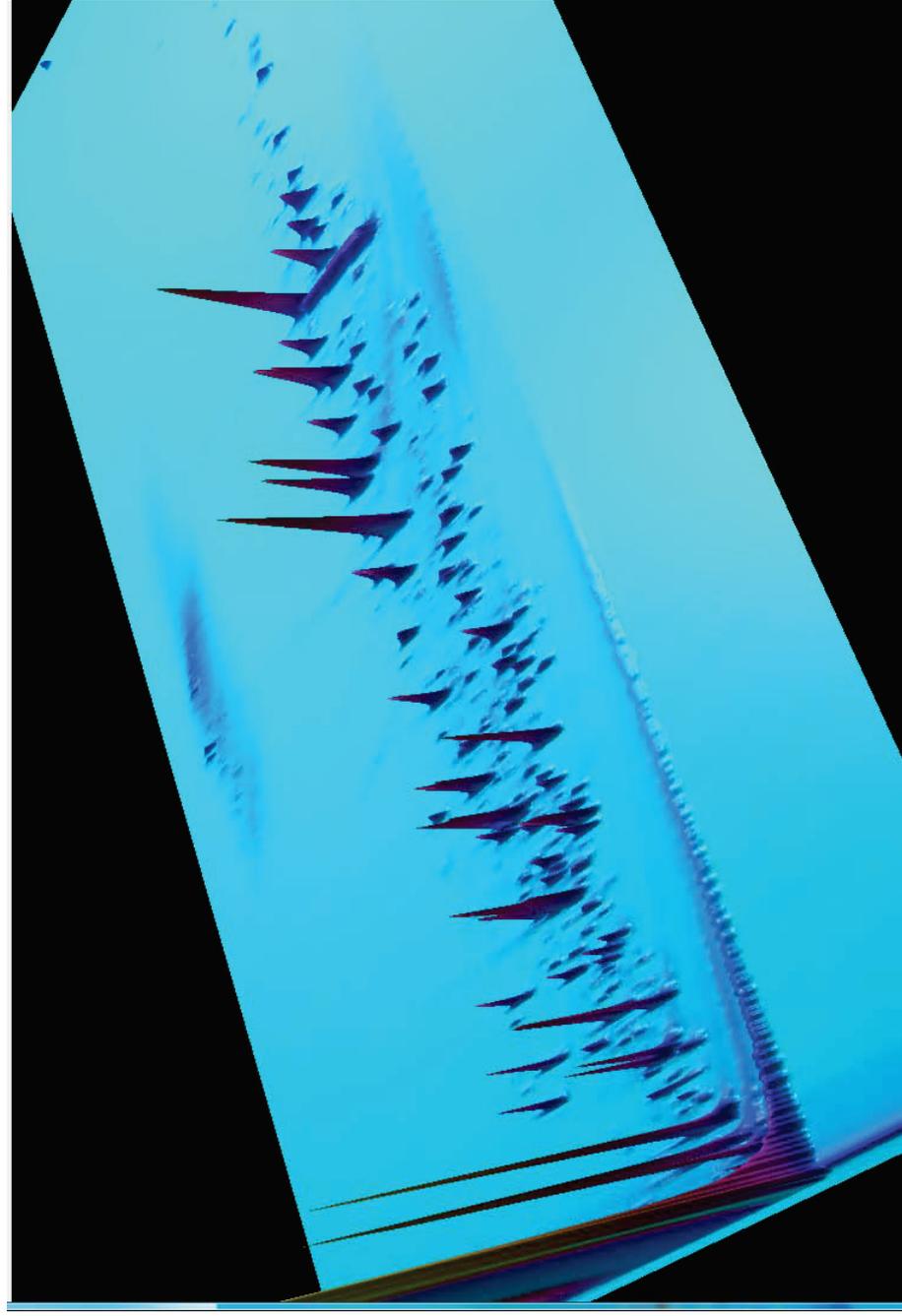
Analyses N° 2 : Détection MS – mode scan de $33 < m/z < 280$



Analyses N° 4 : Détection FID – inj. split = 20:1



Analyses N° 4 : Détection FID – inj. split = 20:1 : vue 3D



colonne 2

Analyses N° 4 : Détection FID – inj. split = 20:1 : projection 1D

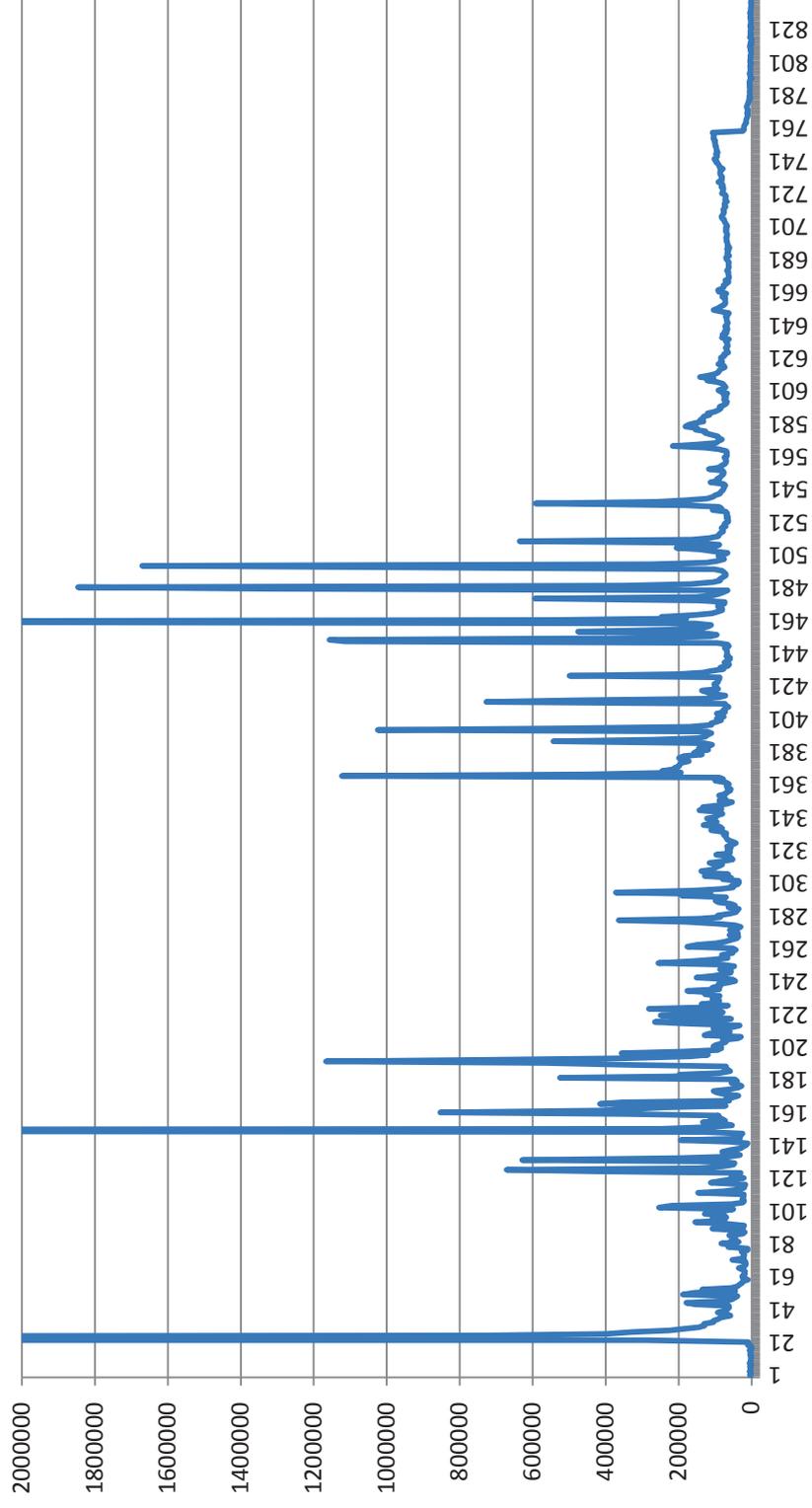


Tableau d'identification et quantification des composés

Composés	% volume pic
Acetic Acid	13.0%
2-Propanone, 1-hydroxy-	7.2%
Levoglucosan	3.9%
Phenol, 2,6-dimethoxy-	3.5%
Phenol, 2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl)-	3.3%
2-Cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-3-methyl-	2.9%
Acetaldehyde, hydroxy-	2.9%
Furfural	2.6%
2-Cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-	2.5%
1,2,4-Trimethoxybenzene	2.5%
3',5'-Dimethoxyacetophenone	1.9%
Phenol	1.8%
Phenol, 2-methoxy-	1.7%
Phenol, 2-methoxy-4-(1-propenyl)-	1.6%
Phenol, 2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl)-	1.6%
Benzaldehyde, 4-hydroxy-3,5-dimethoxy-	1.5%
Succindialdehyde	1.5%
1,2-Ethanediol, monoacetate	1.4%
2(5H)-Furanone	1.3%
1-Hydroxy-2-butanone	1.2%
2-Methoxy-5-methylphenol	1.1%
Nonanal dimethyl acetal	1.0%
2-Methoxy-4-vinylphenol	1.0%
Furan, tetrahydro-2,5-dimethoxy-	1.0%
Furan, tetrahydro-2,5-dimethoxy-	0.9%
Desaspidinol	0.9%
Cyclopropyl carbinol ???	0.9%
Phenol, 2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl)-	0.9%
Ethanone, 1-(4-hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl)-	0.8%
Eugenol	0.7%
2-Furanethanol, β-methoxy-(S)-	0.7%
2-Butanone, 1-(acetyloxy)-	0.7%
Ethanone, 1-(2,6-dihydroxy-4-methoxyphenyl)-	0.6%

Composés	% volume pic
Glycerin	0.6%
4-Hydroxy-2-methoxybenzaldehyde	0.5%
Benzofuran, 2,3-dihydro-	0.5%
2-Cyclopenten-1-one, 2-methyl-	0.5%
3,5-Dimethoxy-4-hydroxyphenylacetic acid	0.5%
Acetone	0.5%
Sucrose	0.5%
Phenol, 4-ethyl-2-methoxy-	0.4%
p-Cresol	0.4%
Phenol, 2-methoxy-4-propyl-	0.4%
Ethanone, 1-(3-hydroxy-4-methoxyphenyl)-	0.4%
1-Methyl-4-amino-4,5(1H)-dihydro-1,2,4-triazole-5-one	0.4%
Ethane, 1,1,1-trimethoxy-	0.4%
2-Propanone, 1-(acetyloxy)-	0.4%
Butanoic acid, 4-hydroxy-	0.4%
Phenol, 2-methoxy-3-methyl-	0.4%
Hexanal dimethyl acetal	0.4%
2,3-Anhydro-d-galactosan	0.4%
2-Propanone, 1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-	0.3%
2(5H)-Furanone, 5-methyl-	0.3%
Cyclopropane, (methoxymethyl)-	0.3%
2(3H)-Furanone, 5-methyl-	0.3%
5-Hydroxymethylfurfural	0.3%
3,5-Dimethoxy-4-hydroxycinnamaldehyde	0.3%
Phenol, 2-methoxy-4-(1-propenyl)-	0.3%
α-D-Glucopyranose, 4-O-β-D-galactopyranosyl-	0.3%
6-Oxa-bicyclo[3.1.0]hexan-3-one	0.3%
Phenol, 3-ethyl-	0.3%
4-Methyl-5H-furan-2-one	0.3%
6-Carbomethoxy-5,8-dimethoxy-1-tetralone	0.3%
2-Cyclopenten-1-one, 3-ethyl-2-hydroxy-	0.3%

-Les pourcentages sont calculés en retranchant les volumes du solvant et de l'huile paraffinique.

Tableau d'identification et quantification des composés (suite)

Composés	% volume pic
4'-Phenylpropionophenone	0.3%
Phenol, 4-(3-hydroxy-1-propenyl)-2-methoxy-	0.3%
1,4:3,6-Dianhydro- α -D-glucopyranose	0.3%
Glutaraldehyde	0.3%
Hydroquinone	0.3%
2-Pentanone, 1-(2,4,6-trihydroxyphenyl)	0.2%
Phenol, 3-methyl-	0.2%
(S)-(+)-2',3'-Dideoxyribonolactone	0.2%
2(5H)-Furanone, 3-methyl-	0.2%
Phenol, 3,4-dimethyl-	0.2%
3,5-Dimethoxy-4-hydroxyphenylacetic acid	0.2%
2,2-Dimethyl-3-heptanone	0.2%
2-Cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-3,4-dimethyl-	0.2%
2-Hydroxy-gamma-butyrolactone	0.2%
1,6:2,3-Dianhydro-4-deoxy- β -D-lyxo-hexopyranose	0.2%
2,3-Anhydro-D-galactosan	0.2%
n-Propyl acetate	0.2%
Phenol, 4-(ethoxymethyl)-2-methoxy-	0.2%
2-Methoxytetrahydrofuran	0.2%
2,3-Anhydro-D-mannosan	0.2%
(S)-(+)-2',3'-Dideoxyribonolactone	0.2%
2-Cyclopenten-1-one, 3,4-dimethyl-	0.1%
Acetoin	0.1%
2-Furanone, 2,5-dihydro-3,5-dimethyl	0.1%
1,2-Cyclohexanediol, 1-methyl-, trans-	0.1%
Orcinol	0.1%
1,3-Di-O-acetyl- α - β -D-ribofuranose	0.1%
4-Hydroxy-2,4,5-trimethyl-2,5-cyclohexadien-1-one	0.1%

Composés	% volume pic
2-Furanone, 2,5-dihydro-3,5-dimethyl	0.1%
2-Hexen-1-ol, 2-ethyl-	0.1%
3-Hydroxy-3-methylvaleric acid	0.1%
2H-Pyran-2-one, 5,6-dihydro-	0.1%
2,3,4-Trimethyl-hex-3-enal	0.1%
Cyclopentanone	0.1%
Butane, 2,2-dimethyl-	0.1%
β -D-Glucopyranose, 1,6-anhydro	0.1%
2,5-Dimethyl-[1,3]dioxane-4-carboxaldehyde	0.1%
Ethanone, 1-(2-furanyl)-	0.1%
2-Cyclopenten-1-one, 3-methyl-	0.1%
Phenol, 2-ethyl-	0.1%
5-Oxotetrahydrofuran-2-carboxylic acid, ethyl ester	0.1%
Propanoic acid	0.1%
2-Hexanol, 2-methyl-	0.1%
2-Butene, 1,1-dimethoxy-	0.1%
4,4-Dimethyl-2-cyclopenten-1-one	0.1%
2(5H)-Furanone, 5-ethyl-	0.1%
2-Oxo-n-valeric acid	0.1%
2,2,3,3-Tetramethylcyclopropanecarboxylic acid, phenyl ester	0.1%
Furan, 2-(2-ethoxy-1-methoxyethyl)-	0.05%
Pentane, 3-methoxy-	0.04%
2-Heptenal, 2-methyl-	0.03%

-De nombreux composés ne sont pas identifiés et ne figurent pas dans ce tableau , mais leur volume à été comptabilisé pour calculer le pourcentage .

Annexe G

Analyse des bio-huiles par RMN DOSY

Dans le but de mieux caractériser, de confirmer ou d'apporter un complément à la GC×GC dans l'analyse des bio-huiles de pyrolyse, la RMN DOSY a été utilisée. Ainsi, plusieurs spectres de bio-huiles produites en l'absence et en présence de la zéolithe H-MFI-90 ont été enregistrés et comparés, grâce à un composé de référence TKIS sur la **Figure V**.

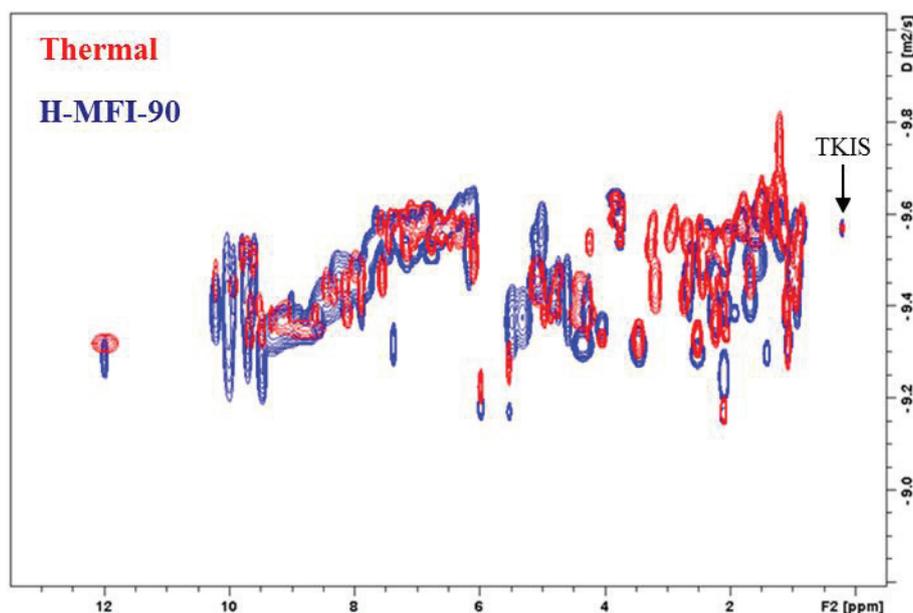


Figure V. : Superposition des spectres RMN DOSY d'une bio-huile obtenue par pyrolyse thermique et d'une bio-huile obtenue en présence de la zéolithe H-MFI-90

La superposition des spectres enregistrés ne permet pas la distinction entre une bio-huile thermique et une bio-huile obtenue avec le catalyseur. Ceci peut être expliqué par un faible impact du catalyseur sur la composition de l'huile. Le catalyseur n'entraîne donc pas une modification mesurable en RMN DOSY de la taille moyenne des molécules, et donc des valeurs de diffusions observées pour une bio-huile thermique ou une bio-huile catalytique. De plus, la qualité de la mesure est limitée par le nombre important de composés, et leur faible concentration. Les signaux mesurés sont alors de faible intensité et peu résolus, et le recouvrement entre les pics ne permet pas de distinguer les composés oxygénés des désoxygénés.

Les spectres RMN DOSY de plusieurs molécules modèles de différentes familles d'aromatiques oxygénés (phénols, méthoxys) et désoxygénés (BTX), que l'on retrouve dans les bio-huiles catalytiques ont été enregistrés, dans le but d'observer un regroupement par familles. La superposition des spectres enregistrés, selon la **Figure V**., montre en effet un écart entre les valeurs de diffusions enregistrées pour les composés oxygénés et les hydrocarbures. Les composés aromatiques oxygénés diffusent moins bien dans le DMSO-d₆ que les composés aromatiques désoxygénés. Cette différence de diffusion a été attribuée aux interactions avec le solvant, plus fortes avec les composés polaires, réduisant les mouvements des molécules. Cette séparation des signaux pour les composés pourrait être utilisée pour confirmer ou affiner les informations obtenues par analyse GC×GC, concernant la répartition oxygénés/désoxygénés des composés dans les bio-huiles de pyrolyse.

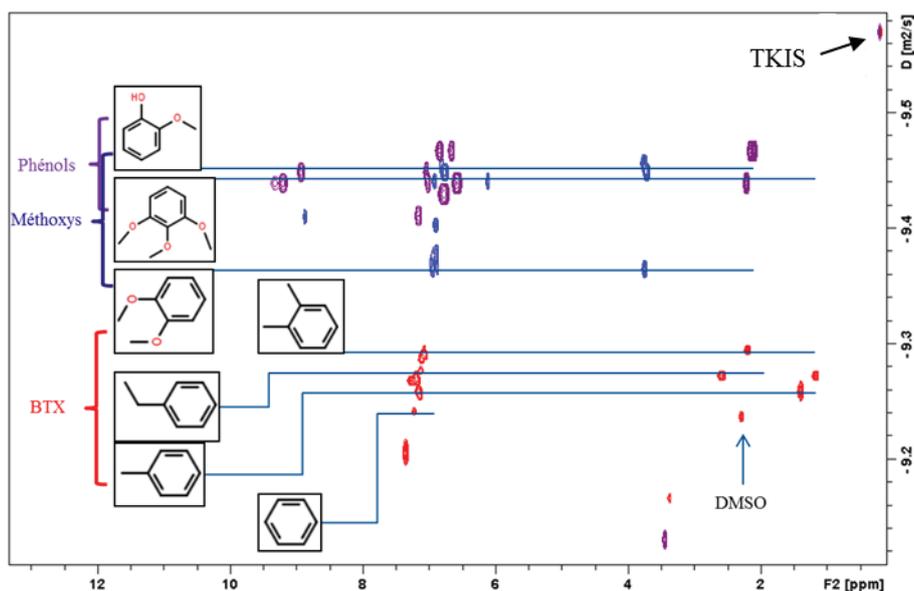


Figure V. : Superposition des spectres RMN DOSY de différentes molécules modèles présentes dans les bio-huiles obtenues en présence de la zéolithe H-MFI-90

L'observation de différents composés au sein d'une même famille a aussi permis d'observer la capacité de la RMN DOSY à mesurer une valeur de diffusion différente, pour des composés proches en structures et en masse molaire. En effet, une différence de diffusion peut être observée entre deux composés ne différant que d'un groupement méthyle. Cette différence est observable sur la **Figure V**.

