



HAL
open science

Etude expérimentale d'un procédé de valorisation thermochimique de la biomasse

Nourelhouda Boukaous

► **To cite this version:**

Nourelhouda Boukaous. Etude expérimentale d'un procédé de valorisation thermochimique de la biomasse. Génie des procédés. Normandie Université; Université de Constantine 3 Salah Boudnider. Département génie des procédés (Algérie), 2021. Français. NNT : 2021NORMIR05 . tel-04083123

HAL Id: tel-04083123

<https://theses.hal.science/tel-04083123>

Submitted on 27 Apr 2023

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.



Normandie Université

THESE

Pour obtenir le diplôme de doctorat

Spécialité Génie des procédés

Préparée en cotutelle au sein de « l'Institut National des Sciences Appliquées de Rouen Normandie » et de la « Faculté de Génie des Procédés de l'Université de Constantine 3 »

Etude expérimentale d'un procédé de valorisation thermochimique de la biomasse

Présentée et soutenue par
Nourelhouda BOUKAOUS

Thèse soutenue publiquement le 26 Avril 2021 devant
le jury composé de

M. Ammar BENSAXHRIA	Maître de Conférences, Université de Technologie de Compiègne	Rapporteur
M. Mejdi JEGUIRIM	Maître de Conférences, Institut de Science des Matériaux de Mulhouse	Rapporteur
Mme. Souad DJERAD	Professeur des universités, Université Badji Mokhtar Annaba	Examinatrice
M. Abdeslem Hacen MENIAI	Professeur des universités, Université Salah Boubnider Constantine	Examinateur
M. Ouacil SAOULI	Maître de Conférences, Ecole nationale polytechnique de Constantine	Examinateur
M. Lokmane ABDELOUAHED	Maître de Conférences, INSA Rouen Normandie	Co-encadrant
M. Bechara TAOUK	Professeur des universités, INSA Rouen Normandie	Co-directeur de thèse
M. Mustapha CHIKHI	Professeur des universités, Université Salah Boubnider Constantine	Directeur de thèse

Thèse dirigée par Mustapha CHIKHI et Bechara TAOUK et co-encadrée par Lokmane ABDELOUAHED,
Laboratoire de Sécurité des Procédés Chimiques – LSPC



REMERCIEMENT

La présente thèse constitue le fruit de plusieurs années de travail réalisé dans le cadre de la cotutelle et du partenariat entre l'université Constantine 3 -Boubnider Salah- et l'Institut National des Sciences appliqués "INSA" de Rouen.

Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire de Sécurité des Procédés Chimiques LSPC à l'Institut National des Sciences appliqués "INSA" de Rouen.

Cette thèse n'aurait pas pu se concrétiser sans l'aide et le soutien de plusieurs personnes. Je souhaite rendre hommage et exprimer ma profonde gratitude, à tous ceux qui ont contribué, de près ou de loin, à son aboutissement.

Je tiens à remercier tout d'abord mes directeurs de thèse, MUSTAPHA CHIKHI, Professeur à l'université de Constantine 3 et Monsieur BECHARA TAOUK, Professeur à l'INSA de Rouen et directeur de laboratoire LSPC à l'INSA, pour la confiance qu'ils m'ont témoignée en acceptant la codirection scientifique de mes travaux. Je vous remercie très vivement pour votre croire en moi pour la réalisation de ce travail, ainsi que de l'avoir suivi avec attention de tout au long de ces années. Merci de m'avoir fait bénéficier de vos compétences et rigueurs intellectuelles. Vos conseils, vos encouragements, m'ont été extrêmement précieux. Je tiens à remercier particulièrement Monsieur BECHARA TAOUK pour le bon accueil toute la durée de mon séjour à l'INSA de Rouen.

Je voudrais exprimer toute ma gratitude à mon encadrant LOKMANE ABDELOUAHED, Maître de Conférence à l'Institut National des Sciences Appliquées de Rouen, pour sa patience et sa disponibilité. Ces critiques constructives et conseils pertinents, m'ont permis d'améliorer grandement la qualité de mes travaux.

Je tiens à remercier le staff de la faculté de Génie des Procédés pour l'occasion qui m'a donné en effectuant un stage à l'INSA de Rouen, je m'adresse également mes plus vifs remerciements au doyen de la faculté de Génie des Procédés Monsieur ABDESLAM MENIAI pour ses précieux conseils, sa grande disponibilité et toute l'aide qu'il m'a apporté durant ces années.