Les molécules modèles ont ensuite été comparées avec un spectre RMN DOSY d'une bio-huile, produite en présence de la zéolithe MFI, grâce à la référence TKIS sur la **Figure V**. La superposition des spectres ne permet pas la détection des molécules modèles pourtant détectés en GC×GC. Plusieurs hypothèses sont envisagées pour expliquer l'absence des signaux RMN attendus pour ces composés aromatiques :

- Les composés ne contenant qu'un noyau benzénique sont minoritaires au sein de la bio-huile, et leur signal en RMN est très faible devant les signaux enregistrés pour des composés plus lourds, présents dans les bio-huiles.
- Les interactions entre les nombreuses molécules contenues dans les bio-huiles moyennent la diffusion de tous les composés, diminuant la séparation entre les valeurs de diffusion mesurées.

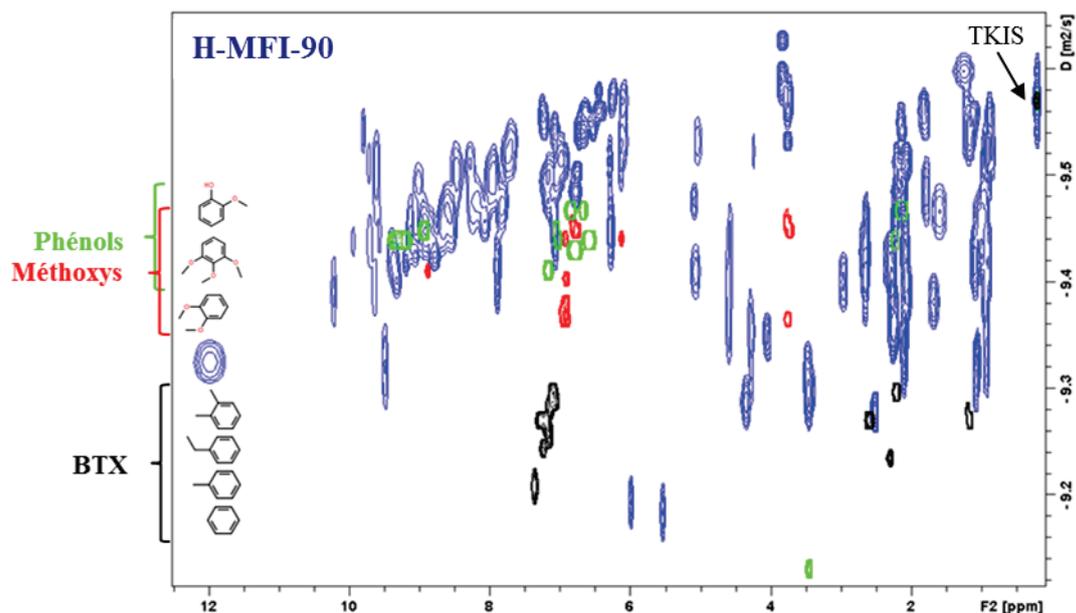


Figure V. : Superposition des spectres RMN DOSY des différentes molécules modèles et d'une bio-huile obtenue en présence de la zéolithe H-MFI-90

Afin de connaître la limite de taille des molécules observables par RMN DOSY, des étalons de polystyrène de différentes masses molaires, utilisés pour la calibration de la GPC, ont été analysés après , puis comparé avec la bio-huile obtenue par pyrolyse thermique sur la Figure V.

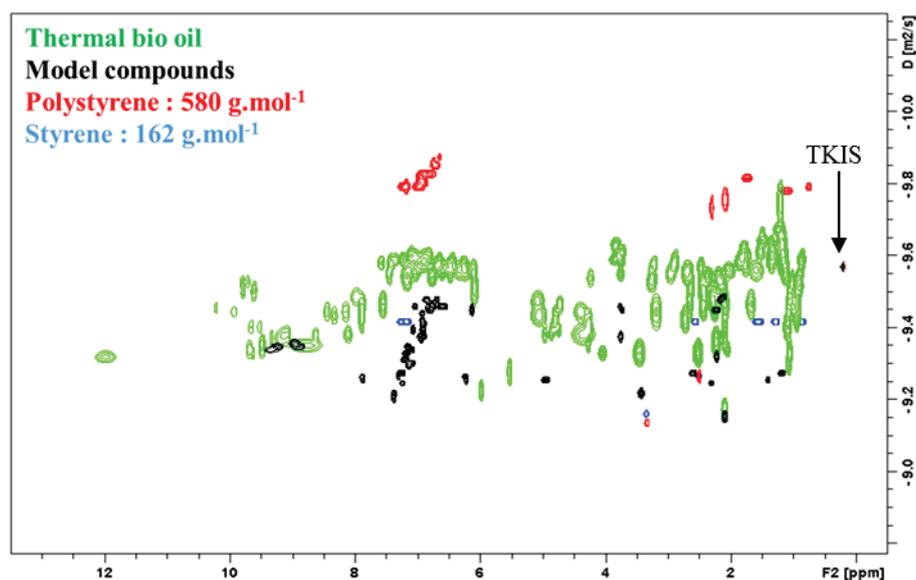


Figure V. : Superposition des spectres RMN DOSY d'une bio-huile thermique, des différentes molécules modèles, du styrène (162 g.mol^{-1}) et d'un polystyrène (580 g.mol^{-1})

La superposition des spectres montre que la diffusion des bio-huiles par RMN DOSY est inférieure à celle du polystyrène à 580 g.mol^{-1} . Les composés les plus lourds (supérieur à 580 g.mol^{-1}) de l'huile ne sont donc pas analysés par cette technique. La Figure V. récapitule les limites des techniques d'analyse par rapport à la calibration au styrène de la GPC et de l'analyse des phases organiques.

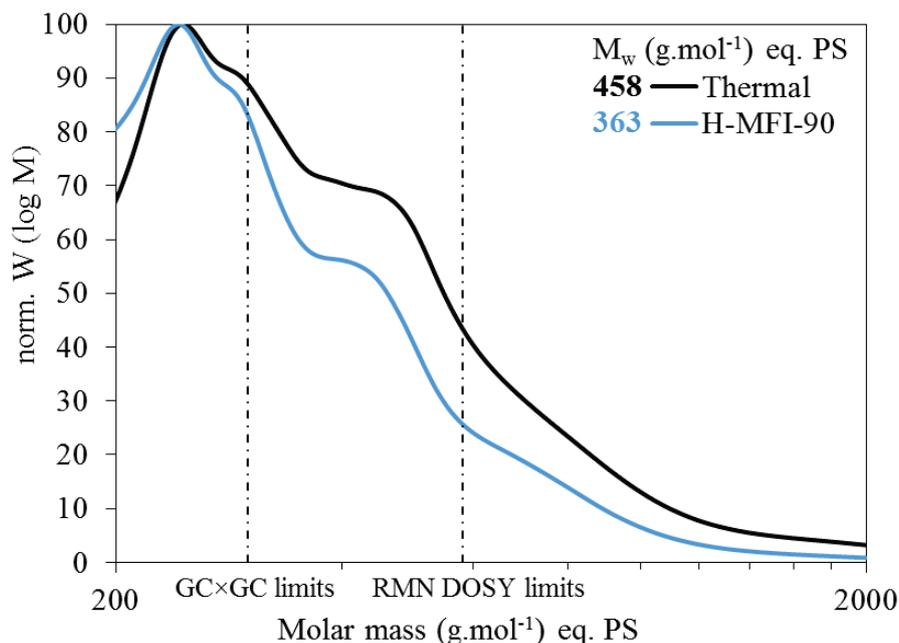


Figure V. : Limites de l'analyse RMN DOSY par rapport à l'analyse GPC des phases organiques de la pyrolyse thermique et de la pyrolyse catalytique

Ainsi, la RMN DOSY n'a pas permis l'observation de familles chimiques distinctes, ni de discriminer les molécules selon leur tailles. Le trop grand nombre de composés analysés, la faible concentration de chaque composé dans les bio-huiles, les distorsions engendrées sur les spectres, ainsi que les interférences observées, dans la dimension de la diffusion mais aussi dans la dimension du déplacement chimique des protons, rendent l'analyse des bio-huiles inexploitable pour l'instant.

Plusieurs expériences supplémentaires peuvent être envisagées pour rendre l'analyse des bio-huiles par la RMN DOSY exploitable et source d'informations, tel que par exemple, l'utilisation d'un agent augmentant la résolution dans la dimension de la diffusion^[43], ou encore l'utilisation d'un mélange de solvants deutérés afin d'augmenter la séparation des fonctions chimiques, en conservant la dissolution des produits.

Annexe H

Catalytic conversion of beech wood pyrolytic vapors

Alexandre Margeriat, Alissa Bouzegane, Chantal Lorentz, Dorothée Laurenti,* Nolven
Guillaume, Claude Mirodatos, Christophe Geantet, Yves Schuurman

5 IRCELYON - UMR 5256 CNRS - Université Lyon 1 Claude Bernard, 2 avenue Albert Einstein, F-69626
Villeurbanne Cedex, France.

*Corresponding author: dorothee.laurenti@ircelyon.univ-lyon1.fr

Keywords: Flash pyrolysis, ex-situ catalysis, wood liquefaction, acid catalysts, HMFI-90, Ni/HMFI90,
10 GCxGC

Abstract:

Catalytic fast pyrolysis of beech wood was undertaken in a laboratory-scale fixed bed reactor equipped
with a biomass semi-continuous dispenser. During pyrolysis, chars are retained and pyrolytic vapors
15 pass through a catalytic bed. Several acidic catalysts were screened in this equipment. Mass and carbon
balances were checked and the separated gas, liquids and solids fractions were deeply analyzed to
evaluate the impact of the catalyst compared to thermal conversion. In the presence of a catalyst, higher
quantity of aqueous phase was formed attesting of a higher deoxygenation which is also observed in the
characterization of liquid using bi-dimensional GC (GCxGC) coupled with MS and FI detector. Gel-
20 permeation chromatography showed a decrease of the higher molecular masses in the bio-oil after
catalytic treatment.

1. Introduction

25 Rising energy demand requires new available energy sources that can be converted into fuels efficiently
[1, 2]. Biomass and bio-residues can be converted to more valuable and renewable energy forms via
different thermochemical processes including pyrolysis [3]. For many years, conventional pyrolysis,

using high temperatures (500-800°C), has been applied for charcoal production [4] but it is only during the last 30 years that fast pyrolysis was developed. The concept is the rapid heating of biomass at a temperature around 500°C with short reaction times of up to 2 seconds in an oxygen-free environment to optimize the yield of liquids [3, 5, 6, 7, 8, 9]. However, pyrolytic bio-oils contain a significant amount of reactive oxygenated species and they have to be stabilized and then deeply deoxygenized to be compatible with traditional fuels [10, 11, 12, 13]. A mild hydrogenation step was first proposed for stabilizing the bio-oil and transforming very reactive components like small carboxylic acids [14, 15]. However high pressure thermal treatment can also be used [16]. This first stage constitutes an expensive part of the process due to hydrogen consumption and it can also give rise to new heavy molecular weight compounds originating mostly from glucose and its conversion compounds [17]. Therefore, alternative pathways, allowing a partial deoxygenation before vapor condensation, have been explored such as catalytic fast pyrolysis (CFP) [18, 19, 20, 21]. For instance, biomass fluidized catalytic cracking (BFCC) process was proposed with mesoporous or zeolitic catalysts [22, 23, 24, 25] and later on industrialized by KiOR but tumbled into bankruptcy. Another strategy consists on the impregnation of a catalyst precursors on the biomass [26, 27], and a wide variety of catalytic precursors has been investigated [28, 29, 30, 31], but it has to face the problem of catalyst consumption and its regeneration. A third route is using a catalytic bed located after the pyrolysis stage to convert the vapors before condensation [32, 33, 34]. In the first strategies, the catalyst is in direct contact with the biomass at the required pyrolysis temperature (often higher than the classical catalytic temperature used) and usually high catalyst-to-biomass ratios are required [35, 36, 37, 38]. In the second case, the catalytic reactor can be heated at a different temperature than the pyrolysis reactor and only the pyrolytic vapors are in contact with the catalyst which allow to decrease the catalyst-to-biomass ratio. It has also the advantage of preventing the interactions with ashes since filters can be introduced to separate these solids. Therefore, this second configuration seemed to us very attractive since it allows to screen catalytic solids independently of the pyrolysis step, whereas the catalyst is never in contact with ashes, which can impair the catalyst activity. Since 2007, the number of publications concerning pyrolysis combined with a catalytic conversion of the vapors increased drastically and various catalysts were tested. Interesting results were obtained with nickel phosphides which enhanced deoxygenation compared to Ni/SiO₂, Pd/C and acidic materials [39]

in the presence of H₂. Also, Na₂CO₃/Al₂O₃ [40], supported MgO [41], TiO₂ nanorods, CeO_x-TiO₂ mixed oxides, pure CeO₂, ZrO₂, and MgO [42] were reported to enhance the conversion of pyrolytic vapors. However, zeolites are often considered as the most efficient and the numerous screening lead to identify ZSM-5 zeolites as one of the most active catalysts for deoxygenation taking into account the yield of liquid [24, 32, 43-45]. Further, the addition of metal on various zeolites was reported to improve the conversion of pyrolytic vapors. For instance, comparison between ZSM-5 zeolites and ZSM-5-supported metal catalysts (Ga [46], Mo-Cu [47], Fe, Zr, Co [48,], Co [49]) always showed an increase of the liquid yield and interestingly, the enhancement of the selectivity to aromatic, hydrocarbon and naphthalene derivatives. As regards to the oxidation state of the supported metal, the comparison between Ni in reduce and oxide forms supported on ZSM-5 showed a convergence of activity during experiments explained by the reduction on NiO_x/ZSM-5 catalyst under the biomass pyrolytic vapors containing H₂ and CO [50]. However, most of the time in all those previous works, the catalyst-to-biomass ratio is still quite high (0.5 to 20 in wt) and must be reduced to get a viable catalytic process. In this work, we carried out the catalytic conversion of beech chips pyrolytic vapors using H-Beta and HMF1 (Mobil five equivalent to ZSM-5) zeolite catalysts and HMF1-supported Ni catalyst in a laboratory-scale continuous fixed bed reactor with a low catalyst-to-biomass ratio. The effect of catalyst was investigated by in depth characterization methods of the different obtained fractions comparing with thermal conversion without catalyst. The effect of gas vector atmosphere was also investigated by addition of 1% H₂ to the inert atmosphere in the presence of a 5% Ni catalyst on HMF1-90.

75

2. Materials and methods

The starting biomass material used here is beech tree chips with a size of 2-3 mm purchased from J. Rettenmaier & Söhne (JRS). It has been characterized by elemental analysis (Table 1) and TGA under O₂ which indicated 2.8 wt% of mineral components (Supplementary material). An additional TGA measurement performed under N₂ showed that 17 wt% of non-volatile residues remained after heating the beech wood up to 1000°C (Figure S1). The solvents (CH₂Cl₂, Acetone) were purchased from Carlo Erba Reagents (≥ 99.8%) and used without any further purification. The zeolites H-Beta and HMF1-90 were provided by Grace and CTI, respectively. The solid zeolite powders were crushed and sieved to

reach particle diameter in the range 100-300 μm . The BET surface area was 713 ± 2 for H-Beta and 422 ± 1 for HMF1 with Si/Al ratio of 16.5 and 40 respectively.

The higher heating value (HHV) in MJ/kg was estimated for the starting biomass and the bio-oils according to Dulong's formula [51]:

$$\text{HHV} = 0.3383C + 1.422(H - O/8)$$

Where C, H, O are the mass percentage of carbon, hydrogen and oxygen, respectively, obtained by elemental analysis.

Preparation of catalysts

H-Beta and HMF1 zeolites were used directly after drying at 500°C for 60 min under N_2 in the pyrolysis set up. This step removes the adsorbed water present in the micropores of the zeolites, and hence, a better estimation of the mass balance of the experiments.

A 5%Ni/HMF1-90 catalyst was prepared by incipient wetness impregnation. The nickel precursor was $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and after maturation and drying, the catalyst was calcined at 550°C before an in situ reduction at 500°C during 1 hour under 10% H_2/N_2 (500 mL/min). The experimental loading of Ni measured by ICP analysis was 4.9 wt%. After the experiment, the catalysts were recovered and the amount of deposited organic compounds was determined by CHNS analyses (Table 4).

Pyrolysis-Catalysis reactor system (Figure 1)

The woody biomass, previously dried in oven at 110°C , is stocked in a hopper kept under a nitrogen flow of $6 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$. Beech tree chips were introduced with a good accuracy at the top part of a 30 cm long reactor tube by mean of a solid powder dispensing system (*Parimix*). Wood chips fall in a pit machined in a rotating cylinder and by choosing the frequency of the rotation, the charge injected is known accurately and controlled, after calibration of the device. Every 18 seconds, 100 mg of wood chips were dropped into the reactor maintained at 500°C . After 1h, the amount of wood was approximately $19 \text{ g} \pm 1 \text{ g}$ for each experiment. The main reactor consists of a quartz tube containing two porous quartz frits, the first frit allows retains the char and unconverted wood in order to protect the catalyst supported on

the second frit (Fig. 1). 2 g of catalyst are used in each experiment. A nitrogen flow of 24 L.h⁻¹ is fed at the reactor inlet, resulting in a total nitrogen flow of 30 L.h⁻¹ through the catalyst bed, which is placed directly under the pyrolysis reactor and maintained at 475°C. In some experiments, 1 vol.% of hydrogen was added in the N₂ flow. A catalyst-to-biomass ratio of 1:10 was used. At the reactor outlet, the vapors
115 are condensed in a trap at 4°C where the main part of the bio-oil is collected. This condenser is followed by an electrostatic trap to capture the finest oil droplets. A final trap of silica gel protects the micro-GC used for on-line gas analysis. The liquid effluents were characterized by CHONS analysis, SEC, and GCxGC with MS or –FID detectors.

The reproducibility of the mass balance (bio-oil + gases + solid residues) was evaluated by performing
120 at least three similar runs with beech wood in the absence of catalyst. The catalytic experiments were repeated at least two times. The accuracy of the measurements/data mass balance are less than 10%.

Products recovery procedure:

The bio-oils formed by pyrolysis of beech wood are viscous and tend to stick to the glassware. A protocol
125 was developed to recover the bio-oils while minimizing the losses. After pyrolysis, all glassware parts were washed with dichloromethane in order to recover all the fractions. Then, the organic and aqueous phases were separated in a separating funnel. After decantation, the organic phase was evaporated under 400 mbar at 25°C to remove the dichloromethane before analysis. Decane was added in the bio-oils samples as internal standard for GCxGC analysis. As seen by CHONS elemental analysis, the aqueous
130 phase contains less than 5 wt. % of carbon, essentially due to carboxylic acids (acetic acid) and sugars as indicated by GCxGC.

Transmission electronic microscopy:

An FEI TITAN ETEM G2 80–300 kV instrument equipped with an objective Cs aberration corrector
135 has been used for the observations of the catalyst (point to point resolution 0.12 nm) either in bright field or HAADF dark field mode. The microscope was also equipped with an energy-dispersive Xray (EDX) analyzer (SDD X-Max 80 mm² from Oxford Instruments) used for local elemental chemical

analysis. The powdered sample was embedded in a resin that was then cut using an ultramicrotome and deposited on a copper grid.

140

Micro-GC:

An online micro-GC was used for online analysis of the gas phase. It is equipped with three different columns connected to 3 thermal conductivity detectors. A Molsieve column with a Plot U pre-column analyses the light gases and CO, a Plot U column quantifies CO₂ and light alkanes and alkenes (C₂ to C₃), and the third Alumina column with a pre column Alumina quantifies C₂ to C₅ hydrocarbons. The total analysis duration is 3 minutes, allowing to perform 25 analyses during a pyrolysis experiment.

145

Column (Film /Intern diameter /Length)	Inlet	Temperature	Pressure	Gas vector	Detected Gas
Molsieve: 30 μm /320 μm /10 m <i>Pre Column:</i> Plot U: 30 μm /320 μm /3 m	Backflush 10 s	75°C	25 psi	Ar	CO
Plot U: 30 μm /320 μm /8 m	50 ms	75°C	25 psi	He	CO ₂ C ₂ -C ₃
Alumina: 5 μm /250 μm /14 m <i>Pre Column:</i> Alumina: 5 μm /250 μm /1 m	Backflush 7 s	90°C	30 psi	He	C ₂ -C ₅

GC×GC-MS/-FID:

The GC×GC set-up was built from an Agilent GC 6890N with a cryogenic modulator (liquid N₂) from Zoex Corporation (USA) and has been previously described [52, 53]. The set of columns installed was a reverse mode proposed for the analysis of phenols and oxygenates in coal derived liquids [54]. This installation is also equipped with two detectors in parallel, an FID and a quadrupole MS detector (Agilent 5975B). The raw signal is a time-ordered series of second dimension chromatograms and it is transferred to GC ImageTM software with the value of the modulation period, which constructs a two dimensional chromatogram by placing the two chromatograms side by side. Identification is accomplished by cross referencing the measured mass spectra to the spectra in the available MS libraries. Quantification was done with FID analysis taking into account an effective carbon number for each family of compounds [55].