Je souhaite également remercier l'ensemble des membres du jury, (Ammar BENSAKHRIA, Maître de Conférences, Université de Technologie de Compiègne,

Rapporteur), (Mejdi JEGUIRIM, Maître de Conférences, Institut de Science des Matériaux de Mulhouse, Rapporteur), (Souad DJERAD, Professeur des universités, Université Badji Mokhtar Annaba, Examinatrice), (Abdeslem Hacem MENIAI Professeur des universités, Université Salah Boubnider Constantine, Examineur) et (Ouacil SAOULI Maître de Conférences, Ecole nationale polytechnique de Constantine, Examineur) pour l'honneur qu'ils m'ont accordé en acceptant d'examiner ma thèse, pour le temps qu'ils ont consacré à sa lecture et pour les remarques judicieuses qu'ils m'ont indiquées.

Je tiens à témoigner ma reconnaissance à toutes les personnes de l'équipe LSPC pour leur accueil chaleureux et leur gentillesse. Une pensée particulière au technicien Bruno Daronat pour son aide précieuse dans la conception des dispositifs expérimentaux et à Maria Pereira De Araujo et Giovanna Del Carmen Delamare pour leur soutien moral et pour leur gentillesse.

Enfin, j'adresse mes sincères remerciements à tous mes amis et collègues de l'université Constantine 3. Je remercie également mes collègues doctorants que j'ai connus lors de mon stage à l'INSA et avec qui j'ai partagé des moments incroyables. Un mot spéciale à LUIS et CHETNA, merci pour les idées, les discussions et les bons moments que nous avons partagés.

DÉDICACE

Avec l'expression de ma reconnaissance, je dédie ce travail à la mémoire de ma mère
disparu trop tôt.

À mon cher papa Ismaël, mon précieux offre du dieu.

À mon mari Khaled, qui était à mes côtés sans relâche.

À mes sœurs, mes frères, mes nièces et mes nouveaux.

À mes chères amies Zineb, Soumaya et Nadjiba.

TABLE DES MATIÈRES

TABLE DES MATIÈRES

LISTE DES FIGURES.....	x
LISTE DES TABLEAUX.....	xiii
LISTE DES ABRÉVIATIONS.....	xv
RÉSUMÉ.....	xvii
INTRODUCTION GÉNÉRALE.....	1
CHAPITRE I.....	4
REVUE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LA VALORISATION THERMOCHIMIQUE.....	4
DE LA BIOMASSE LIGNOCELLULOSIQUE.....	4
1.1 Introduction.....	4
1.2 La lignocellulose.....	4
1.2.1 La cellulose.....	5
1.2.2 L' hémicellulose.....	6
1.2.3 La lignine.....	7
1.2.4 Les minéraux et les extractibles organiques.....	8
1.3 Valorisation de la biomasse lignocellulosique.....	8
1.4 Pyrolyse.....	11
1.4.1 Définition et Principe.....	11
1.4.2 Mécanismes et modèles cinétiques associés à la pyrolyse de la biomasse.....	15
1.5 La gazéification.....	18
1.5.1 Définition et principes.....	18
1.5.2 Gazéification des composés majeurs de la biomasse lignocellulosique.....	20
1.6 La combustion.....	21
1.6.1 Définition et principe.....	21
1.7 Amélioration de la qualité des biohuiles de pyrolyse de la biomasse.....	24

TABLE DES MATIÈRES

1.7.1 Biohuile de pyrolyse.....	24
1.7.2 Procédés d'amélioration de la qualité des biohuiles	27
1.7.3 La désoxygénation catalytique.....	30
1.7.4 Catalyseurs de la désoxygénation catalytique	32
1.7.5. Conversion catalytique des molécules modèles.....	34
1.8 Conclusion	38
CHAPITRE II.....	39
MATÉRIELS ET METHODES	39
2.1 Introduction	39
2.2 Matériels	39
2.2.1 Biomasses	39
2.2.2 Les biopolymères	40
2.2.3 Les biocharbons	40
2.2.4 Molécules modèles.....	40
2.2.5 Biohuile	41
2.2.6 Catalyseur	42
2.3 Dispositif expérimental.....	43
2.3.1 Analyse thermogravimétrique.....	43
2.3.2 Réacteur semi-continu	45
2.3.3 Réacteur à lit catalytique fluidisé.....	46
2.4 Bilan massique	49
2.5 Méthodes analytiques	49
2.5.1 Méthodes de caractérisation des biomasses, biopolymères et biocharbons	49
2.5.2 Caractérisation du catalyseur	52
2.5.3 Caractérisation des produits liquides.....	54
2.5.4 Caractérisation des gaz non condensables produits	54
2.5.5 Teneur en eau dans les produits liquides.....	55