155

160

Gel-permeation chromatography (GPC):

Analyses were performed by using an Agilent apparatus (1200 series) equipped with two PL gel columns (50 and 500 Å) and a differential refractive index (DRI) detector. Analyses were carried out at 35°C using THF as eluent at a flowrate of 1 mL/min. Bio-oil samples were dissolved at around 1 wt % in THF before injection. The GPC system was calibrated with polystyrene standards with molecular weights from 162 to 55,100 g.mol⁻¹. Depicted chromatograms were normalized according the highest peak.

CHONS elemental analysis:

Elemental analyses were performed on a Flash2000 apparatus from Thermo-scientific. A known mass - with a micron precision- of sample is introduced in a little tin basket whose the combustion is very exothermic. A fast combustion at very high temperature (until 1800°C) is produced in the oven flowed by helium when the sample and an optimum quantity of oxygen are injected. After an immediate catalytic conversion to avoid parasite reactions in this reactive mixture, combustion gas (N₂, CO₂, H₂O, SO₂) are driven in a chromatography column to separate these compounds. Then they are detected and quantified by a thermal conductivity detector (TCD).

3. Results and discussion

3.1. Characterization of the catalysts

The catalysts used in this study were characterized by N₂ adsorption and the surface area obtained by BET are summarized in Table 2. H-Beta zeolite has the largest surface area (713 m².g⁻¹). The addition of Ni on HMF1-90 decreased only slightly the surface area from 422 to 392 m².g⁻¹. Pores volume of the solids is also indicated and the similar values indicate that the presence of Ni does not affect the textural properties of HMF1-90. The Z contrast imaging brought by HAADF analysis from transmission electronic microscopy reveals the Ni nanoparticles of the 5%Ni/HMF1-90 sample (Figure 2). Ni particles are relatively well dispersed on the zeolites but the Ni particle size distribution is very broad as illustrated

by the images taken at different magnification. Particles are ranging between 1,6 to 9 nm with a few particles above 10 nm and sometimes some aggregates.

190

3.2. Mass and carbon balances during catalytic pyrolysis experiments

The reactor system developed in this work combining a thermal pyrolysis step and the catalytic treatment of pyrolytic vapors (Figure 1), allowed us to obtain various organic bio-oils with and without catalyst (thermal pyrolysis). The mass balance closures in these experiments (Figure 3) have been carefully checked and varied between 95 to 98.9%, which is a good starting point to get a quantification for all the products formed. The chosen products recovery protocol allowed to minimize the part of organic compounds in aqueous phase thanks to the CH_2Cl_2 extraction. As shown in Figure 3, the yield in bio-oil obtained without catalyst was close to 32 %, whereas the aqueous fraction represented 14 wt% of the initial biomass. The use of a zeolite catalyst under similar operating conditions led to a decrease in the bio-oil yield while the yields in aqueous and gas phases increased. These tendencies are even enhanced in the case of Ni/HMFI-90 catalyst with and without 1% of H_2 suggesting that the role of metal is crucial. In all the experiments, the amount of solid residues remaining on the first frit was roughly constant (around 18 wt.%) and close to the amount of non-volatile residues (17 wt.%) found in TGA measurements. Our reactor design prevents the ashes to be into contact with the catalysts, which was shown to have a significant impact on its performance [56].

205

The carbon balance was assessed for thermal and 5%Ni/HMFI-90 catalyzed experiments (Figure 4). The carbon closure is close to 93% for thermal experiment and decreased to 88% for the catalyzed experiment. A tentative explanation for this can be related to the loss of volatile components, present in higher quantity in catalyzed experiments, during the products recovery procedure. In both experiments, the amount of carbon in the solid residues was similar and close to 32%. Apart from the solid residue, in the thermal experiment, most of the carbon was found in the organic phase and then as light hydrocarbons in the gas phase. The aqueous fraction contained only little carbon (2.9 %), which suggests that the CH_2Cl_2 extraction has been efficient to remove most of the water-soluble molecules from the aqueous phase. In the catalytic experiment using 5%Ni/HMFI-90, the carbon was essentially found as

215

gaseous compounds and the organic phase represented comparatively a lower amount of carbon. The carbon content in the aqueous phase was also low, as well as the amount of carbon deposited on the catalyst. The main difference between thermal and catalytic pyrolysis was the increase in gaseous products, which were clearly formed at the expense of the organic bio-oil. The composition and properties of the bio-oils obtained after thermal or catalytic treatment of vapors over Ni/HMFI-90 catalyst are summarized in Table 3. The most interesting feature is the strong decrease of oxygen content and O/C atomic ratio using the HMFI-based catalysts (26-29 % compared to 43 % in the thermal experiment).

3.3. Characterization of gaseous products

The gas composition obtained by μ -GC on-line analysis is illustrated in Figure 5 for each experiment. CO₂ and CO were the main compounds formed in all experiments. C1 (CH₄) to C5 alkanes (C₂₊) and H₂ were formed simultaneously. The overall composition of the gas phase did not change deeply depending on the presence or absence of catalyst. However, with the metal supported catalyst, a higher amount of hydrogen was formed during the experiment (three-fold), suggesting the possible effect of the water-gas-shift (WGS) reaction. The time dependence of the gas composition during the pyrolysis runs is illustrated in Figure 6. For CO, the curve reached a maximum of CO production at short reaction time with Ni catalysts (Figure 6a). For the pure zeolites, the quantity of CO formed was the same as that in thermal pyrolysis. For CO₂, the highest production was observed with the Ni catalyst with H₂ addition, whereas it was roughly similar in thermal and zeolites-catalyzed experiments (Figure 6b). The production of C₂H₄ was enhanced with all the catalysts and particularly Ni/HMFI-90 with 1% H₂ (Figure 6c). Hydrogen production was clearly enhanced in the presence of Ni/HMFI-90 catalyst (Figure 6d), up to ten times higher at the beginning of the process compared to thermal or pure zeolites-catalyzed pyrolysis. Hydrogen production was also enhanced in the presence of 1 % H₂ in the feed (the initial amount being displayed as the horizontal black line in Figure 6d). We can also note that for the catalyst Ni/HMFI-90 in presence of 1% H₂, CO, CO₂ and C₂H₄ production is still high after 1h reaction, contrarily to the other catalysts which indicates that in those conditions the catalyst was probably not

deactivated. In conclusion, H₂ was preferentially formed with zeolite supported Ni catalyst and the presence of H₂ was beneficial to prevent the catalyst deactivation.

245

3.4. Characterization of liquid products

An extensive liquid characterization was undertaken as the effect of catalysts on the nature of the bio-oil is the main inquiry in this work. GPC of the organic phase clearly evidenced the decrease of the amount of heavy compounds in the catalytic experiments, by comparison with the thermal conversion (Figure 7). For the thermal bio-oil, the average molecular mass was around 400 g/mol in PS equivalent, it decreased to 320-370 for catalytic experiments. The polydispersity of macromolecules in the bio-oil was highly reduced using catalysts, although they did not fully inhibit the presence of heavy molecules. The presence of Ni on zeolite also had a slight impact on the size of the molecular fragments and average Mw, and the additional H₂ enhanced this effect as the lowest Mw and polydispersity was found for Ni/HMFI-90 with 1% H₂.

250

The GCxGC analysis of the bio-oil obtained without catalyst with a mass detector (MS) allowed to identify more than hundred products belonging to 4 different families: acids and aldehydes, oxygenated pentacyclic compounds, phenols and methylphenols, and methoxyphenols (Figure 8a). The GCxGC-MS analysis of the bio-oils formed in the presence of catalysts showed the appearance of new families of deoxygenated products: benzenes, indenenes, naphthalenes, fluorenes and anthracenes (Figure 8b), which are noted “deoxygenated” and reported with the other families in Figure 9. GCxGC analyses with FID detector were repeated for the same bio-oils, and we used the effective carbon number (ECN) method to calculate an average response factor for all those families, in order to perform a semi-quantitative analysis of the GCxGC-FID chromatograms (Table S1, Suppl. Mater.). Figure 9 summarizes the selectivities towards the main families of products. Interestingly, the detailed composition of the bio-oils showed that the use of zeolite catalysts led to a decrease in the quantity of oxygenated pentacyclics, acids and aldehydes, while the yield of methoxyphenols increased, in comparison with the composition of the thermal bio-oil. This trend was enhanced with Ni supported on HMFI-90, while the formation of deoxygenated aromatics reached almost 10% with Ni catalyst in the presence of H₂. The amount of phenols, which can originate from the direct depolymerization of lignin,

260

270

did not vary much depending on the presence or absence of catalyst. This is not surprising considering that phenols are also intermediary formed from methoxyphenols by demethoxylation and possibly further converted to deoxygenated aromatics and naphthenes. The sum of deoxygenated compounds (essentially aromatics), phenols and methoxyphenols, which are the three families originating exclusively from lignin depolymerization, globally increased in the presence of catalysts and even more when Ni catalysts were used. However, the GCxGC detection is limited to compounds that can be vaporized, i.e. under 300-350 g/mol, which means that a large part of the bio-oil is therefore not analyzed by this technique. Global techniques like GPC or NMR that can analyze the full extent of molecular weights present in the bio-oils are needed to complete the chromatographic characterization of the bio-oils.

These experiments confirmed that the presence of catalysts (zeolites, Ni/zeolite) enhanced the conversion of pyrolytic vapors into gaseous and deoxygenated compounds. The CO₂/CO and light alkanes production increased due to the conversion of light oxygenates (carboxylic acids, aldehydes...) present in the bio-oil by decarboxylation and/or decarbonylation. The amount of aqueous phase, which was mainly composed of water and contained very few carbon products, was increased simultaneously, confirming that deoxygenation also took place by dehydration reactions of the liquid organic products. Additionally, the macromolecules in the bio-oils were converted into smaller fragments in the presence of catalysts, as seen by GPC measurements. These results indicate that the catalysts have also an impact on the depolymerization of the macromolecules, often associated to pyrolytic lignin, remaining in the pyrolytic bio-oils. The use of a HMFI-90 supported Ni catalyst enhanced the production of H₂ and the deoxygenation reactions leading to aromatics and small alkanes, therefore improving the quality of the condensed bio-oil in terms of oxygen content and average molecular weight. Finally, the addition of 1% of H₂ in the stream had a strong impact and enhanced the conversion of heavy molecules, the deoxygenation by dehydration and decarboxylation/decarbonylation, and furthermore prevented the catalyst deactivation. This is an important fact since the main drawback of this type of catalytic process is the catalyst deactivation, which requires frequent regeneration steps. After 1h of reaction, the spent catalysts were analyzed to quantify the carbon and hydrogen contents of the coke deposits (Table 4). The C content was much higher for zeolite H-Beta (19.8 wt%) than for HMFI-90 and 5%Ni/HMFI-90

catalyst, the carbon values measured for these late solids, being respectively 10.9 and 12.4 wt%. Of the
300 7 g of carbon coming from the feed and seen by the catalyst (solid residues are deduced), 0.25 g remained
on the Ni/HMFI solid but a part of these could be attributed to physically adsorbed carbon molecules, a
TGA analysis would be required to get the exact coke amount. For the same type of catalysts, Yung
already showed that the presence of Ni lead to a decrease of coke on the catalyst [52]. Furthermore, if
we compare with literature, for quite a low catalyst-to-biomass ratio of 0.1, and contrarily to similar
305 works with ZSM-5 [57], the catalyst HMFI-90 used here was not deactivated so fast and lead to high
bio-liquid yield with lower O content. In addition, the formation of gaseous products at the end of the
pyrolysis run (Figure 6) is still higher with the Ni/HMFI catalyst than in the thermal process. We thus
performed longer experiments (over 3h) with HMFI-90 catalyst and it was observed that CO₂ evolution,
for instance, is increasing until 150 min and then reach a plateau which show that catalyst deactivate
310 more slowly than expected and even higher wood-to-catalyst ratio could be employed in this system.

4. Conclusions

In this work we describe a home-built reactor combining a thermal pyrolysis step and the catalytic
315 processing of the pyrolytic vapors in continuous flow for short reaction time (1h). We screened various
catalysts based on zeolites and metal supported on zeolites and compared the effect of catalysts to a
thermal conversion. The presence of catalysts to convert the vapors under inert atmosphere has a deep
impact on the bio-oil, aqueous phase and gas yield and compositions. The use of acidic catalysts such
as zeolites or Ni supported on zeolite, led to smaller amounts of bio-oils but they were significantly
320 deoxygenated, by decarboxylation/decarbonylation and dehydration/dehydroxylation reactions.
Interestingly, the formation of small carbonylic/carboxylic molecules such as aldehydes and acids,
which are soluble in the aqueous phase and contribute to the instability of bio-oils, were reduced in the
presence of catalysts and thus the quality of the bio-oil was highly improved. Finally the addition of 1%
of H₂ enhanced the catalytic performances and also played a role to prevent the catalytic deactivation.

325

Acknowledgments

The authors are grateful to the French National Research Agency (ANR) for providing funding for this work through the Catapult project (ANR-13-BIME-0005). The coordinator of Catapult project, François Broust from CIRAD (Montpellier, France), is warmly thank for advices for reactor building. Mimoun Aouine (IRCELYON) is warmly thank for ETEM characterizations.

References

REFERENCES

- [1] E. M. Rubin, Genomic of cellulosic biofuels, *Nature*, 454 (2008) 841-845.
- [2] G. W. Huber, A. Corma, Synergies between Bio- and Oil Refineries for the Production of Fuels from Biomass, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2007, 46, 7184-7201.
- [3] A.V. Bridgwater, Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading, *Biomass & Bioenergy*, 38 (2012) 68-94.
- [4] M. J. Antal, M. Gronli, The Art, Science, and Technology of Charcoal Production, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 42 (2003) 1619-1640.
- [5] A.V. Bridgwater, G.V.C. Peacocke, Fast pyrolysis processes for biomass, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 4 (2000) 1-73.
- [6] S. Czernik, A. V. Bridgwater, Overview of Applications of Biomass Fast Pyrolysis Oil, *Energy & Fuels*, 18 (2004) 590-598.
- [7] R. H. Venderbosch, W. Prins, Fast pyrolysis technology development, *Biofpr.* 4 (2010) 178-208.
- [8] S. Xiu, A. Shahbazi, Bio-oil production and upgrading research: A review, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 16 (2012) 4406-4414.
- [9] Wan Nor Roslam Wan Isahak, Mohamed W. M. Hisham, Mohd Ambar Yarmo, Taufiq-yap Yun Hin, A review on bio-oil production from biomass by using pyrolysis method, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 16 (2012) 5910-5923.
- [10] M.C. Samolada, W. Baldauf, I.A. Vasalos, Production of a bio-gasoline by upgrading biomass flash pyrolysis liquids via hydrogen processing and catalytic cracking, *Fuel*, 77 (1998) 1667-1675.
- [11] A. Gutierrez, M. E. Domine, Y. Solantaust, Co-processing of upgraded bio-liquids in standard refinery units – Fundamentals, presented at the 15th European Biomass Conference & Exhibition, Berlin 7-11 May, 2007.

- [12] J. Wildschut, J. Arentz, C.B. Rasrendra, R.H. Venderbosch, and H.J. Heeres, Catalytic Hydrotreatment of Fast Pyrolysis Oil: Model Studies on Reaction Pathways for the Carbohydrate Fraction, *Env. Prog. & Sus. En.*, 28 (2009) 450-460.
- [13] R.H. Venderbosch, A.R. Ardiyanti, J. Wildschut, A. Oasmaa, H.J. Heeres, Stabilization of biomass-derived pyrolysis oils, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 85 (2010) 674-686.
- [14] D.C. Elliott, Historical Developments in Hydroprocessing Bio-oils, *Energy Fuel* 21 (2007) 1792-1815.
- [15] D.C. Elliott, S.J. Lee, T.R. Hart, Stabilization of Fast Pyrolysis Oil: Post Processing, PNNL Report 21549, 2012.
- [16] F. de Miguel Mercader, M. J. Groeneveld, S. R. A. Kersten, C. Geantet, G. Toussaint, N. W. J. Way, C. J. Schaverien, K. J. A. Hogendoorn, Hydrodeoxygenation of pyrolysis oil fractions: process understanding and quality assessment through co-processing in refinery units, *Energy Environ. Sci.*, 2011, 4, 985
- [17] M. Ozagac, C. Bertino-Ghera, D. Uzio, M. Rivallan, D. Laurenti, C. Geantet, Impact of guaiacol on the formation of undesired macromolecules during catalytic hydroconversion of bio-oil: A model compounds study, *Biomass & Bioenergy* 95 (2016) 182-193
- [18] R. French, S. Czernik, Catalytic pyrolysis of biomass for biofuels production, *Fuel Proc. Technol.* 91 (2010) 25–32.
- [19] C. Liu, H. Wang, A. M. Karim, J. Suna, Y. Wang, Catalytic fast pyrolysis of lignocellulosic biomass, *Chem. Soc. Rev.*, 43 (2014) 7594-7623.
- [20] G. Yildiz, F. Ronsse, R. van Duren, W. Prins, Challenges in the design and operation of processes for catalytic fast pyrolysis of woody biomass, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 57 (2016) 1596-1610.
- [21] D. A. Ruddy, J. A. Schaidle, J. R. Ferrell III, J. Wang, L. Moens, J. E. Hensley, Recent advances in heterogeneous catalysts for bio-oil upgrading via “ex-situ catalytic fast pyrolysis” Catalysts development through the study of model compounds, *Green Chem.*, 16 (2014) 454-490.
- [22] A. A. Lappas, M. C. Samolada, D. K. Iatridis, S. S. Voutetakis, I. A. Vasalos, Biomass pyrolysis in a circulating fluid bed reactor for the production of fuels and chemicals, *Fuel* 81 (2002) 2087-2095.
- [23] E. Antonakou, A. A. Lappas, M. H. Nilsen, A. Bouzga, M. Stocker, Evaluation of various types of Al-MCM-41 materials as catalysts in biomass pyrolysis for the production of bio-fuels and chemicals, *Fuel* 85 (2006) 2202-2212.
- [24] A. Aho, N. Kumar, K. Eranen, T. Salmi, M. Hupa, D. Y. Murzin, Catalytic pyrolysis of woody biomass in a fluidized bed reactor: Influence of the zeolite structure, *Fuel* 87 (2008) 2493-2501.

- [25] F. Gong, Z. Yang, C. Hong, W. Huang, S. Ning, Z. Zhang, Y. Xu, Q. Li, Selective conversion of bio-oil to light olefins: Controlling catalytic cracking for maximum olefins, *Biores. Techn.* 102 (2011) 9247-9254.
- [26] G. Dobele, G. Rossinskaja, T. Dizhbite, G. Telysheva, D. Meier, O. Faix, Application of catalysts for obtaining 1,6-anhydrosaccharides from cellulose and wood by fast pyrolysis, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 74 (2005) 401-405.
- [27] K. Bru, J. Blin, A. Julbe, G. Volle, Pyrolysis of metal impregnated biomass: An innovative catalytic way to produce gas fuel, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 78 (2007) 291-300.
- [28] O. Terakado, A. Amano, M. Hirasawa, Explosive degradation of woody biomass under the presence of metal nitrate, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 85 (2009) 231-236.
- [29] Y. Richardson, J. Blin, G. Volle, J. Motuzas, A. Julbe, In situ generation of Ni metal nanoparticles as catalyst for H₂-rich syngas production from biomass gasification, *Appl. Catal. A: General* 382 (2010) 220-230.
- [30] Q. Lu, C.-q Dong, X.-m. Zhang, H.-y. Tian, Y.-p. Yang, X.-f. Zhu, Selective fast pyrolysis of biomass impregnated with ZnCl₂ to produce furfural: Analytical Py-GC/MS study, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 90 (2011), 204-212.
- [31] S. Eibner, F. Broust, J. Blin, A. Julbe, Catalytic effect of metal nitrate salts during pyrolysis of impregnated biomass, *J. Anal. Appl. Pyro.* 113 (2015) 143-152.
- [32] P. A. Horne, P. T. Williams, Upgrading of biomass-derived pyrolytic vapors over zeolite ZSM-5 catalyst: effect of catalyst dilution on product yields, *Fuel* 75 (1996) 1043-1050.
- [33] T. S. Nguyen, M. Zabeti, L. Lefferts, G. Bremb, K. Seshan, Catalytic upgrading of biomass pyrolysis vapours using faujasite zeolite catalysts, *Biomass & Bioenergy*, 48 (2013) 100-110.
- [34] W. B. Widayatnoa, G. Guana, J. Rizkianaa, J. Yang, X. Hao, A. Tsutsumi, A. Abudula, *Appl. Catal. B: Environ.*, 186 (2016) 166
- [35] A. Pattiya, J. O. Titiloye, A.V. Bridgwater, Fast pyrolysis of cassava rhizome in the presence of catalysts, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 81 (2008) 72-79.
- [36] C. Torri, M. Reinikainen, C. Lindfors, D. Fabbri, A. Oasmaa, E. Kuoppala, Investigation on catalytic pyrolysis of pine sawdust: Catalyst screening by Py-GC-MIP-AED, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 88 (2010) 7-13.
- [37] G. Yildiz, T. Lathouwers, H. E. Toraman, K. M. van Geem, G. B. Marin, F. Ronsse, R. van Duren, S. R. A. Kersten, W. Prins, Catalytic fast pyrolysis of pine wood: effect of successive catalyst regeneration, *Energy Fuels*, 28 (2014) 4560-4572.
- [38] S. Vichaphund, D. Aht-ong, V. Sricharoenchaikul, D. Atong, Production of aromatic compounds from catalytic fast pyrolysis of *Jatropha* residues using metal/HZSM-5 prepared by ion-exchange and impregnation methods, *Renew. Energy*, 79 (2015) 28-37.