TABLE DES MATIÈRES

2.6 Analyses thermiques	55
2.7 Méthodes de modélisation de la cinétique de pyrolyse et de combustion	55
2.7.1 Méthode Kissinger	57
2.7.2 Méthode Kissinger–Akahira–Sunose (KAS).....	57
2.7.3 Méthode de Coats–Redfern	58
2.7.4 Modèle d'énergie d'activation distribuée (DAEM)	58
2.7.5 Méthode d'ajustement basée sur la minimisation non linéaire des moindres carrés	59
2.8 Conclusion	59
CHAPITRE III.....	60
ETUDE DU COMPORTEMENT PYROLYTIQUE DE DIFFÉRENTES	60
BIOMASSES MÉDITERRANÉENNES.....	60
3.1 Introduction	60
3.2 Dégradation thermique et évaluation des paramètres cinétiques	60
3.2.1 Paramètres de décomposition thermique	60
3.2.2 Évaluation des paramètres cinétiques	63
3.2.3 Discussion.....	72
3.3 Pyrolyse des biomasses méditerranéennes dans un réacteur semi-continu	74
3.3.1 Influence de la température sur les produits de la pyrolyse	74
3.3.2 Caractérisation de la bio-huile de pyrolyse	75
3.3.3 Composition des produits gazeux non condensables	80
3.4 Conclusion	81
CHAPITRE IV	82
GAZÉIFICATION DE LA BIOMASSE CISTE DE MONTPELLIER ET DES	82
CONSTITUNANTS DE LA BIOMASSE LIGNOCELLULOSIQUE	82
4.1 Introduction	82
4.2 Caractérisation de la gazéification de la biomasse Ciste de Montpellier	82

TABLE DES MATIÈRES

4.2.1 Évolution des rendements des produits	82
4.2.2 Compositions des produits gazeux.....	84
4.2.3 Composition des goudrons	86
4.3 Caractérisation de la gazéification de la cellulose, l'hémicelluloses et la lignine	87
4.3.1. Évolution des rendements des produits	87
4.3.2. Composition du gaz produit.....	89
4.3.3 Composition du goudron	92
4.4 Conclusion	93
CHAPITRE V.....	95
ETUDE DE LA COMBUSTION DE BIOMASSE, DES BIOPOLYMERES ET DE	95
LEURS BIOCHARBONS.....	95
5.1 Introduction	95
5.2 Combustion de la biomasse et les biopolymères.....	95
5.3 Combustion des biocharbons	97
5.4 Analyses thermiques.....	98
5.4.1 Les températures d'ignition et les températures finales de la réaction de combustion	99
5.4.2 Le temps de la réaction de combustion	100
5.4.3 La température maximale	100
5.4.4 La réactivité maximale (R_{max}).....	101
5.5 Mécanisme et paramètres cinétiques de la combustion	101
5.5.1 Mécanisme	101
5.5.2 Paramètres cinétiques	102
5.6 Conclusion	104
CHAPITRE VI	105
CONVERSION CATALYTIQUE DES MOLÉCULES MODÈLES PRÉSENTES	105
DANS LA BIOHUILE DE PYROLYSE.....	105

TABLE DES MATIÈRES

6.1 Introduction	105
6.2 Craquage thermique des molécules modèles	105
6.3 Conversion catalytique des molécules modèles	107
6.3.1 Conversion catalytique de l'acide acétique	110
6.3.2 Conversion catalytique des cétones	112
6.3.3 Conversion catalytique des aldéhydes.....	113
6.3.4 Conversion catalytique des alcools	115
6.3.5 Conversion catalytique des esters	116
6.3.6 Conversion catalytique des gaiacols	119
6.3.7 Conversion catalytique des furanes.....	122
6.3.8 Conversion catalytique des amides	124
6.4 Désoxygénation thermique et catalytique d'un échantillon de biohuile.....	125
6.4.1 Bilan de matière	125
6.4.2 Distribution des produits liquides	126
6.4.3 Distribution des produits gazeux	128
6.4.4 Teneur en eau dans les produits liquides.....	129
6.5 Conclusion	130
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES	132
RÉFÉRENCES	136
LISTE DES ANNEXES.....	154
Annexe A	154
Annexe B	160
Annexe C	173
Annexe D	178
Annexe E	183
Référence des annexes.....	187