- [39] N. Koike, S. Hosokai, A. Takagaki, S. Nishimura, R. Kikuchi, K. Ebitani, Y. Suzuki, S. T. Oyama, Upgrading of pyrolysis bio-oil using nickel phosphide catalysts, *J. Catal.* 333 (2016) 115-126.
- [40] T. S. Nguyen, L. Lefferts, K. Babu, S. S. Gupta, K. Seshan, Catalytic Conversion of Biomass Pyrolysis Vapours over Sodium-Based Catalyst: A Study on the State of Sodium on the Catalyst, *ChemCatChem*, 7 (2015) 1833-1840.
- [41] S. D. Stefanidis, S. A. Karakoulia, K. G. Kalogiannis, E. F. Iliopoulou, A. Delimitis, H. Yiannoulakis, T. Zampetakis, A. A. Lappas, K. S. Triantafyllidis, Natural magnesium oxide (MgO) catalysts: A cost-effective sustainable alternative to acid zeolites for the in situ upgrading of biomass fast pyrolysis oil, *Appl. Catal. B: Env.*, 196 (2016) 155-173.
- [42] O. D. Mante, J. A. Rodriguez, S. D. Senanayake, S. P. Babu, Catalytic conversion of biomass pyrolysis vapors into hydrocarbon fuel precursors, *Green Chem.*, 17 (2015) 2362-2368.
- [43] C. Mukarakate, M. J. Watson, J. ten Dam, X. Baucherel, S. Budhi, M. M. Yung, H. Ben, K. Iisa, R. M. Baldwin, M. R. Nimlos, Upgrading biomass pyrolysis vapors over β -zeolites: role of silica-to-alumina ratio, *Green Chem.*, 16 (2014) 4891-4905.
- [44] Y. Zhao, L. Deng, B. Liao, Y. Fu, Q.-X. Guo, Aromatics production via catalytic pyrolysis of pyrolytic lignins from bio-oil, *Energy Fuels* 24 (2010) 5735–5740
- [45] M. S. Abu Bakar, J. O. Titiloye, Catalytic pyrolysis of rice husk for bio-oil production, *J. Anal. Appl. Pyrol.*, 103 (2013) 362-368
- [46] H. J. Park, H. S. Heo, J.-K. Jeon, J. Kim, R. Ryoo, K.-E. Jeong, Y.-K. Park, Highly valuable chemicals production from catalytic upgrading of radiata pine sawdust-derived pyrolytic vapors over mesoporous MFI zeolites, *Appl. Catal. B: Env.*, 95 (2010) 365-373.
- [47] Y. Huang, L. Wei, Z. Crandall, J. Julson, Z. Gu, Combining Mo–Cu/HZSM-5 with a two-stage catalytic pyrolysis system for pine sawdust thermal conversion, *Fuel*, 150 (2015) 656-663.
- [48] P. Li, D. Li, H. Yang, X. Wang, H. Chen, Effects of Fe-, Zr-, and Co-Modified Zeolites and Pretreatments on Catalytic Upgrading of Biomass Fast Pyrolysis Vapors, *Energy & Fuels*, 30 (2016) 3004-3013.
- [49] E. F. Iliopoulou, S. Stefanidis, K. Kalogiannis, A.C. Psarras, A. Delimitis, K.S. Triantafyllidis, A.A. Lappas, Pilot-scale validation of Co-ZSM-5 catalyst performance in the catalytic upgrading of biomass pyrolysis vapours, *Green Chem.*, 16 (2014) 662-674.
- [50] M. M. Yung, A. K. Starace, C. Mukarakate, A. M. Crow, M. A. Leshnov, K. A. Magrini, Biomass Catalytic Pyrolysis on Ni/ZSM-5: Effects of Nickel Pretreatment and Loading, *Energy & Fuels*, 30 (2016) 5259-5268.
- [51] Brown, T.M., Duan, P., Savage, P.E., 2010. Hydrothermal liquefaction and gasification of *Nannochloropsis* sp.. *Energy and Fuels* 24, 3639–3646
- [52] G. Toussaint, C. Lorentz, M. Vrinat and C. Geantet, Comprehensive 2D chromatography with mass spectrometry: a powerful tool for following the hydrotreatment of a Straight Run Gas Oil , *Anal. Meth.*, 3 (2011) 2743-2748.

- [53] B. Joffres, M.T. Nguyen, D. Laurenti, C. Lorentz, V. Souchon, N. Charon, A. Daudin, A. Quignard, C. Geantet, Lignin hydroconversion on MoS₂-based supported catalyst: Comprehensive analysis of products and reaction scheme, *Appl. Catal. B: Env.*, 184 (2016) 153-162.
- [54] B. Omais, M. Courtiade, N. Charon, D. Thiébaud, A. Quignard, M.C. Hennion, Investigating comprehensive two-dimensional gas chromatography conditions to optimize the separation of oxygenated compounds in a direct coal liquefaction middle distillate, *J. Chromatog. A*, 1218 (2011) 3233-3240.
- [55] K. Schofield, The enigmatic mechanism of the flame ionization detector: Its overlooked implications for fossil fuel combustion modeling, *Prog. Energ. Combust. Sci.*, 34 (2008) 330-350.
- [56] G. Yildiz, F. Ronsse, R. Venderbosch, R. van Duren, S. R.A. Kersten, W. Prins, Effect of biomass ash in catalytic fast pyrolysis of pine wood, *Appl. Catal. B: Environ.*, 168–169 (2015) 203-211
- [57] C. Mukarakate, X. Zhang, A. R. Stanton, D. J. Robichaud, P. N. Ciesielski, K. Malhotra, B. S. Donohoe, E. Gjersing, R. J. Evans, D. S. Heroux, R. Richards, K. Iisa, M. N. Nimlos, *Green Chem.* 16 (2014) 1444-1461.

Figures

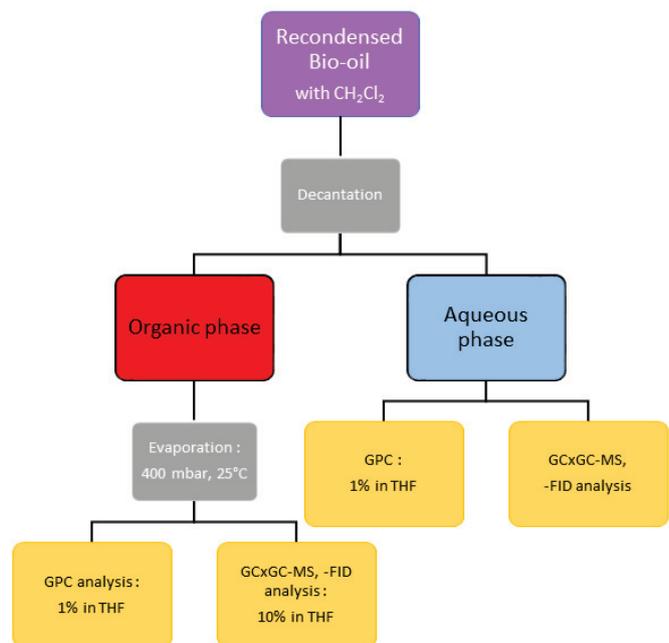
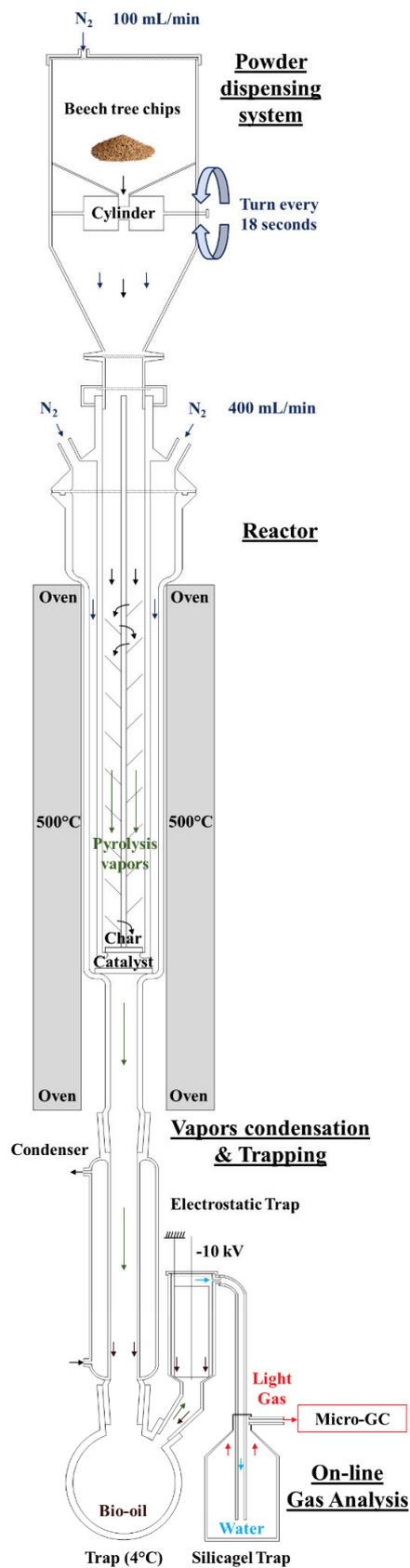


Figure 1. Pyrolysis catalysis reactor system developed in this work and product recovery protocol

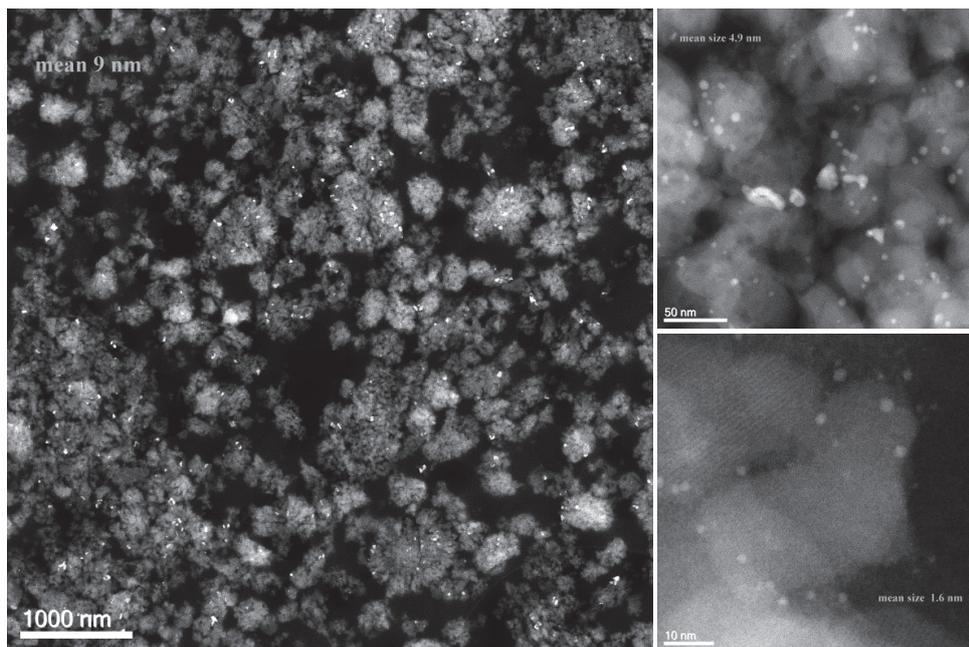


Figure 2: HAADF STEM analysis of 5%Ni/HMFI-90 sample under various magnification.

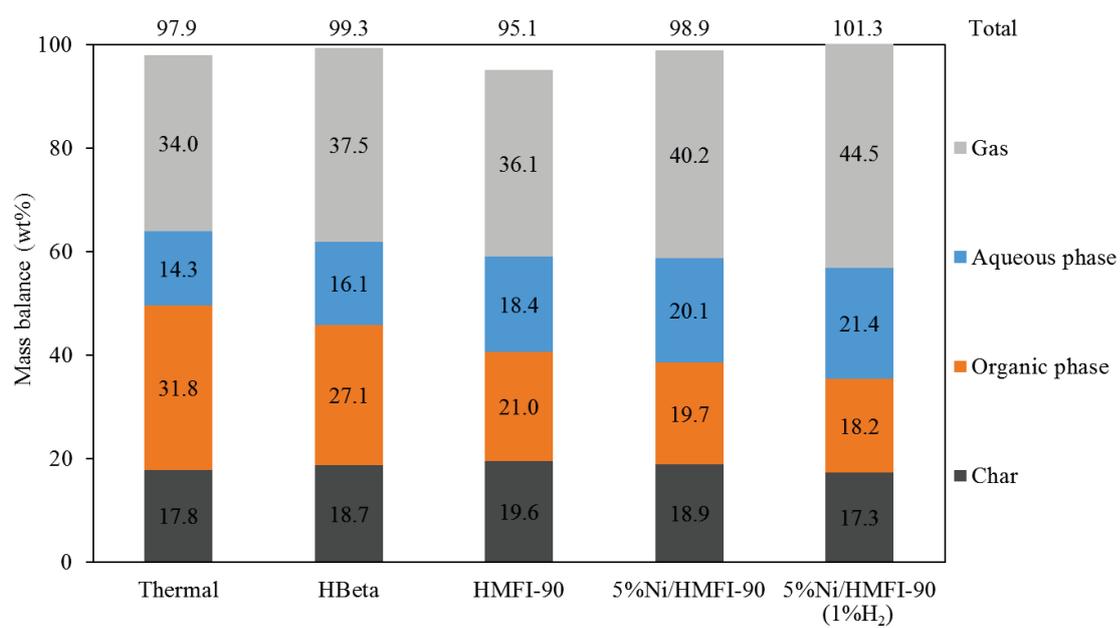


Figure 3. Yields (wt%) of the different produced fractions for the thermal and catalytic experiments

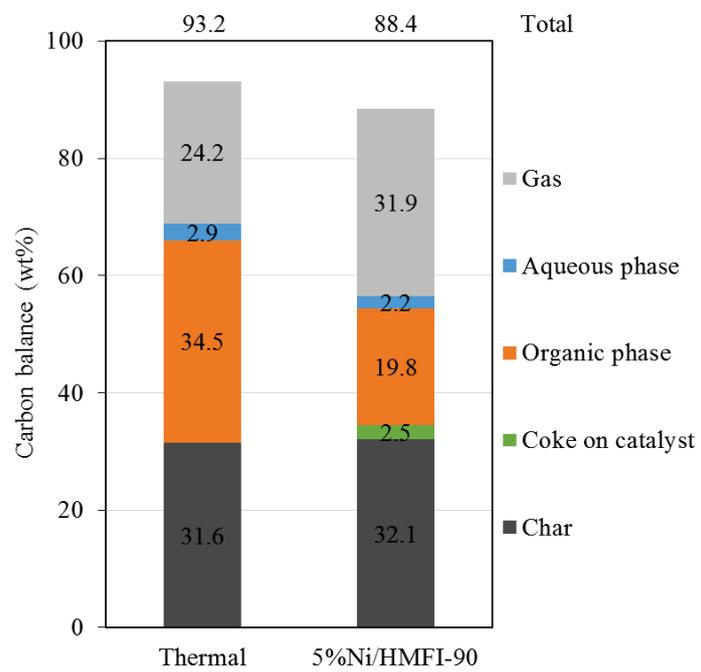


Figure 4. Carbon balance for thermal and 5%Ni/HMFI-90 experiments

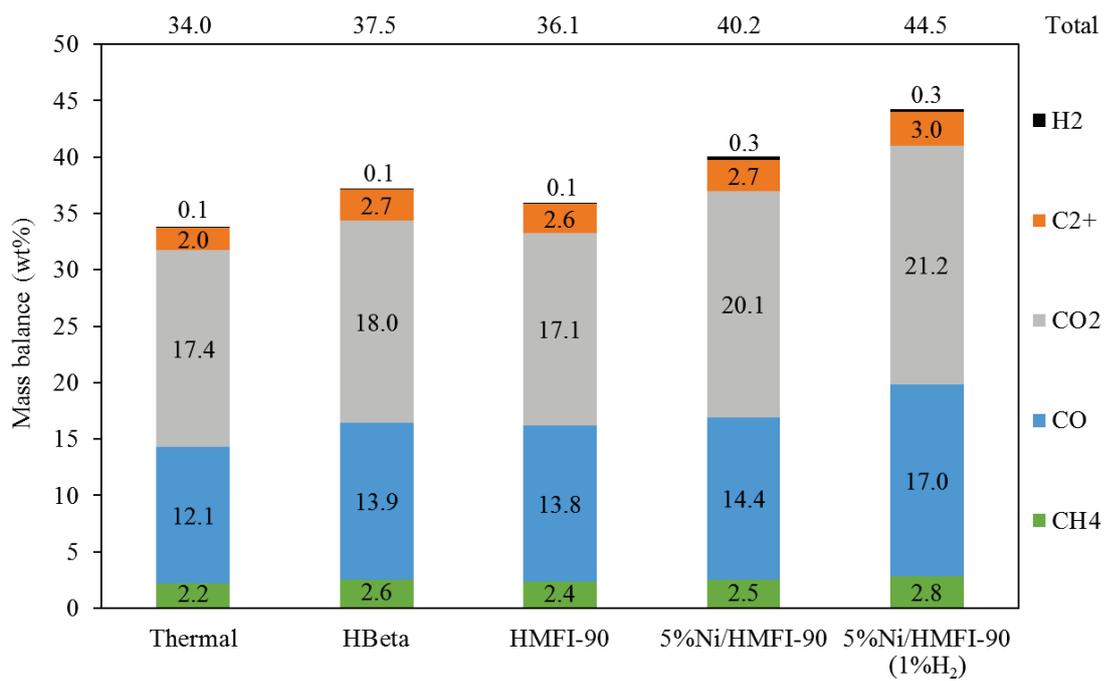


Figure 5. Gas composition during the thermal and catalytic experiments

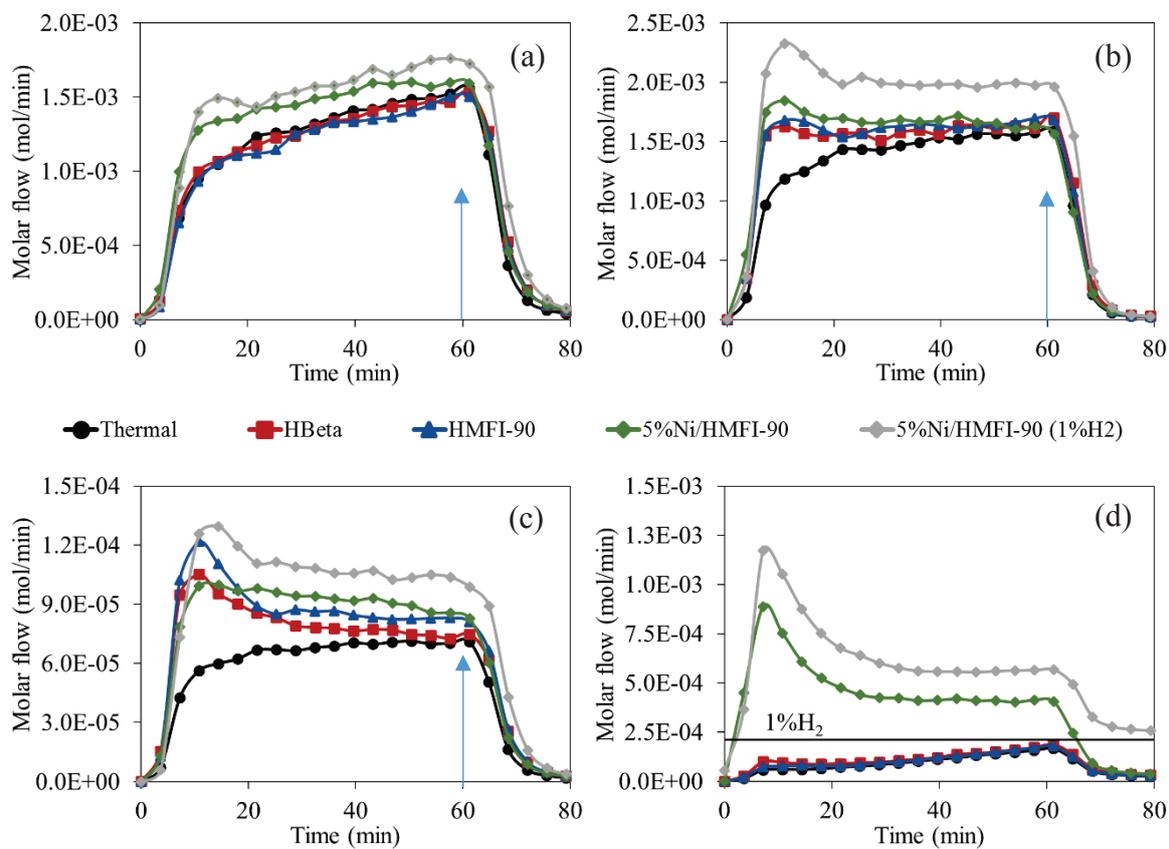


Figure 6. Evolution of CO (a), CO₂ (b), C₂H₄ (c) and H₂ (d) during the thermal and catalytic experiments

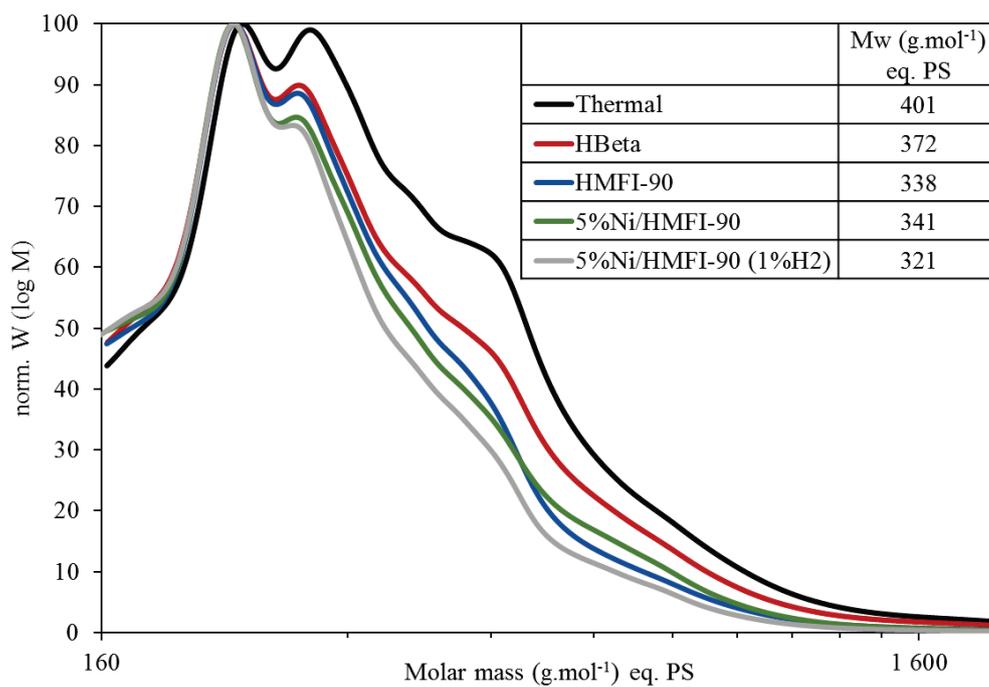
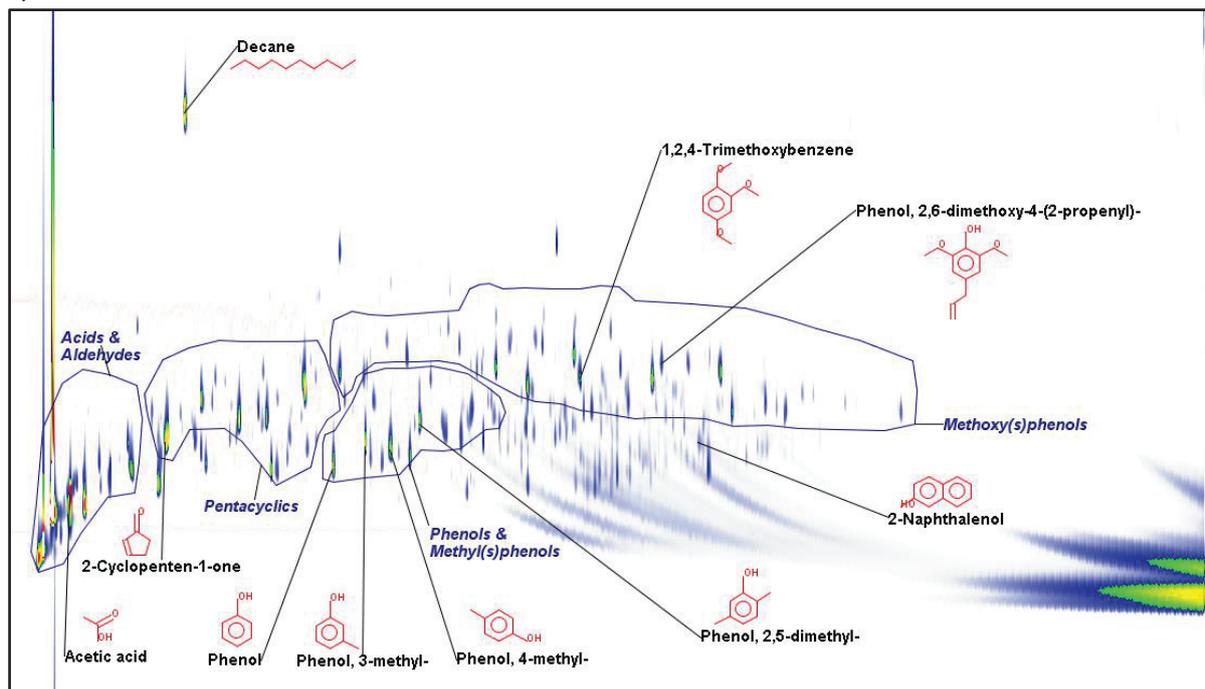


Figure 7. Gel-permeation chromatography molar mass distribution of the bio-oils (normalized on the highest peak)

a)



b)

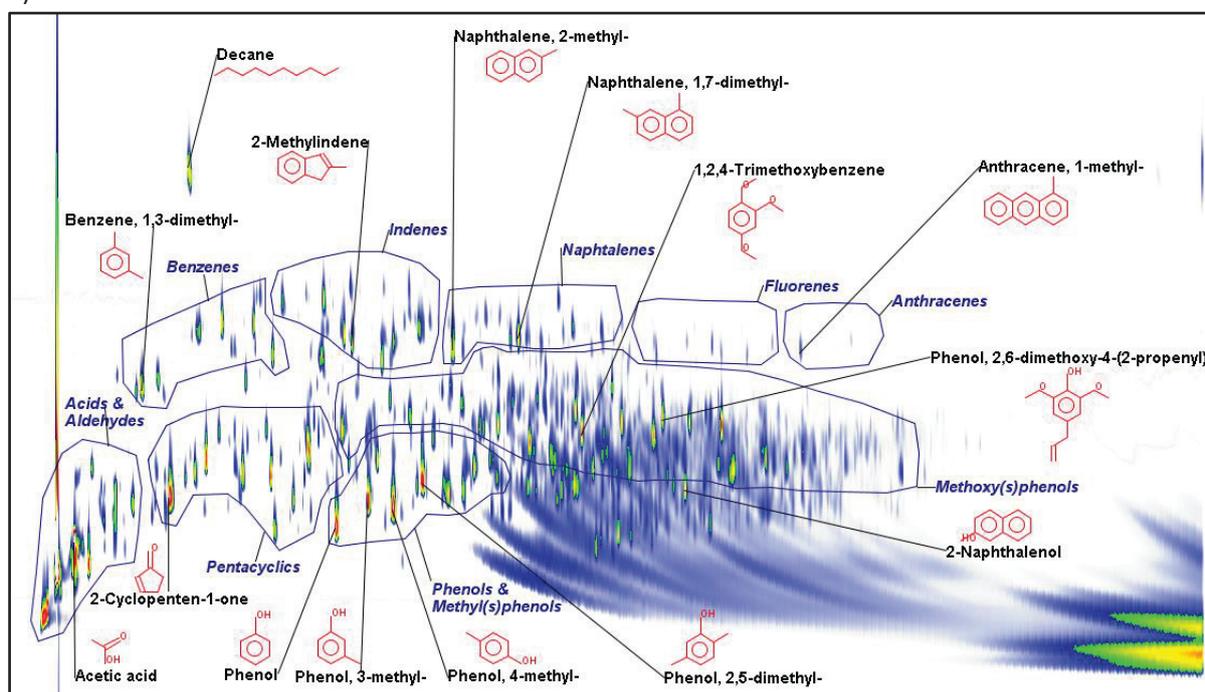


Figure 8. GCXGC-MS chromatogram a) of thermal pyrolytic bio-oil
b) of bio-oil obtained with 5%Ni/HMFI-90 under N₂

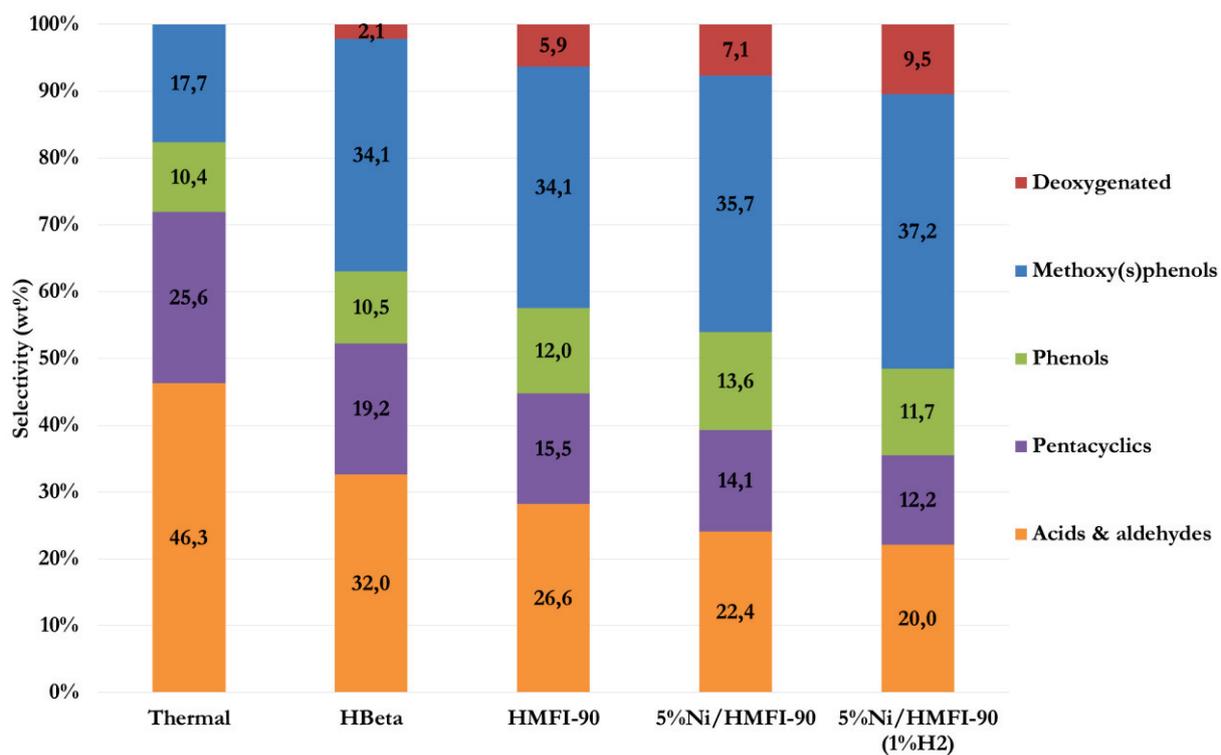


Figure 9. Selectivities for the products families detected by GCxGC in organic bio-oils for the various catalysts

Supplementary material

Figure S1. TGA of beech wood chips under N₂

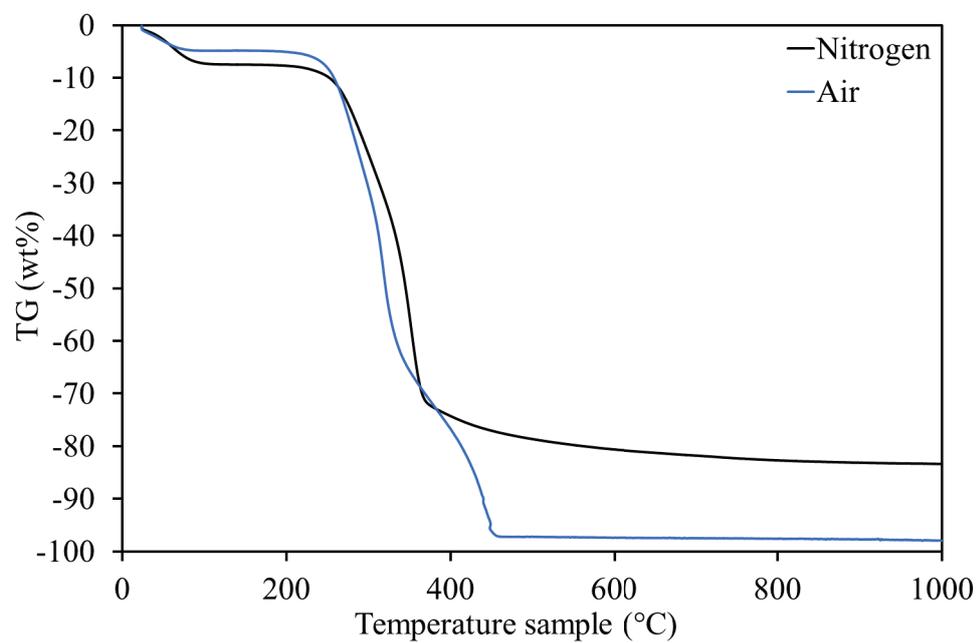


Table S1. FID average response factors for each family of compounds

Acids, aldehydes & ketones	2.93
Anthracenes	0.90
Benzenes	0.94
Fluorenes	0.91
Indenes	0.93
Methoxy(s)-Phenols	1.55
Naphthalenes	0.92
O-pentacyclics	1.73
Phenols & methylphenols	1.12

Tables

Table 1. CHONS elemental analysis and ashes for used beech biomass

Chemical element		Mass composition (%)
Carbon	C	49.8
Hydrogen	H	5.8
Oxygen*	O	41.3
Nitrogen	N	0.3
HHV (MJ/kg) according Dulong Formula		17.8
Ashes (at 1000°C) from TGA under O ₂		2.8

*by difference

Table 2. N₂ adsorption BET surface area and pore volumes of the catalysts (DFT method)

Catalysts	BET surface area m ² .g ⁻¹ (±1)	Total pore volume cm ³ .g ⁻¹
HBeta	713	0.33
HMFI-90	422	0.18
5%Ni/HMFI-90	392	0.18

Table 3. Elemental composition of the bio-oils in the absence and presence of a catalyst

Bio-oils	C %	H %	N %	O %	O/C at. ratio	H/C at. ratio	HHV (MJ/kg)
Thermal	49.3	7.2	0.2	43.3*	0.66	1.75	19.2
HMFI-90	66	7	0.2	26.4	0.30	1.27	27.6
5%Ni/HMFI-90	63.6	6.8	0.3	29.3*	0.35	1.28	26.0

(*deduced value)

Table 4. C and H analysis of used catalysts

Used catalysts	C (wt%)	H (wt%)
HBeta	19.8	1.1
HMFI-90	10.9	0.6
5%Ni/HMFI-90	12.4	0.6

Annexe I



Catalytic deoxygenation of model compounds from flash pyrolysis of lignocellulosic biomass over activated charcoal-based catalysts



Simon Eibner^{a,b}, Alexandre Margeriat^c, François Broust^a, Dorothee Laurenti^c,
Christophe Geantet^c, Anne Julbe^d, Joël Blin^{a,b,*}

^a CIRAD, UPR BioWooEB, F-34398 Montpellier, France. BioWooEB, Univ Montpellier, CIRAD, Montpellier, France

^b Institut International d'Ingénierie de l'Eau et de l'Environnement (2iE), Laboratoire Biomasse Energie et Biocarburants, Rue de la Science 01 BP 594, Ouagadougou 01, Burkina Faso

^c Institut de recherches sur la catalyse et l'environnement de Lyon (IRCELYON), UMR5256 CNRS Université de Lyon, 2 avenue Albert Einstein, 69626 Villeurbanne Cedex, France

^d Institut Européen des Membranes (IEM), UMR 5635 CNRS-ENSCM-UM, Université de Montpellier (CC 47), Place Eugène Bataillon, 34095 Montpellier Cedex 5, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 16 February 2017

Received in revised form 17 July 2017

Accepted 24 July 2017

Available online 29 July 2017

Keywords:

Activated charcoal

Heterogeneous catalysis

Acetic acid

Guaiaicol

Ketonic decarboxylation

ABSTRACT

Catalytic deoxygenation of pyrolytic vapors represents a great challenge to produce biofuels by flash pyrolysis of lignocellulosic biomass. A wide variety of catalysts, particularly zeolites, have been investigated for this purpose, however, quick deactivation was often reported. Although they are cheap and can have a hierarchical pore structure, activated charcoal-based catalysts have received only little attention. This paper presents an innovative method to synthesize activated charcoal based catalysts doped with CeO₂, Fe₂O₃ or Mn₃O₄ nanoparticles. We investigated the performances of those catalysts to deoxygenate two biomass pyrolytic model compounds – acetic acid and guaiacol – on a fixed-bed reactor between 350 °C and 450 °C. Ceria-based catalyst was highly active and remarkably stable to enhance ketonic decarboxylation of acetic acid, leading to the formation of acetone. Huge amounts of produced phenol attest for the partial deoxygenation of guaiacol, particularly when using iron-based catalyst. This study demonstrates the potential of activated charcoal-based catalysts to produce weak-acidic and partially deoxygenated bio-oils.

© 2017 Elsevier B.V. All rights reserved.

Nomenclature

$X_R(t)$	Reaction rate of reactant r at t
$A_R(t)$ and $A_P(t)$	GC peak area of reactant r or product P at t
$A_{R,0}$	Initial GC peak area of reactant r
$S_{P,R}(t)$	Selectivity of product P from conversion of reactant r at t
ν_R and ν_P	Stoichiometric numbers relative to reactant r or product P
k_P and k_R	GC response factors relative to reactant r or product P

1. Introduction

Flash pyrolysis is undergoing an increasing gain of interest since it represents an attractive way to produce both biofuels and biobased chemicals from abundant lignocellulosic resources. Pyrolytic bio-oils are complex mixtures of organic molecules such as aldehydes, ketones, carboxylic acids, phenolics and sugars [1,2]. The presence of those oxygenated molecules is responsible for both the low energy density of bio-oils – which is roughly divided by a factor two compared to crude oil – and ageing mechanisms [3]. Bio-oil upgrading techniques have been widely reviewed by Bridgwater et al. [4]. Among them, catalytic upgrading of pyrolysis vapors is a promising way to partially deoxygenate bio-oils and consequently reduce the acidity of bio-oil.

To reach this goal, lot of studies were dedicated to the use of zeolite catalysts, such as ZSM-5 (MFI) [5–18], mordenite [6,17,19], faujasite [6,9,17,20,21], ferrierite [17,19,22], or beta zeolite [6,17,19,22]. Other catalytic supports such as MCM-41 [5,23–25], titanium dioxide [26–28], zirconia [26,28], ceria [26],

* Corresponding author at: CIRAD, UPR BioWooEB, F-34398 Montpellier, France.

BioWooEB, Univ Montpellier, CIRAD, Montpellier, France.

E-mail address: joel.blin@cirad.fr (J. Blin).

Table 1
Experimental conditions for catalytic tests with acetic acid and guaiacol.

	Acetic acid	Guaiacol
Saturation chamber temperature (°C)	40	60
Inert gas	Ar	N ₂
Molar flow rate of reactant (μmol/min)	114	7
Catalyst mass (mg)	50	150
WHSV (h ⁻¹)	8.1	0.3
Catalytic conversion temperature (°C)	[350–450]	400

silica [18,28] and alumina [9,25,29,30] were also reported in the literature. Catalyst can be put directly inside the pyrolysis reactor as a bed material [6] or be placed in a fixed bed reactor prior to condensation stage [5]. The use of zeolites is of great interest since they offer both a high surface area and a well-defined pore structure. However, it is largely accepted that zeolites deactivate quite rapidly by coking due to both their surface acidity and pore structure [31]. To overcome this drawback, Neumann et al. investigated the performance of meso-ZSM-5, a catalyst with a hierarchical structure containing both mesopores and micropores [32]. This study clearly demonstrated that mesoporosity reduces coke formation.