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1 : Structure de la biomasse lignocellulosique.....	5
Figure 1.3: Unités pentoses, hexoses, acides uroniques et désoxy-hexoses qui constituent l'hémicellulose.....	Error! Bookmark not defined.
Figure 1.4 : Structure des précurseurs des lignines (les monolignols) et des unités correspondantes constitutives des lignines.....	Error! Bookmark not defined.
Figure 1.5 : Différentes voies de conversion pour obtenir des produits finis	10
Figure 1.6 : Produits issus de la pyrolyse de biomasse et leurs utilisations	Error! Bookmark not defined.
Figure 1.7 : Proportion relative de produits finis dans la pyrolyse de la biomasse	Error! Bookmark not defined.
Figure 1.8 : Représentation des mécanismes de réaction pour la pyrolyse du bois	Error! Bookmark not defined.
Figure 1.9 : Schéma de réaction de pyrolyse à une étape, Hashimoto	Error! Bookmark not defined.
Figure 1.10 : Schéma du modèle de pyrolyse de la cellulose selon	16
Figure 1.12 : Modèle cinétique de la décomposition de la biomasse	Error! Bookmark not defined.
Figure 1.13 : Combustion d'une particule de bois	Error! Bookmark not defined.
Figure 1.14 : Réactions représentatives de la valorisation catalytique de la biohuile.....	30
Figure 2.1 : Composition de la biohuile étudiée	Error! Bookmark not defined.
Figure 2.2 : Le catalyseur Fe-HZSM-5 avant et après calcination	43
Figure 2.3 : Représentation schématique de l'ATG.....	Error! Bookmark not defined.
Figure 2.4 : Schéma du réacteur discontinu	Error! Bookmark not defined.
Figure 2.5 : Schéma représentatif du dispositif du réacteur à lit fluidisé	Error! Bookmark not defined.
Figure 2.6 : Optimisation du temps de réaction de la désoxygénation, analyse des produits gazeux (essai avec l'acide acétique)	Error! Bookmark not defined.
Figure 2.7 : Reproductibilité des résultats de réaction de la désoxygénation du catalyseur Fe-HZSM-5 (essai avec l'acide acétique)	Error! Bookmark not defined.
Figure 3.1 : Les profils TG (a)-DTG (b) des cinq biomasses à la vitesse de chauffe de (10 °C.min ⁻¹)	Error! Bookmark not defined.

LISTE DES FIGURES

- Figure 3.2 : Régression linéaire selon la méthode Kissinger..... **Error! Bookmark not defined.**
- Figure 3.3 : Régression linéaire selon la méthode Coats Redfern à différentes vitesses de chauffe **Error! Bookmark not defined.**
- Figure 3.4 : Régression linéaire selon la méthode KAS..... **Error! Bookmark not defined.**
- Figure 3.5 : Evolution de l'énergie d'activation de la pyrolyse des différentes biomasses en fonction du de taux de conversion selon la méthode KAS65
- Figure 3.6 : Régression linéaire selon la méthode DAEM **Error! Bookmark not defined.**
- Figure 3.7 : L'évolution de l'énergie d'activation en fonction de taux de conversion selon la méthode DAEM.....68
- Figure 3.8 : Expérimentation et modélisation des courbes DTG selon NLSM pour différentes biomasses à 2 °C.min⁻¹ **Error! Bookmark not defined.**
- Figure 3.9 : Distribution d'énergie d'activation avec le taux de conversion selon différentes méthodes utilisées dans ce travail **Error! Bookmark not defined.**
- Figure 3.10 : Effet de la température sur la distribution des produits de la pyrolyse.....74
- Figure 3.11 : Groupes chimiques présents dans les échantillons de bio-huile produits à la température optimale pour la production de biohuile **Error! Bookmark not defined.**
- Figure 3.12 : l'effet de la température sur les évolutions des rendements massiques des acides carboxyliques, phénols et sucres..... **Error! Bookmark not defined.**
- Figure 3.13 : Effet de la température sur la composition des gaz produits **Error! Bookmark not defined.**
- Figure 4.1 : Distribution des produits de la gazéification de Ciste de Montpellier CM à différentes températures et différentes fractions d'air **Error! Bookmark not defined.**
- Figure 4.2 : Composition des gaz produits par la gazéification de la biomasse CM **Error! Bookmark not defined.**
- Figure 4.3 : Evolutions de la composition des produits gazeux en fonction de la fraction d'air à 900°C **Error! Bookmark not defined.**
- Figure 4.4 : Distribution des produits de la gazéification en fonction de la température à 0 et 4% d'air des composants de la biomasse, cellulose, hémicellulose et lignine **Error! Bookmark not defined.**
- Figure 4.5 : Composition des gaz produits par la gazéification des composants de biomasse .. **Error! Bookmark not defined.**
- Figure 5.1 : Courbes ATG et DTG de la réaction de combustion de différents matériaux bruts obtenus à différentes vitesses de chauffe **Error! Bookmark not defined.**
- Figure 5.2 : Courbes ATG et DTG de la combustion des différents biocharbons obtenues à différentes vitesses de chauffe **Error! Bookmark not defined.**
- Figure 6.1 : Bilan de matière de la conversion des différentes molécules en présence du catalyseur Fe-HZSM-5 **Error! Bookmark not defined.**
- Figure 6.2 : Distribution des familles des produits liquides de la réaction de désoxygénation de l'Acide acétique en présence du catalyseur Fe-HZSM5 **Error! Bookmark not defined.**