To our knowledge, activated charcoal-based catalysts have received little attention to upgrade pyrolysis vapors even if they are cheap, non-acidic – or weakly acidic – and usually combine both mesoporous and microporous networks. It is commonly demonstrated that a very high dispersion of catalytic sites could be obtained over activated charcoals [33,34]. Moreover, carbon support is appropriated to reduce the acidic undesirable side-reactions like demethylation/methylation or cracking [35].

To address bio-oil complexity, the catalyst performance for the conversion of pyrolytic model compounds is generally tested prior to convert biomass pyrolysis vapors. Among the molecules produced during pyrolysis, acetic acid is one of the most oxygenated (O/C = 1). Furthermore, it accounts for almost 8 wt.% of bio-oil (on a dry basis) [36] and is largely responsible for bio-oil acidity [37]. Acetic acid can be efficiently converted to acetone by ketonic decarboxylation [38]. This reaction is important since it is a way to both release oxygen by dehydration or by decarboxylation and to provide C–C coupling reactions [26,39]. Ketonic decarboxylation reaction kinetics can be enhanced over metal oxide based catalysts such as CeO₂, Fe₂O₃, MnO₂/Mn₃O₄, TiO₂, ZrO₂ and Al₂O₃ [26,40–47]. The ketonization mechanism involves either a bulk or a surface mechanism, both favored by oxides with low lattice energy or high basicity. This is the case of CeO₂ [39] for which it occurs by interaction of two adsorbed molecules on basic sites at the (111) surface [48]. Calaza's paper demonstrated that desorption of acetic acid leads to reduction of CeO₂ and that oxygen vacancies formed are strong adsorption sites that trap acetate [48]. Bridge bonded μ-acetate bimolecular coupling reaction forms acetone. Mn₃O₄ does not exhibit basic properties but can be reduced easily and form oxygen vacancies which are active for the reaction.

On the other hand, guaiacol is often used as a model compound of lignin monomer derivatives since it is the simplest representative compound which possess phenolic and aromatic bonded methoxy oxygen [49]. Guaiacol derived compounds may account for almost 4 wt.% of bio-oil (on a dry basis) [36]. During secondary gas phase reactions, guaiacol may decompose to form phenol, catechol and aromatics. Since guaiacol is one of the most refractory compounds to deoxygenation in bio-oil it is of great interest to evaluate its catalytic conversion.

The aim of the present work is to investigate the performances of an activated metal doped charcoal to convert pyrolytic model compounds – acetic acid and guaiacol – into less oxygenated molecules. Activated charcoal-based catalysts are supposed to be less prone to deactivation compared to zeolites since they are non-acidic – or weakly acidic – and partially mesoporous. Catalysts were doped

with cerium, manganese and iron oxides which are expected to efficiently favor ketonic decarboxylation reaction. Catalytic performance was determined in a fixed bed catalytic reactor in the temperature range from 350 °C to 450 °C.

2. Materials and methods

2.1. Catalyst synthesis and characterization

Biomass-based activated charcoal (Norit RX1.5 EXTRA) was provided by Cabot Corporation. This extruded charcoal ($\phi = 1.5$ mm $L = 5$ mm) has a high surface area (≈ 1455 m²/g) and low ash content (<3 wt.%). Charcoals were dried overnight at 105 °C before the impregnation step with nitrate salts.

Nitrate salts – Ce(NO₃)₃·6H₂O, Fe(NO₃)₃·9H₂O and Mn(NO₃)₂·4H₂O – were purchased from Sigma Aldrich (purity $\geq 97\%$). Aqueous solutions of each salt precursor were prepared by dissolving 0.5 g of nitrate salt in 10 mL of pure water per gram of charcoal. These solutions, containing the dispersed dried charcoal, were placed in a rotary evaporator at 30 mbar for 15 min at room temperature. Then, the temperature and pressure were set at 50 °C and 90 mbar, respectively. Pressure was progressively reduced until complete evaporation of water. It has to be noted that the entire nitrate precursor is impregnated inside the pore volume of the charcoal [50]. Impregnated charcoals were then dried overnight at 105 °C at atmospheric pressure. Thermal degradation of the precursors was then performed in a tubular furnace under N₂ flow (for 4 h, 5 °C/min up to 400 °C, plateau at 400 °C). The resulting catalysts were stored in a dry and inert atmosphere. In the following, the Norit activated charcoals will be noted C_{Norit} and the catalysts doped with cerium, manganese and iron will be noted CeO_x/C_{Norit}, MnO_x/C_{Norit} and FeO_x/C_{Norit}. Assuming that the whole nitrate precursor is impregnated in the activated charcoal, theoretical metal amounts are respectively 13.9 wt%, 9.9 wt% and 6.5 wt% for CeO_x/C_{Norit}, MnO_x/C_{Norit} and FeO_x/C_{Norit}.

The synthesized catalysts were analyzed by XRD (Bruker D8 Advance A25) and electronic microscopy (HRTEM, JEOL 2010). Mean sizes of crystallites were estimated from the diffraction patterns by using the Scherrer method. Phase composition of the crystallites was determined by comparing the diffraction peaks with reference patterns. Nitrogen adsorption/desorption isotherm of the activated charcoal (previously outgassed at 300 °C under vacuum for 12 h) was plotted for relative pressures ranging from 1 to 5.10⁻⁶ to investigate the porous structure (Micrometrics ASAP 2010). Microporous volumes were determined according to the Dubinin–Radushkevich method which is the more suitable for activated charcoals [51].

2.2. Catalytic reactor to convert model compounds

The catalyst performance in acetic acid and guaiacol conversion were carried out in quartz made fixed bed reactor, with a frit bed supporting the catalysts (Fig. 1). Reactants were placed in the saturation chamber maintained at either 40 °C for acetic acid or 60 °C for guaiacol to fix appropriate corresponding partial pressure during the test. Vapors were swept by an inert gas, generating flow rates of 114 μmol/min for acetic acid and 7 μmol/min for guaiacol (Table 1).

Catalysts were previously ground and sieved at 100–180 μm to reduce pore diffusion limitation. Since guaiacol catalytic conversion under atmospheric pressure was expected to be more difficult than acetic acid conversion, test runs were carried out with 150 mg for guaiacol and 50 mg of catalysts for acetic acid and thus yielding Weight Hourly Space Velocities (WHSV) of 0.3 h⁻¹ and 8.1 h⁻¹, respectively (Table 1).

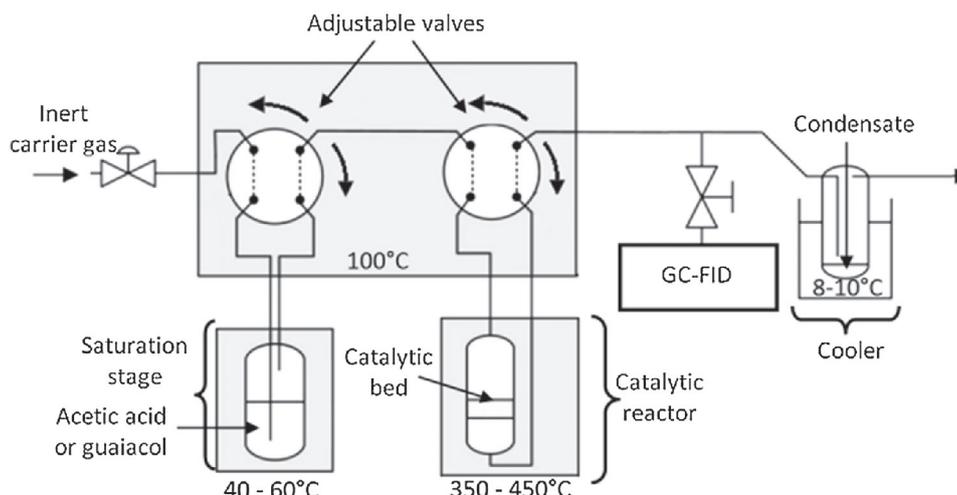


Fig. 1. Schematic representation of the fixed bed catalytic reactor used to convert model compounds. The saturation stage is heated at saturation temperature (40 °C for acetic acid and 60 °C for guaiacol). Catalytic reactor is heated at reaction temperature (between 350 °C and 450 °C). Valves and connections are heated at 100 °C to prevent early condensation of the reactant.

Catalytic test runs were performed between 350 °C and 450 °C. The catalyst bed was heated at the selected reaction temperature, in inert atmosphere for at least 1 h before starting each experiment. At this stage, the fixed bed reactor was by-passed and reactant (acetic acid or guaiacol) initial concentration was estimated by on-line GC-FID. Catalytic tests were started only when the reactant flow rate was constant, referring to the reactant peak area.

2.3. On-line and off-line gas chromatography analysis

On-line GC-FID used for acetic acid conversion tests consists on a HP plot Q column (40 °C → 240 °C; 6 °C/min) coupled with a FID detector. For guaiacol conversion tests, GC-FID analysis was performed using a CP-Sil 5 CB column (100 °C → 250 °C; 30 °C/min). Conversion rates of acetic acid or guaiacol were calculated from reactant peak area (noted A_R) according to Eq. (1).

$$X_R(t) = 1 - \frac{A_R(t)}{A_{R,0}} \quad (1)$$

Equation 1. Conversion rate of reactant R.

Identification of the reaction products after vapor condensation was performed from previous retention time measurements with expected molecules (acetone, methane, catechol, phenol, o-, p-, m-cresol, methanol, benzene, 2-methylphenol, 3-methylphenol, 2,6-dimethylphenol...). For each considered reaction, product selectivities were determined by assuming that response factors (k_P and k_R) of the products – phenol, catechol, cresol... for guaiacol conversion; acetone for acetic acid conversion – were equals (Eq. (2)). This assumption is generally accepted when the number of carbon atoms is close [52]. Therefore, selectivity towards product P (from reactant R) is estimated from Eq. (2).

$$S_{P,R}(t) = \left| \frac{V_R}{V_P} \right| \frac{k_P A_P(t)}{k_R A_{R,0} X_R(t)} \approx \left| \frac{V_R}{V_P} \right| \frac{A_P(t)}{A_{R,0} X_R(t)} \quad (2)$$

Equation 2 Selectivity towards product P from reactant R.

Few peaks observed on chromatograms were not identified. However, we measure selectivity towards those unidentified molecules (called “unknown GC”) by summing their peak areas. In practice, we insure that this proportion is not too high.

We suspect that some heavy molecules cannot be detected by GC-FID for at least two reasons: i) some products cannot be vaporized ii) GC-FID sampling frequency was set to 1 measurement each 45 min, hiding molecules with high retention times. Undetected

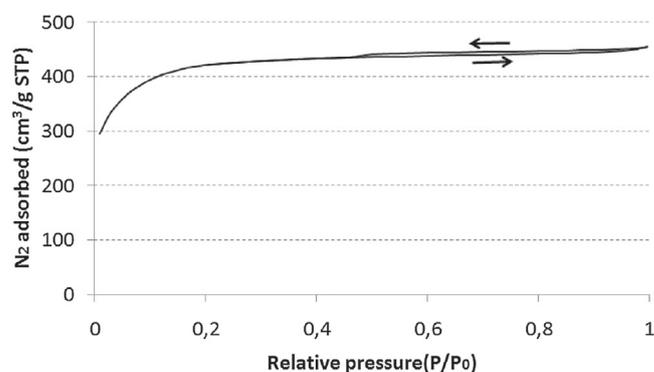


Fig. 2. N_2 adsorption/desorption isotherms for Norit RX1.5 EXTRA (C_{norit}) raw charcoal containing both micropores and mesopores. Hysteresis phenomenon from 0.5 to 1 attests for the presence of mesopores.

molecule proportions (called “Undetected GC”) were calculated by difference.

In addition to online monitoring of the reaction progress, the condensed products were recovered after each test and analyzed off-line by GCxGC-MS to identify potential unknown species. The GC × GC-MS used was built from an Agilent GC 6890N coupled with a MS detector (5975B) for identification purpose. The first column is a VF 1701 MS with medium polarity while the second one is a DB1 with low polarity. Separation of the injected products between the two columns is achieved through a cryogenic modulator. A detailed description of this device was previously published by Joffres et al.[53].

3. Results & discussion

3.1. Catalyst characterization

Once synthesized, activated charcoal-based catalysts were characterized to determine porous structure parameters, metal oxide amounts, particle sizes as well as initial metal dispersion.

Since mesopores and micropores distribution is expected to significantly affect catalyst performances [32], N_2 physisorption (Fig. 2) was performed on the raw activated charcoal (i.e. C_{norit}). Hysteresis phenomenon observed for relative pressures in the range 0.5–1 attest for the presence of mesopores (2 nm < pore size < 50 nm) in the raw charcoal. The total pore volume is

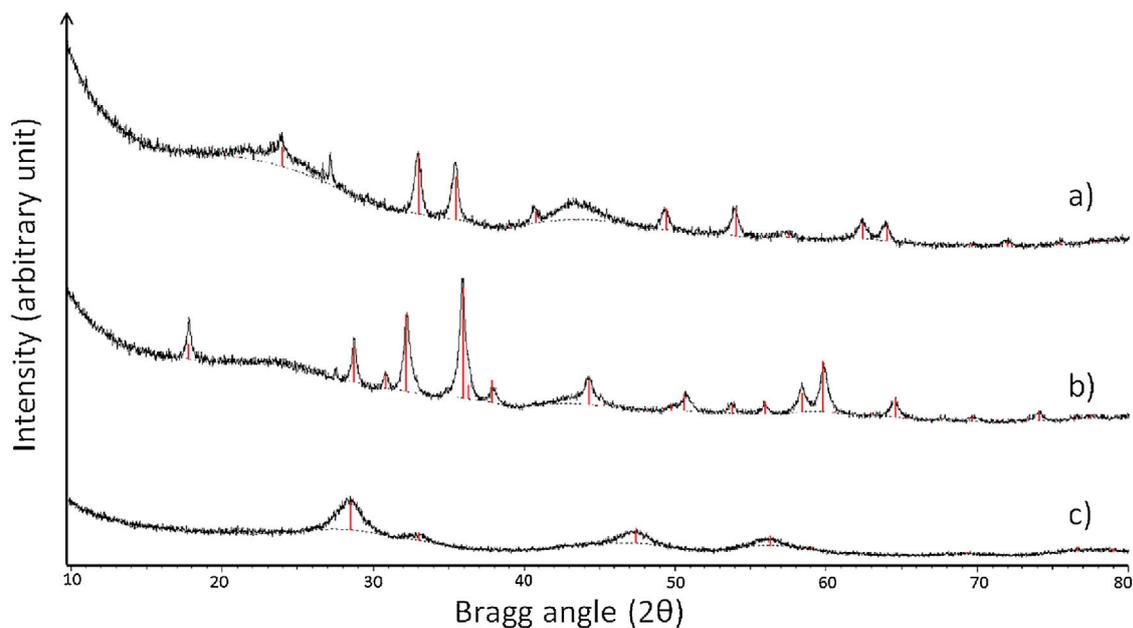


Fig. 3. XRD patterns of the catalysts a) $\text{FeO}_x/\text{C}_{\text{norit}}$, b) $\text{MnO}_x/\text{C}_{\text{norit}}$ and c) $\text{CeO}_x/\text{C}_{\text{norit}}$. Catalytic sites were found to be Fe_2O_3 (PDF 04-006-6579), Mn_3O_4 (PDF 04-007-9641) and CeO_2 (PDF 00-043-1002).

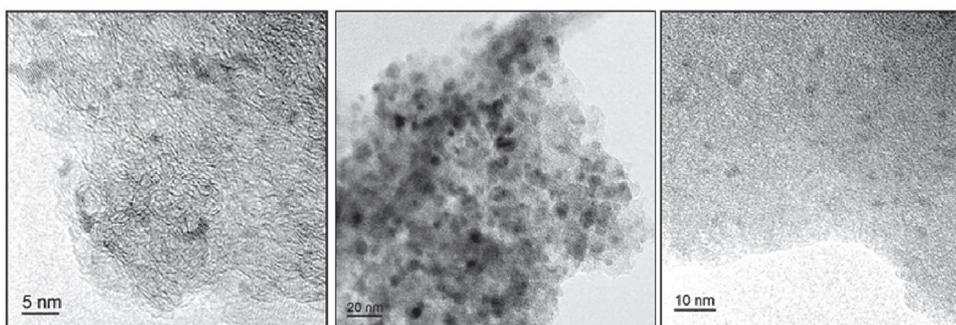


Fig. 4. HRTEM observations of nanoparticles dispersed in activated charcoal-based catalysts. From left to right: $\text{CeO}_x/\text{C}_{\text{norit}}$, $\text{MnO}_x/\text{C}_{\text{norit}}$ and $\text{FeO}_x/\text{C}_{\text{norit}}$.

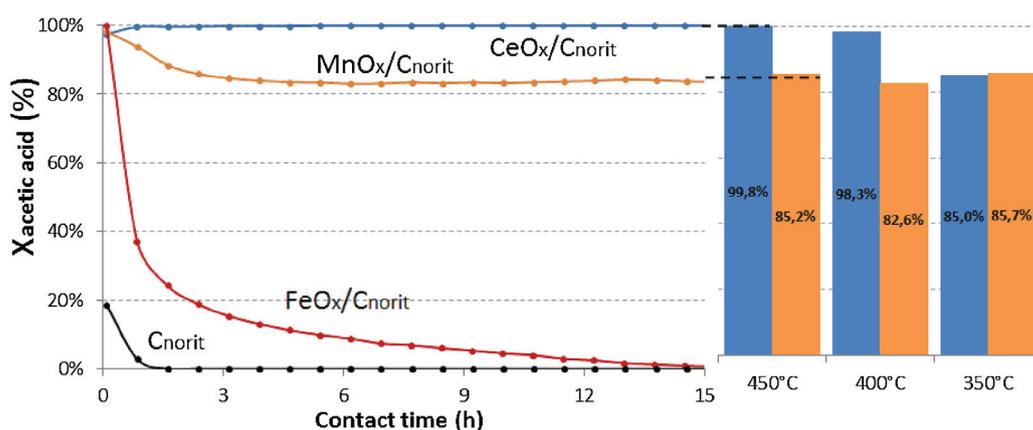


Fig. 5. Left: conversion rates of acetic acid ($X_{\text{acetic acid}}(t)$) measured at 450 °C over $\text{CeO}_x/\text{C}_{\text{norit}}$, $\text{MnO}_x/\text{C}_{\text{norit}}$, $\text{FeO}_x/\text{C}_{\text{norit}}$ and C_{norit} (WHSV = 8.1 h⁻¹). Right: mean values of $X_{\text{acetic acid}}(t)$ at 450 °C, 400 °C and 350 °C for $\text{CeO}_x/\text{C}_{\text{norit}}$ (blue) and $\text{MnO}_x/\text{C}_{\text{norit}}$ (orange).

0.71 cm³/g and the micropore volume was estimated to reach 0.58 cm³/g. Thus micropores (pore size <2 nm) represent about 81% of the internal pore volume of the charcoal.

As shown in Fig. 3, XRD analysis revealed the presence of crystallized nanoparticles which were found to be ceria (CeO_2),

hausmannite (Mn_3O_4) and hematite (Fe_2O_3). Mean sizes of crystallites were estimated at 17 × 17 × 18 nm³ for hematite, 23 × 23 × 18 nm³ for hausmannite and at 3.5 × 3.5 × 3.5 nm³ for ceria.

Dispersion is defined as the ratio of total number of exposed atoms to total number of atoms in the catalyst. Crystallographic models were built using Vesta freeware to determine the initial metal dispersion. Particle shapes of CeO_2 , Fe_2O_3 and Mn_3O_4 were assumed to be respectively cubic, rhombohedral and tetragonal. Based on XRD measurements the number of primitive cells of each nanoparticle was calculated to be $7 \times 7 \times 7$ for ceria, $12 \times 12 \times 13$ for hematite and $40 \times 40 \times 20$ for hausmannite. The number of bulk and surface atoms were determined from these models leading to metal dispersion of 35% for Ce, 5% for Fe and 3% for Mn. Very high dispersion of Ce is consistent with the small size of CeO_2 nanoparticles (Fig. 4).

3.2. Catalytic conversion of acetic acid

Acetic acid is a major oxygenated compound in bio-oils which also significantly contributes to bio-oil acidity [37]. Acetic acid is a thermally unstable species which can be degraded to form either CH_4 , CO_2 , CH_2CO and H_2O at temperatures above 460°C [54,55]. In the presence of catalysts, acetic acid might also condensate to form acetone by ketonic decarboxylation between 300°C and 500°C (Eq. (3)) [40,42].



Equation 3 Ketonic decarboxylation of acetic acid.

The main goal of this section is to evaluate the activity and the stability of $\text{CeO}_x/\text{C}_{\text{norit}}$, $\text{FeO}_x/\text{C}_{\text{norit}}$ and $\text{MnO}_x/\text{C}_{\text{norit}}$ to convert acetic acid through ketonic decarboxylation and to inhibit thermal cracking.