LISTE DES FIGURES

- Figure 6.3 : Schéma réactionnel proposé pour la conversion de l'Acide acétique sur le catalyseur HZSM-5 **Error! Bookmark not defined.**
- Figure 6.4 : Distribution des familles des produits liquides de la réaction de désoxygénation de l'Acétone en présence du catalyseur Fe-HZSM5 **Error! Bookmark not defined.**
- Figure 6.5 : Schéma réactionnel pour la transformation de l'Acétone sur une zéolithe HZSM-5 .. 113
- Figure 6.6 : Distribution des familles des produits liquides de la réaction de désoxygénation du Furfural en présence du catalyseur Fe-HZSM5 114
- Figure 6.7 : Schéma réactionnel pour la transformation du Furfural sur une zéolithe Fe-HZSM-5 115
- Figure 6.8 : Distribution des familles des produits liquides de la réaction de désoxygénation du Propane-1.2-diol en présence du catalyseur Fe-HZSM5..... **Error! Bookmark not defined.**
- Figure 6.9 : Schéma réactionnel pour la transformation du Propanol sur le catalyseur HZSM-5 **Error! Bookmark not defined.**
- Figure 6.10 : Distribution des familles des produits liquides de la réaction de désoxygénation d'Éthylpentanoate en présence du catalyseur Fe-HZSM5 **Error! Bookmark not defined.**
- Figure 6.11 : Schéma réactionnel pour la transformation Éthylpentanoate sur le catalyseur Fe-HZSM-5 **Error! Bookmark not defined.**
- Figure 6.12 : Distribution des familles des produits liquides de la réaction de désoxygénation du 4-Éthylguaïacol en présence du catalyseur Fe-HZSM5 **Error! Bookmark not defined.**
- Figure 6.13 : Energie des liaisons C-O du guaiacol..... **Error! Bookmark not defined.**
- Figure 6.14 : Schéma réactionnel pour la transformation du 4-ethyl-gaiacol sur le Fe-HZSM-5 **Error! Bookmark not defined.**
- Figure 6.15: Distribution des familles des produits liquides de la réaction de désoxygénation du 2-méthylefurane sur le catalyseur Fe-HZSM5..... 122
- Figure 6.16 : Schéma réactionnel proposé pour la transformation du 2-Méthylfurane sur le catalyseur Fe-HZSM-5..... 123
- Figure 6.17 : Distribution des familles des produits liquides de la réaction de désoxygénation de l'Acétamide, N, N – diméthyle en présence du catalyseur Fe-HZSM-5**Error! Bookmark not defined.**
- Figure 6.18 : Bilan de matière de la réaction de traitement de la biohuile : sans et avec le catalyseur Fe-HZSM-5 125
- Figure 6.19 : Composition du liquide collecté lors du traitement de la biohuile : sans catalyseur et en présence du catalyseur Fe-HZSM-5 **Error! Bookmark not defined.**
- Figure 6.20 : Evolution de la distribution des produits gazeux de la désoxygénation de la biohuile en présence du catalyseur Fe-HZSM-5 **Error! Bookmark not defined.**
- Figure 6.21 : Teneur en eau (% en poids) des produits liquides issus de la désoxygénation de la biohuile obtenues à différentes températures **Error! Bookmark not defined.**

LISTE DES TABLEAUX

- Tableau 1.1 : Les différents types de pyrolyse**Error! Bookmark not defined.**
- Tableau 1.2 : Norme française NF des Biocombustibles solides**Error! Bookmark not defined.**
- Tableau 1.3 : Composition de la biohuile selon la littérature**Error! Bookmark not defined.**
- Tableau 1.4 : Propriétés physiques et caractéristiques de la biohuile de pyrolyse**Error! Bookmark not defined.**
- Tableau 1.5 : Quelques techniques d'amélioration des biohuiles de pyrolyse.....**Error! Bookmark not defined.**
- Tableau 1.6 : Désoxygénation de quelques molécules modèles**Error! Bookmark not defined.**
- Tableau 2.1 : Les molécules modèles utilisées dans ce travail**Error! Bookmark not defined.**
- Tableau 2.2 : Propriétés des différentes biohuiles**Error! Bookmark not defined.**
- Tableau 2.3 : Analyse élémentaire de la biomasse et des composants de la biomasse **Error! Bookmark not defined.**
- Tableau 2.4 : Analyse approximative (base sèche) de différentes matières premières basée sur des expériences ATG (% en masse).....**Error! Bookmark not defined.**
- Tableau 2.5 : Analyse élémentaire des biocharbons**Error! Bookmark not defined.**
- Tableau 2.6 : Analyse approximative des biocharbons.....**Error! Bookmark not defined.**
- Tableau 2.7 : Analyse minérale détaillée des différentes biomasses**Error! Bookmark not defined.**
- Tableau 2.8 : Les principales caractéristiques des catalyseurs HZSM-5 et Fe-HZSM-5**Error! Bookmark not defined.**
- Tableau 3.1 : les caractéristiques thermiques de la pyrolyse des biomasses étudiées ..**Error! Bookmark not defined.**
- Tableau 3.2 : Paramètres cinétiques de cellulose, hémicellulose et lignine pour différentes biomasses selon la méthode NLSM.....**Error! Bookmark not defined.**
- Tableau 3.3 : Tableau récapitulatif de l'énergie d'activation et du facteur pré-exponentiel des différentes biomasses**Error! Bookmark not defined.**
- Tableau 3.4 : Les familles chimiques et les composés les plus abondants dans la biohuile de pyrolyse**Error! Bookmark not defined.**

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 5.1 : Températures caractéristiques, réactivité et temps de réaction de la combustion des matériaux bruts ($\beta = 10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$).....**Error! Bookmark not defined.**

Tableau 5.2 : Températures caractéristiques, réactivité et temps de réaction de la combustion des biocharbons ($\beta = 10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$).....**Error! Bookmark not defined.**

Tableau 5.3 : Paramètres cinétiques de la réaction de combustion des différents échantillons.....**Error! Bookmark not defined.**

Tableau 6.1 : Taux de conversion des molécules modèles et composition des produits de la réaction du craquage thermique.....**Error! Bookmark not defined.**

Tableau 6.2 : Taux de conversion pour les différentes molécules modèles**Error! Bookmark not defined.**

Tableau 6.3 : Teneur en eau dans les différents liquides produit**Error! Bookmark not defined.**

Tableau 6.4 : Taux de conversion et de production des familles chimiques présentes dans les échantillons de bio-huile obtenus avec l'utilisation de catalyseur**Error! Bookmark not defined.**

LISTE DES ABRÉVIATIONS

LISTE DES ABRÉVIATIONS

ATG :	Analysis Thermogravimétrie
TG :	Thermogravimétrie
T _i :	Température initiale (°C)
T _f :	Température finale (°C)
T _{max} :	Température maximale (°C)
R _{max} :	Réactivité maximale
A :	Taux de Conversion (-)
m _f :	Mass finale (kg)
m ₀ :	Mass initiale (kg)
m _T :	Mass à la température T (kg)
K :	Constante de vitesse de la réaction
A :	Facteur préexponentiel (s ⁻¹)
T :	Température (°C)
R :	Constante universelle des gaz parfaits (8.314 J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)
E _a :	Energie d'activation (kJ.mol ⁻¹)
DTG :	Thermogravimétrie différentielle
N :	Ordre de Réaction (-)
R ² :	Coefficient de Corrélation (-)
A _α :	Facteur pré-exponentiel à une conversion donnée
E _α :	Energie d'activation à une conversion donnée
T _α :	Température à une conversion donnée
B :	Vitesse de chauffe (°C.min ⁻¹)
KAS :	Kissinger–Akahira–Sunose
CO :	Gaz de monoxyde de carbone
CO ₂ :	Gaz de dioxyde de carbone

LISTE DES ABRÉVIATIONS

- CH₄ : Gaz de Méthane
- CM : *Ciste of Montpellier biomass*
- OK : *Olive Kernels biomass*
- DK : *Date kernels biomass*
- APH : *Aleppo Pine Huskes biomass*
- WS : *Wheat Straw biomass*

RÉSUMÉ

La conversion de la biomasse et des déchets comme une alternative aux ressources fossiles constitue aujourd'hui un défi majeur pour la communauté scientifique. Les procédés thermochimiques présentent un potentiel considérable qui vise à augmenter de manière significative la part de l'utilisation des sources renouvelables. Dans cette thèse, nous nous intéressons aux procédés de conversion de la biomasse par pyrolyse, gazéification et combustion. .