Catalytic tests show that, compared to C_{norit} support alone, those three metal oxide charcoal based catalysts are suitable to convert acetic acid. The evolution of acetic acid conversion rates during catalytic test runs is presented in Fig. 5. Results demonstrate that the conversion rates obtained with both $\text{CeO}_x/\text{C}_{\text{norit}}$ and $\text{MnO}_x/\text{C}_{\text{norit}}$ catalysts remain very high and stable for 15 h. This result is in good accordance with Glinski et al. who also noticed the great stability of ceria based catalyst ($\text{CeO}_2/\text{SiO}_2$) which converted about 75% of acetic acid for 15 h at 350°C with a WHSV of 3.1 h^{-1} [41].

The catalytic activity of $\text{FeO}_x/\text{C}_{\text{norit}}$ was expected to be initially high since Fe_2O_3 was successfully employed by Kuriacose and Jewur between 330°C and 450°C at atmospheric pressure in H_2 atmosphere [47]. On the other hand, Glinski et al. pointed out that yield of acetone of 52% could be obtained over $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ catalyst at 450°C in spite of quick deactivation due to coke deposit [41]. Although we obtained an initial conversion rate close to 100%, we also observed that catalytic activity of $\text{FeO}_x/\text{C}_{\text{norit}}$ quickly decreases until reaching 0% after 15 h. The quick deactivation of Fe_2O_3 is also consistent with Nagashima et al. who show that pure Fe_2O_3 has little catalytic activity towards ketonic decarboxylation of propanoic acid into 3-pentanone [56].

The influence of reaction temperature was investigated for both $\text{CeO}_x/\text{C}_{\text{norit}}$ and $\text{MnO}_x/\text{C}_{\text{norit}}$ catalysts. No significant effect of the reaction temperature was observed in the range of 350°C – 450°C for the Mn-doped catalyst. Concerning $\text{CeO}_x/\text{C}_{\text{norit}}$, the conversion slightly decreased when temperature diminished to reach 98% at 400°C and 85% at 350°C .

Although, acetone is the major product, GC-FID online analysis also revealed the presence of methane traces due to thermal cracking of acetic acid [54,55]. However, selectivity towards methane was found to be lower than 2% for $\text{CeO}_x/\text{C}_{\text{norit}}$ and $\text{MnO}_x/\text{C}_{\text{norit}}$ while it can reach 10% for $\text{FeO}_x/\text{C}_{\text{norit}}$. Hence, acetone selectivity was close to 98% when using either $\text{CeO}_x/\text{C}_{\text{norit}}$ or $\text{MnO}_x/\text{C}_{\text{norit}}$ catalysts. This result confirms that thermal decomposition reactions of acetic acid could be neglected and that acetic acid is mainly converted by ketonic decarboxylation. High acetic acid conversion and

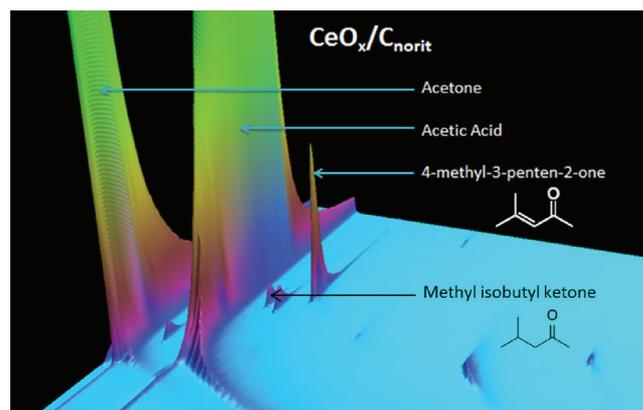


Fig. 6. GCxGC-MS 3D view of the condensates recovered after a catalytic test with $\text{CeO}_x/\text{C}_{\text{norit}}$. Note: acetic acid is collected in the condensate pot at the beginning of the test, when the reactor is by-passed.

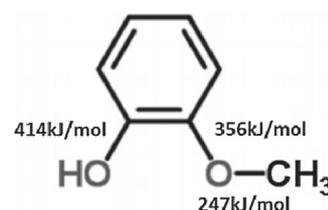


Fig. 7. Oxygen-carbon bond energies in guaiacol [56].

selectivity towards ketonic decarboxylation are in good accordance with the work of Glinski which reported acetone yields above 75% until 375°C using either CeO_2 or MnO_2 over alumina, silica and titania [41].

At the end of test runs, condensates were also analyzed by GCxGC-MS. Interestingly, for $\text{CeO}_x/\text{C}_{\text{norit}}$, traces of 4-methyl-3-penten-2-one and methyl isobutyl ketone were also detected on the chromatogram (Fig. 6). Those molecules, formed by aldol condensation of acetone, reveal that some chain reactions occurred. 4-methyl-3-penten-2-one formation has already been investigated by Crisci et al. [57] Interestingly, it can be noted that those minor products are even more deoxygenated than acetone.

To sum up, activated charcoal catalysts doped with CeO_2 and Mn_3O_4 were found to efficiently and selectively convert acetic acid through ketonic decarboxylation already at 400°C . We also demonstrate that those catalysts remain extremely stable for 15 h whereas iron based catalyst is deactivated.

3.3. Catalytic conversion of guaiacol

Usually, guaiacol conversion is studied under hydrogen pressure in hydrodeoxygenation (HDO) operating conditions (350°C , 50 bar) [58] since this compound is relatively refractory to deoxygenation treatment and needs hydrogen to release water. Due to the methoxy and phenoxy groups and according to bond energies reported in Fig. 7, the two competing reactions which are the most likely to occur with guaiacol are demethylation and demethoxylation, leading to the formation of catechol and phenol respectively [59]. Obviously, high selectivity towards demethoxylation is desirable for deoxygenation purpose. Few studies were undertaken at atmospheric pressure under inert atmosphere and the reactivity here is expected to be low.

The evolution of conversion rates versus time on stream at 400°C is presented in Fig. 8. First, we noted that the support alone allowed converting 20% of guaiacol and the conversion rate is stable for 15 h. For $\text{FeO}_x/\text{C}_{\text{norit}}$ catalyst, the initial conversion

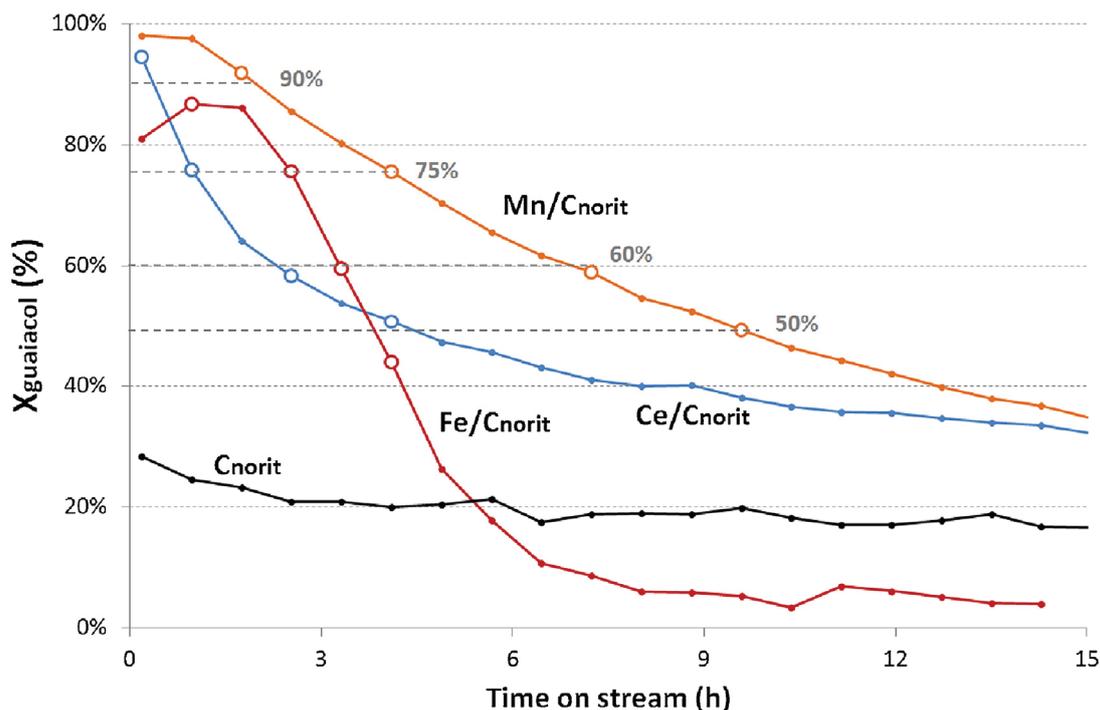


Fig. 8. Evolution of the conversion rates of guaiacol ($X_{\text{guaiacol}}(t)$) at 400 °C over $\text{CeO}_x/\text{C}_{\text{norit}}$, $\text{MnO}_x/\text{C}_{\text{norit}}$, $\text{FeO}_x/\text{C}_{\text{norit}}$ or C_{norit} catalyst ($\text{WHSV} = 0.3 \text{ h}^{-1}$). Circle dots indicate the conversion rates (around 50%, 60%, 75% and 90%) which were used to measure the selectivities shown in Fig. 9.

rate close to 100%, rapidly decreased until reaching 50% after 4 h and 0% after 15 h. For $\text{CeO}_x/\text{C}_{\text{norit}}$ catalyst, fast deactivation is observed, however, the conversion rate reached a plateau of approximately 35% after 15 h. An even slower deactivation was observed for $\text{MnO}_x/\text{C}_{\text{norit}}$, as this catalyst still converted more than 50% of guaiacol after 9 h at 400 °C. However after 15 h, the catalysts $\text{CeO}_x/\text{C}_{\text{norit}}$ and $\text{MnO}_x/\text{C}_{\text{norit}}$ reached the same conversion rate. Hence, $\text{MnO}_x/\text{C}_{\text{norit}}$ was slightly more active than $\text{CeO}_x/\text{C}_{\text{norit}}$ at 400 °C. We note that the conversion rate of guaiacol with $\text{FeO}_x/\text{C}_{\text{norit}}$ is lower than the conversion rate obtained with the support after 5 h. This can be due to quick pore blocking of $\text{FeO}_x/\text{C}_{\text{norit}}$ which inhibits activity of carbon.

In Fig. 9, the selectivities measured for each catalyst at conversion rates close to 90%, 75%, 60% and 50% are reported. As expected, catechol and phenol were the main reaction products among species detected by GC-FID. More specifically, the selectivity towards phenol decreased and catechol formation increased while the conversion rates decreased. Ic ($\text{C}(\text{sp}^3)\text{-OMe}$) cleavage is more likely to occur for a more active catalyst, leading to phenol formation. While catalyst deactivates, the probability of aryl-ether bond splitting decreases. Since methyl-ether ($\text{C}(\text{sp}^3)\text{-OAr}$) binding energy is lower than those of aryl-ether and hydroxy bonds, catechol selectivity rises as catalyst activity declines. It is thus difficult to compare the three catalysts as the deactivation rate is different.

$\text{FeO}_x/\text{C}_{\text{norit}}$ was the most selective catalyst towards phenol formation and at high conversion rate, before deactivation, traces of benzene were initially detected, revealing a possible cleavage of both methoxy and hydroxy groups with this catalyst. Whereas, $\text{MnO}_x/\text{C}_{\text{norit}}$ – which was the most active catalyst – favored catechol formation even at high conversion rate before any deactivation.

Minor reaction products, such as methanol, cresol, dimethylphenols and trimethylphenols were also detected. Methanol is formed by demethoxylation of guaiacol, i.e. by $\text{C}(\text{sp}^2)\text{-OMe}$ bond cleavage at the same time as phenol direct formation.

Methylated derivatives were formed by methylation of phenol aromatic rings, on more acidic catalytic sites [60].

For C_{norit} support alone, the conversion rate reached 20% and remained stable for 15 h. Selectivities towards catechol, cresol, methanol and phenol were respectively 69%, 11%, 7% and 4% (not shown on Fig. 9). It indicates that the carbonaceous support is not inert during guaiacol conversion rate and possesses few acidic catalytic sites for demethylation and methylation steps. Thus, when the supported metal oxide catalysts deactivate their catalytic activity shifts towards the support catalytic activity.

Summing all the selectivities, one can observe that 17% to 54% of the products were not detected by GC-FID. Those species probably correspond to high molar weight molecules which cannot be vaporized in GC or have high retention times. Coke is certainly a part of undetected molecules. However, as our catalysts were prepared on carbon support, coke content cannot be evaluated by CHONS analysis as usual. To complete online GC-FID measurements, the condensates recovered after each experiment were analyzed by GCxGC-MS (Fig. 10). Interestingly, a large variety of dimers was identified in the condensate obtained with $\text{FeO}_x/\text{C}_{\text{norit}}$ catalyst and to a lesser extent with $\text{CeO}_x/\text{C}_{\text{norit}}$ (Fig. 11). This result attests that polymerization reactions occur during the conversion. According to us, the presence of those dimers tends to prove that polymerized products may condensate over catalytic sites leading to coke formation [31].

Under high pressure of hydrogen, radical species were probably formed but rapidly react with hydrogen radical species and dimerization or condensation reactions were not observed. However, in our operating conditions, under inert atmosphere and at high temperatures, the radical species formation was favored and radical coupling occurred to lead dimers and possibly oligomers.

Although this assumption has to be confirmed, it suggests that quick deactivation of $\text{FeO}_x/\text{C}_{\text{norit}}$ catalyst – and to a lesser extent $\text{CeO}_x/\text{C}_{\text{norit}}$ – occurs by either coke deposition on catalytic sites or pore blocking. Furthermore, the tendency to $\text{FeO}_x/\text{C}_{\text{norit}}$ to enhance polymerized product – which probably cause pore blocking – may

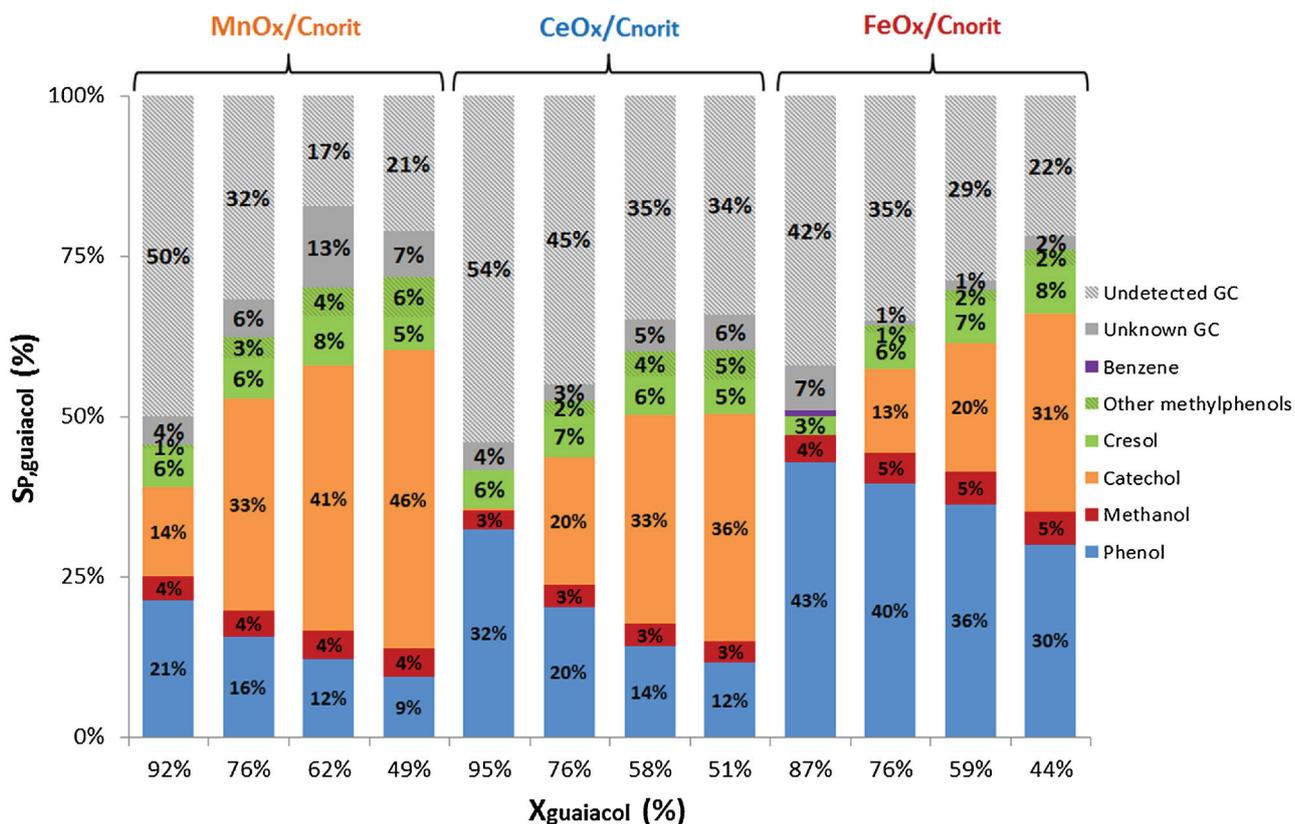


Fig. 9. Evolution of selectivities ($S_{P,guaiacol}$) as a function of guaiacol conversion rate ($X_{guaiacol}$) at 400 °C for CeO_x/C_{norit} , MnO_x/C_{norit} and FeO_x/C_{norit} catalysts. “Other methylphenols” is a generic term for dimethylphenols and trimethylphenols. “Unknown GC” integrates all peaks which were not identified on chromatograms from GC-FID. Undetected species proportions (“Undetected GC”) were calculated by difference, they mainly correspond to heavy species which cannot be vaporized and thus detected by GC. Note: since we assess constant response factors, methanol selectivity is slightly overestimated compared to aromatic products – benzene, methylphenols, catechol, phenol – which have a close carbon atom number.

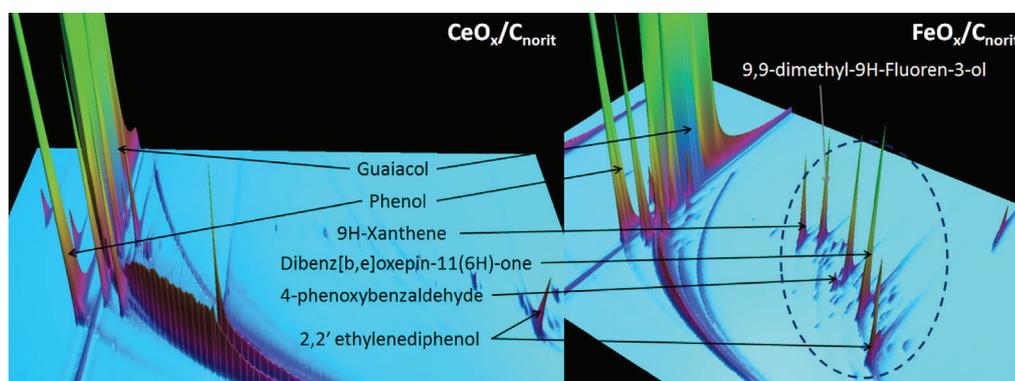


Fig. 10. 3D chromatograms of liquid condensates recovered after test runs. More dimers were detected in the condensate for FeO_x/C_{norit} .

explain why conversion rate in the presence of those catalyst was lower than with the support alone after 5 h of conversion.

4. Conclusion

The objective of this study was to investigate the performances of activated charcoal-based catalysts to deoxygenate two biomass pyrolytic vapor model compounds: acetic acid and guaiacol. Experiments were performed using Norit RX1.5 EXTRA, a weakly acidic and relatively cheap microporous support, which is partially mesoporous. Catalyst preparation – by impregnation followed by vacuum solvent removal – has been found relevant to obtain a good distribution of nanosized catalytic particles.

Among the tested catalysts, CeO_x/C_{norit} allowed full acetic acid conversion by ketonic decarboxylation already at 400 °C. High conversion rate of acetic acid was also obtained with MnO_x/C_{norit} catalyst in the range 350 °C–450 °C. Besides their high activity and selectivity towards ketonic decarboxylation, those catalysts were also very stable over time. On the other hand, Fe-based catalyst was not appropriate to convert acetic acid as it deactivated quickly.