Cinq biomasses méditerranéennes, Ciste de Montpellier, noyaux des dattes, noyaux d'olive, coques de pin d'Alep et paille de blé, ont été choisies dans ce travail en tenant compte de leur disponibilité dans le temps et du fait que leur valorisation n'interfère pas avec l'alimentaire.

Une étude comparative de la pyrolyse des différentes biomasses a été réalisée à l'aide de l'analyse thermogravimétrie (ATG). Les paramètres cinétiques (énergie d'activation et facteur pré-exponentiel) des réactions de décomposition par pyrolyse, de ces biomasses, ont été déterminés en utilisant cinq modèles cinétiques (Kissinger, Kissinger-Akahira-Sunose (KAS), Coats Redfern, DAEM et NLSM).

Des expériences de pyrolyse ont également été réalisées à l'aide d'une installation instrumentée et équipée d'un réacteur semi-continue à différentes températures (400, 450, 500, 550 °C) et pour un temps de séjour de 11 minutes. Les résultats obtenus montrent que les composés chimiques présents dans les différents échantillons de la bio-huile produite sont les mêmes pour les différentes biomasses. Cependant, la composition change d'une biomasse à une autre. La principale famille est celle des acides carboxyliques (26.58-39.96%) suivis par les phénols (13.34-28.24%), puis les cétones (12.01-24.94%) et les esters (6.62-15.94%). Globalement, la différence de pourcentage des familles d'une biomasse à l'autre est inférieure à 5%.

À l'issue de l'étude de la pyrolyse, la biomasse de Ciste de Montpellier a été sélectionnée parmi les cinq biomasses pour la réalisation d'une étude de gazéification comparée à celle des constituants majeurs de la biomasse lignocellulosique : la cellulose, l'hémicellulose et la lignine. L'étude de la gazéification de ces échantillons a été effectuée dans le même dispositif expérimental que la pyrolyse en utilisant l'air comme agent de gazéification. La température de gazéification est variée entre 750 à 900 °C et temps de séjour a été fixé à 10 minutes. L'augmentation de la température et de la fraction d'air augmente de manière significative le rendement des produits gazeux et réduit considérablement les rendements de goudron et de charbon pour les différents échantillons étudiés. Dans chaque expérience, les principaux composés de la phase gazeuse (gaz de synthèse) sont le CO, CO₂, H₂ et CH₄.

L'analyse thermogravimétrique ATG a été également utilisée pour étudier la combustion de la biomasse Ciste de Montpellier (CM), la cellulose, l'hémicellulose, la lignine et de leurs charbons. Les paramètres cinétiques de la combustion des différents matériaux ont été déterminés sur la base de l'approche de Coats-Redfern.

A cause de leur teneur élevée en oxygène, les biohuiles de pyrolyse possèdent des propriétés (acidité, viscosité, instabilité...) inadaptées à une utilisation comme carburant. Dans l'optique d'améliorer leurs propriétés, nous avons réalisé une étude de la désoxygénation catalytique des molécules oxygénées représentatives de la composition des biohuiles. La désoxygénation a été faite dans un réacteur à lit fluidisé sur un catalyseur à base de zéolithe modifiée avec du fer (Fe-ZSM5).

La majorité des molécules modèles examinées ont présenté un taux de conversion élevée atteignant 99% environ dès la température 400 °C, à l'exception des aldéhydes, gaïacols et amides. Le taux de conversion de ces dernières augmente avec la température et s'élève à 50.51%, 70.42% et 52.32% à 500°C pour les aldéhydes, les gaïacols et les amides, respectivement.

Mots clés : pyrolyse, gazéification, combustion, biomasse, analyse thermogravimétrique ATG, désoxygénation, lit fluidisé.

ABSTRACT

Conversion of biomass and waste as alternative to fossil resources is a major challenge for the scientific community today. Thermochemical processes have considerable potential which aims to increase significantly the share of the renewable sources use. In this thesis, we are interested in biomass conversion processes by pyrolysis, gasification and combustion.

Five mediterranean biomasses, Ciste of Montpellier, Date kernels, Olive kernels, Aleppo pine huskes and wheat straw, were chosen in this work taking into account their availability over time as well as the absence of nutritional conflict.