For guaiacol conversion, deoxygenation could be achieved by cleavage of aryl-ether, methyl-ether or hydroxy bonds. However, we found that hydroxy bond is hardly cleaved with the tested catalysts at 400 °C. Hence, only partial deoxygenation could be achieved by methoxy group cleavage, leading mainly to phenol formation. FeO_x/C_{norit} catalyst was found to be more selective than MnO_x/C_{norit}

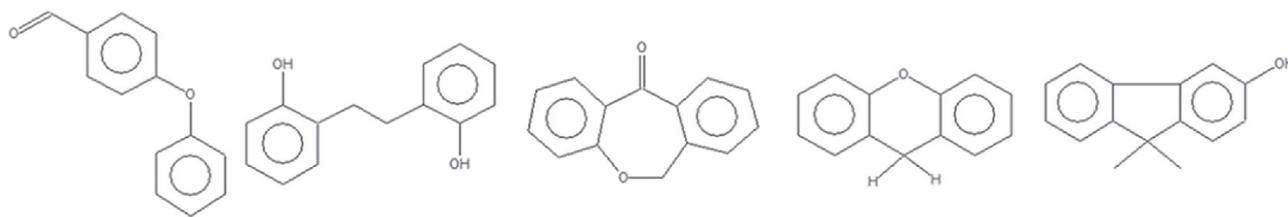


Fig. 11. Dimers detected in condensates. From left to right: 4-phenoxybenzaldehyde (CAS: 67-36-7), 2,2'-ethylenediphenol (CAS: 29338-20-3), dibenz[b,e]joxepin-11(6H)-one (CAS: 4504-87-4), 9H-xanthen (CAS: 92-83-1) and 9,9-dimethyl-9H-fluoren-3-ol.

towards phenol formation, but it also deactivated more quickly. $\text{CeO}_x/\text{C}_{\text{norit}}$ catalyst yielded intermediate performance. Catalytic performance of tested catalysts was at least divided by a factor of two after 9 h on stream. Traces of dimeric compounds attest for the occurrence of polymerization reactions during the conversion. Since polymerized products tend to form coke, we suggest that catalyst deactivation mainly occurs by either pore blocking or carbon deposition on the catalytic sites.

This study demonstrates the great potential of activated charcoal-based catalysts to convert model compounds derived from biomass pyrolysis. Further investigation is now required directly with pyrolytic vapors to evaluate the catalyst performance in real conditions. Last but not least, a comparison with zeolites or mesoporous catalysts will give fruitful results to achieve a better deoxygenation of bio-oils.

Acknowledgments

This work was co-funded by CIRAD and ADEME, and received financial support from Agence Nationale de la Recherche. The authors sincerely acknowledge Claude Mirodatos (CNRS-IRCELYon), Martin Drobek (CNRS-IEM-Montpellier) and Bruno Gagnepain (ADEME) for their scientific advices as well as Emmanuel Leclerc, Chantal Lorentz, Yoann Aizac and Nathalie Troalen for technical and administrative support. The authors are grateful to Cabot Corporation for providing us activated charcoal samples.

References

- [1] D. Mohan, C.U. Pittman, P.H. Steele, Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: a critical review, *Energy Fuels* 20 (2006) 848–889, <http://dx.doi.org/10.1021/ef0502397>.
- [2] P.M. Mortensen, J.D. Grunwaldt, P.A. Jensen, K.G. Knudsen, A.D. Jensen, A review of catalytic upgrading of bio-oil to engine fuels, *Appl. Catal. A* 407 (2011) 1–19.
- [3] J.P. Diebold, A Review of the Chemicals and Physical Mechanisms of the Storage Stability of Fast Pyrolysis Bio-oils, National Renewable Energy Laboratory, Golden, CO, 2000.
- [4] A.V. Bridgwater, Upgrading biomass fast pyrolysis liquids, *Environ. Prog. Sustain. Energy* 31 (2012) 261–268.
- [5] M.S. Abu Bakar, J.O. Titiloye, Catalytic pyrolysis of rice husk for bio-oil production, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 103 (2013) 362–368, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2012.09.005>.
- [6] A. Aho, N. Kumar, K. Eränen, T. Salmi, M. Hupa, D.Y. Murzin, Catalytic pyrolysis of woody biomass in a fluidized bed reactor: influence of the zeolite structure, *Fuel* 87 (2008) 2493–2501, <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2008.02.015>.
- [7] M. Olazar, R. Aguado, J. Bilbao, A. Barona, Pyrolysis of sawdust in a conical spouted-bed reactor with a HZSM-5 catalyst, *AIChE J.* 46 (2000) 1025–1033.
- [8] H.S. Choi, D. Meier, Fast pyrolysis of Kraft lignin—vapor cracking over various fixed-bed catalysts, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 100 (2013) 207–212, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2012.12.025>.
- [9] R. French, S. Czernik, Catalytic pyrolysis of biomass for biofuels production, *Fuel Process. Technol.* 91 (2010) 25–32, <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2009.08.011>.
- [10] T.R. Carlson, J. Jae, Y.-C. Lin, G.A. Tompsett, G.W. Huber, Catalytic fast pyrolysis of glucose with HZSM-5: The combined homogeneous and heterogeneous reactions, *J. Catal.* 270 (2010) 110–124, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcat.2009.12.013>.
- [11] A.J. Foster, J. Jae, Y.-T. Cheng, G.W. Huber, R.F. Lobo, Optimizing the aromatic yield and distribution from catalytic fast pyrolysis of biomass over ZSM-5, *Appl. Catal. Gen.* 423–424 (2012) 154–161, <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2012.02.030>.
- [12] A.G. Gayubo, A.T. Aguayo, A. Atutxa, R. Aguado, J. Bilbao, Transformation of oxygenate components of biomass pyrolysis oil on a HZSM-5 zeolite. I. Alcohols and phenols, *Ind. Eng. Chem. Res.* 43 (2004) 2610–2618.
- [13] P.A. Horne, P.T. Williams, Reaction of oxygenated biomass pyrolysis model compounds over a ZSM-5 catalyst, *Renew. Energy* 7 (1996) 131–144.
- [14] E.F. Iliopoulou, S.D. Stefanidis, K.G. Kalogiannis, A. Delimitis, A.A. Lappas, K.S. Triantafyllidis, Catalytic upgrading of biomass pyrolysis vapors using transition metal-modified ZSM-5 zeolite, *Appl. Catal. B Environ.* 127 (2012) 281–290, <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.08.030>.
- [15] P.A. Horne, P.T. Williams, Upgrading of biomass-derived pyrolytic vapours over zeolite ZSM-5 catalyst, *Fuel* 75 (1996) 1043–1050.
- [16] Z. Ma, E. Troussard, J.A. van Bokhoven, Controlling the selectivity to chemicals from lignin via catalytic fast pyrolysis, *Appl. Catal. Gen.* 423–424 (2012) 130–136, <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2012.02.027>.
- [17] A. Aho, T. Salmi, D.Y. Murzin, Catalytic pyrolysis of lignocellulosic biomass, in: Elsevier (Ed.), *Role Catal. Sustain. Prod. Bio-Fuels Bio-Chem.*, Amsterdam, 2012, pp. 137–159.
- [18] Y.T. Cheng, J. Jae, J. Shi, W. Fan, G.W. Huber, Production of renewable aromatic compounds by catalytic fast pyrolysis of lignocellulosic biomass with bifunctional Ga/ZSM-5 catalysts, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 51 (2012) 1416–1419, <http://dx.doi.org/10.1002/anie.201107390>.
- [19] D.J. Mihalciuk, C.A. Mullen, A.A. Boateng, Screening acidic zeolites for catalytic fast pyrolysis of biomass and its components, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 92 (2011) 224–232, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2011.06.001>.
- [20] C.A. Mullen, A.A. Boateng, D.J. Mihalciuk, N.M. Goldberg, Catalytic fast pyrolysis of white oak wood in a bubbling fluidized bed, *Energy Fuels* 25 (2011) 5444–5451, <http://dx.doi.org/10.1021/ef201286z>.
- [21] T.S. Nguyen, M. Zabeti, L. Lefferts, G. Brem, K. Seshan, Catalytic upgrading of biomass pyrolysis vapours using faujasite zeolite catalysts, *Biomass Bioenergy* 48 (2013) 100–110, <http://dx.doi.org/10.1016/j.biombioe.2012.10.024>.
- [22] A. Aho, N. Kumar, A.V. Lashkul, K. Eränen, M. Ziolek, P. Decyk, T. Salmi, B. Holmbom, M. Hupa, D.Y. Murzin, Catalytic upgrading of woody biomass derived pyrolysis vapours over iron modified zeolites in a dual-fluidized bed reactor, *Fuel* 89 (2010) 1992–2000, <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2010.02.009>.
- [23] E. Antonakou, A. Lappas, M.H. Nilsen, A. Bouzga, M. Stöcker, Evaluation of various types of Al-MCM-41 materials as catalysts in biomass pyrolysis for the production of bio-fuels and chemicals, *Fuel* 85 (2006) 2202–2212, <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2006.03.021>.
- [24] M.H. Nilsen, E. Antonakou, A. Bouzga, A. Lappas, K. Mathisen, M. Stöcker, Investigation of the effect of metal sites in Me-Al-MCM-41 (Me = Fe, Cu or Zn) on the catalytic behavior during the pyrolysis of wooden based biomass, *Microporous Mesoporous Mat.* 105 (2007) 189–203, <http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2007.05.059>.
- [25] M.C. Samolada, A. Papafotica, I.A. Vasalos, Catalyst evaluation for catalytic biomass pyrolysis, *Energy Fuels* 14 (2000) 1161–1167, <http://dx.doi.org/10.1021/ef000026b>.
- [26] O.D. Mante, J.A. Rodriguez, S.D. Senanayake, S.P. Babu, Catalytic conversion of biomass pyrolysis vapors into hydrocarbon fuel precursors, *Green Chem.* 17 (2015) 2362–2368, <http://dx.doi.org/10.1039/c4gc02238f>.
- [27] S. Wan, T. Pham, S. Zhang, L. Lobban, D. Resasco, R. Mallinson, Direct catalytic upgrading of biomass pyrolysis vapors by a dual function Ru/TiO₂ catalyst, *AIChE J.* 59 (2013) 2275–2285, <http://dx.doi.org/10.1002/aic.14038>.
- [28] S.D. Stefanidis, K.G. Kalogiannis, E.F. Iliopoulou, A.A. Lappas, P.A. Pilavachi, In-situ upgrading of biomass pyrolysis vapors: catalyst screening on a fixed bed reactor, *Bioresour. Technol.* 102 (2011) 8261–8267, <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2011.06.032>.
- [29] M.A. Patel, M.A.S. Baldanza, V. Teixeira da Silva, A.V. Bridgwater, In situ catalytic upgrading of bio-oil using supported molybdenum carbide, *Appl. Catal. Gen.* 458 (2013) 48–54, <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2013.03.029>.
- [30] A. Imran, E.A. Bramer, K. Seshan, G. Brem, High quality bio-oil from catalytic flash pyrolysis of lignocellulosic biomass over alumina-supported sodium carbonate, *Fuel Process. Technol.* 127 (2014) 72–79, <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2014.06.011>.
- [31] C.H. Bartholomew, Mechanisms of catalyst deactivation, *Appl. Catal. Gen.* 212 (2001) 17–60.
- [32] G.T. Neumann, J.C. Hicks, Novel hierarchical cerium-incorporated MFI zeolite catalysts for the catalytic fast pyrolysis of lignocellulosic biomass, *ACS Catal.* 2 (2012) 642–646, <http://dx.doi.org/10.1021/cs200648q>.
- [33] A. Gonçalves, J. Silvestre-Albero, E.V. Ramos-Fernández, J.C. Serrano-Ruiz, J.J.M. Órfão, A. Sepúlveda-Escribano, M.F.R. Pereira, Highly dispersed ceria on

- activated carbon for the catalyzed ozonation of organic pollutants, *Appl. Catal. B Environ.* 113–114 (2012) 308–317, <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.11.052>.
- [34] P. Serp, J.L. Figueiredo, *Carbon Materials for Catalysis*, John Wiley & Sons, 2009.
- [35] M. Ishikawa, M. Tamura, Y. Nakagawa, K. Tomishige, Demethoxylation of guaiacol and methoxybenzenes over carbon-supported Ru-Mn catalyst, *Appl. Catal. B Environ.* 182 (2016) 193–203, <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.09.021>.
- [36] A.M. Azeez, D. Meier, J. Odermatt, T. Willner, Fast pyrolysis of african and european lignocellulosic biomasses using py-GC/MS and fluidized bed reactor, *Energy Fuels* 24 (2010) 2078–2085, <http://dx.doi.org/10.1021/ef9012856>.
- [37] A. Oasmaa, D.C. Elliott, J. Korhonen, Acidity of biomass fast pyrolysis bio-oils, *Energy Fuels* 24 (2010) 6548–6554, <http://dx.doi.org/10.1021/ef100935r>.
- [38] C.A. Gaertner, J.C. Serrano-Ruiz, D.J. Braden, J.A. Dumesic, Ketonization reactions of carboxylic acids and esters over ceria-zirconia as biomass-upgrading processes, *Ind. Eng. Chem. Res.* 49 (2010) 6027–6033, <http://dx.doi.org/10.1021/ie1004338>.
- [39] E.F. Iliopoulou, Review of C–C coupling reactions in biomass exploitation processes, *Curr. Org. Synth.* 7 (2010) 587–598, <http://dx.doi.org/10.2174/157017910794328592>.
- [40] M. Renz, Ketonization of carboxylic acids by decarboxylation: mechanism and scope, *Eur. J. Org. Chem.* 2005 (2005) 979–988, <http://dx.doi.org/10.1002/ejoc.200400546>.
- [41] M. Glinski, J. Kijenski, A. Jakubowski, Ketones from monocarboxylic acids: catalytic ketonization over oxide systems, *Appl. Catal. Gen.* 128 (1995) 209–217.
- [42] L. Vivier, D. Duprez, Ceria-based solid catalysts for organic chemistry, *ChemSusChem* 3 (2010) 654–778, <http://dx.doi.org/10.1002/cssc.201000054>.
- [43] K.M. Dooley, A.K. Bhat, C.P. Plaisance, A.D. Roy, Ketones from acid condensation using supported CeO₂ catalysts: effect of additives, *Appl. Catal. Gen.* 320 (2007) 122–133, <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2007.01.021>.
- [44] R.W. Snell, B.H. Shanks, Ceria calcination temperature influence on acetic acid ketonization: mechanistic insights, *Appl. Catal. Gen.* 451 (2013) 86–93, <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2012.08.043>.
- [45] R.W. Snell, S.H. Hakim, J.A. Dumesic, B.H. Shanks, Catalysis with ceria nanocrystals: bio-oil model compound ketonization, *Appl. Catal. Gen.* 464–465 (2013) 288–295, <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2013.06.003>.
- [46] T.N. Pham, T. Sooknoi, S.P. Crossley, D.E. Resasco, Ketonization of carboxylic acids: mechanisms, catalysts, and implications for biomass conversion, *ACS Catal.* 3 (2013) 2456–2473, <http://dx.doi.org/10.1021/cs400501h>.
- [47] J.C. Kuriacose, S.S. Jewur, Studies on the surface interaction of acetic acid on iron oxide, *J. Catal.* 50 (1977) 330–341, [http://dx.doi.org/10.1016/0021-9517\(77\)90042-2](http://dx.doi.org/10.1016/0021-9517(77)90042-2).
- [48] F.C. Calaza, T.-L. Chen, D.R. Mullins, Y. Xu, S.H. Overbury, Reactivity and reaction intermediates for acetic acid adsorbed on CeO₂(1 1 1), *Catal. Ceria* 253 (2015) 65–76, <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2015.03.033>.
- [49] C. Amen-Chen, H. Pakdel, C. Roy, Production of monomeric phenols by thermochemical conversion of biomass: a review, *Bioresour. Technol.* 79 (2001) 277–299, [http://dx.doi.org/10.1016/S0960-8524\(00\)00180-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0960-8524(00)00180-2).
- [50] K. Bourikas, C. Kordulis, A. Lycourghiotis, The role of the liquid-solid interface in the preparation of supported catalysts, *Catal. Rev.* 48 (2006) 363–444, <http://dx.doi.org/10.1080/01614940600962321>.
- [51] M.M. Dubinin, E.D. Zaverina, L.V. Radushkevich, Sorption and structure of active carbons. I. Adsorption of organic vapors, *Zhurnal Fiz. Khimii.* 21 (1947) 151–162.
- [52] W.A. Dietz, Response factors for gas chromatographic analyses, *J. Chromatogr. Sci.* 5 (1967) 68–71, <http://dx.doi.org/10.1093/chromsci/5.2.68>.
- [53] B. Joffres, C. Lorentz, M. Vidalie, D. Laurenti, A.A. Quoineaud, N. Charon, A. Daudin, A. Quignard, C. Geantet, Catalytic hydroconversion of a wheat straw soda lignin: characterization of the products and the lignin residue, *Appl. Catal. B Environ.* 145 (2014) 167–176, <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.01.039>.
- [54] P.G. Blake, G.E. Jackson, The thermal decomposition of acetic acid, *J. Chem. Soc. B Phys. Org.* (1968) 1153–1155, <http://dx.doi.org/10.1039/j29680001153>.
- [55] P.G. Blake, G.E. Jackson, High- and low-temperature mechanisms in the thermal decomposition of acetic acid, *J. Chem. Soc. B Phys. Org.* (1969) 94–96, <http://dx.doi.org/10.1039/J29690000094>.
- [56] O. Nagashima, S. Sato, R. Takahashi, T. Sodesawa, Ketonization of carboxylic acids over CeO₂-based composite oxides, *J. Mol. Catal. Chem.* 227 (2005) 231–239, <http://dx.doi.org/10.1016/j.molcata.2004.10.042>.
- [57] A.J. Crisci, H. Dou, T. Prasomsri, Y. Román-Leshkov, Cascade reactions for the continuous and selective production of isobutene from bioderived acetic acid over zinc-Zirconia catalysts, *ACS Catal.* 4 (2014) 4196–4200, <http://dx.doi.org/10.1021/cs501018k>.
- [58] V.N. Bui, D. Laurenti, P. Afanasiev, C. Geantet, Hydrodeoxygenation of guaiacol with CoMo catalysts. Part I: Promoting effect of cobalt on HDO selectivity and activity, *Appl. Catal. B Environ.* 101 (2011) 239–245, <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.10.025>.
- [59] M.T. Klein, *Lignin Thermolysis Pathways*, Massachusetts Institute of Technology, 1981.
- [60] V.N. Bui, D. Laurenti, P. Delichère, C. Geantet, Hydrodeoxygenation of guaiacol Part II: Support effect for CoMoS catalysts on HDO activity and selectivity, *Appl. Catal. B Environ.* 101 (2011) 246–255, <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.10.031>.

Résumé

La pyrolyse rapide de biomasse lignocellulosique produit des bio-huiles avec des rendements élevés mais ces liquides contiennent de nombreux composés oxygénés, une acidité élevée et de ce fait sont instables. Un hydrotraitement poussé de ces huiles est nécessaire avant qu'elles puissent être utilisées comme combustibles liquides. Afin de réduire le coût et d'améliorer les performances de l'hydrotraitement ultérieur, plusieurs stratégies ont été proposées pour réduire les teneurs en oxygène et en acides, comme l'ajout d'un lit catalytique après la pyrolyse. La conversion catalytique des vapeurs de pyrolyse permet une désoxygénation partielle avant la condensation des vapeurs. Dans ce contexte, nous avons étudié la conversion de molécules modèles, l'acide acétique et le gáïacol, sur différents catalyseurs acides afin d'identifier des phases actives performantes et de comprendre les mécanismes réactionnels. Dans un deuxième temps, un test de pyrolyse semi-continu combiné avec un réacteur catalytique a été conçu et mis en place et les meilleurs catalyseurs acides sélectionnés pour les molécules modèles ont été testés pour la conversion de bois de hêtre. Après conversion, un protocole de séparation des fractions a été appliqué et les fractions gaz, liquide et solide ont été caractérisées par différentes méthodes (μ -GC, GC \times GC, GPC, RMN...). Une attention particulière a été portée à la quantification des monomères dans la fraction liquide par GC \times GC. Les bilans massiques atteignent plus de 90% et des bilans carbonés ont été également réalisés dans les différentes fractions. L'ensemble des caractérisations et la comparaison entre pyrolyse avec et sans étape catalytique permet d'améliorer la compréhension du rôle du catalyseur dans la conversion des vapeurs de pyrolyse.

Mots-clés

Pyrolyse, catalyse, zéolithe MFI, acide acétique, gáïacol, analyse GC \times GC

Title in English

Catalytic conversion of pyrolytic vapors and model molecules

Abstract

Fast pyrolysis of biomass yields bio-oils with high levels of oxygen-containing components, high acidity and low stability. Further upgrading of these oils is necessary before they can be used as liquid fuels. Several low-cost strategies have been proposed for reducing the oxygen and acid contents including the catalytic conversion of pyrolytic vapors before vapor condensation. In this context, a first step in this work was the study of model molecules conversion, acetic acid and guaiacol, on different acid catalyst to understand reaction mechanisms and determine the best catalyst. In a second time, a semi-continuous pyrolysis test combined with a catalytic reactor was built and use to test the best acid catalysts found on model molecules, for the conversion of beech wood chips. A product recovery protocol was implanted to recover all the gas, liquid and solid fractions. Those fractions were characterized in depth by various techniques (μ -GC, GC \times GC, GPC, RMN...). A special focus was made on the quantification of monomers in the bio-oils by GC \times GC. Mass balance reached 90% and carbon balance were established for some experiments. The performed characterizations as well as the comparison between catalytic and thermal experiments allowed to get more insights in the role of the catalyst on pyrolytic vapors conversion.

Key words

Pyrolysis, catalysis, zeolite MFI, acetic acid, guaiacol, GC \times GC analysis

Intitulé et adresse du laboratoire

IRCELYON, 2 avenue Albert Einstein 69626 Villeurbanne Cedex