As part of this work, a comparative study of different biomasses was carried out in ATG thermogravimetry analysis. Kinetic parameters (Activation energy and the pre-exponential factor) of the decomposition reactions by pyrolysis of these biomasses was carried out using five kinetic models (Kissinger, Kissinger-Akahira-Sunose (KAS), Coats Redfern, DAEM and NLSM).

Pyrolysis experiments were also carried out using an instrumented installation equipped with a semi-continuous reactor at different temperatures (400, 450, 500, 550° C) and for a residence time of 11 minutes. The results obtained show that the chemical compounds present in the different bio-oil samples were the same for the different biomasses. However, the composition changed from one biomass to another. The main family were that of carboxylic acids (26.58-39.96%) followed by phenols (13.34-28.24%), then ketones (12.01-24.94%) and esters (6.62-15.94%). Overall, the difference in the percentage from one biomass to another was less than 5%.

Basing of the pyrolysis study results, a comparative gasification study of Ciste of Montpellier biomass and the major constituents of lignocellulosic biomass: cellulose, hemicellulose and lignin. The gasification study of these samples was carried out in the same experimental device as the pyrolysis using air as a gasification agent. Temperature gasification was ranging from 750 to 900° C and the residence time was set of 10 minutes. Increasing in temperature and air fraction increased significantly the yield of gaseous products and reduced considerably tar and char yields. In each experiment, the main compounds of the gas phase (synthesis gas) are CO, CO₂, H₂ and CH₄.

ATG thermogravimetric analysis was used to study the combustion of Ciste de Montpellier (CM) biomass, cellulose, hemicellulose, lignin and their chars. The kinetic parameters for the combustion of different materials were determined based on the Coats-Redfern approach.

Because of their high oxygen content, pyrolysis bio-oils have properties (acidity, viscosity, instability, etc.) unsuitable for use as fuel. In order to improve their properties, we carried out a study of the catalytic deoxygenation of oxygenated molecules representative of the composition of bio-oils. The deoxygenation was carried out in a fluidized bed reactor with a catalyst based zeolite modified with iron (Fe-ZSM5). The majority of the model molecules examined exhibit a high conversion rate reaching approximately 99% from a temperature of 400 ° C, with the exception of aldehydes, guaiacols and amides. The

conversion rate of the latter increases with temperature and amounts to 50.51%, 70.42% and 52.32% at 500 ° C for aldehydes, guaiacols and amides, respectively.

Keywords: pyrolysis, gasification, combustion, biomass, ATG thermogravimetric analysis, deoxygenation, fluidized bed.

ملخص

يعتبر اليوم تحويل الكتلة الحيوية والنفايات كبديل لاستغلال الموارد الأحفورية تحديًا كبيرًا للمجتمع العلمي حيث تتمتع عمليات التحويل الكيميائية الحرارية بإمكانيات كبيرة تؤدي إلى ارتفاع معدل استغلال المصادر المتجددة.

في هذا العمل تم اختيار خمس كتل حيوية متوسطة: سيست مونبلييه (أم العالية) ، نواة التمر ، نواة الزيتون ، قشور الصنوبر الحلبي وقش القمح لوفرتها الدائمة وعدم استغلالها غذائيا.

تمت دراسة مقارنة الانحلال الحراري لمختلف الكتل الحيوية باستعمال التحليل الحراري الوزني (ATG); أين تم تحديد المعالم الحركية للتفاعلات بخمس نماذج حركية "كاس ، كيسنجر ، كيسنجر-أكاهيرا-سونوز ، كوتس ريدفيرن، نموذج طاقة التنشيط الموزع، طريقة التعديل على أساس تصغير المربعات الصغرى غير الخطية»

قمنا بدراسة الانحلال الحراري أيضا باستعمال تركيب مجهز بمفاعل شبه مستمر عند درجات حرارة مختلفة 400، 450، 500 و 550 درجة مئوية لمدة مكوث بلغت 11 دقيقة. أظهرت النتائج المتحصل عليها أن الزيوت الحيوية المنتجة تتكون من نفس العناصر الكيميائية لكن بنسب متفاوتة. الأحماض الكربوكسيلية هي العناصر الكيميائية المسيطرة بنسبة تتراوح بين (8.26 و 96.39%) تليها الفينولات بنسبة تتراوح بين (13.34 و 28.24) ثم الكيتونات (12.01 و 24.24%) والأسترات (6.62 و 15.94%). عموما الفرق في نسب العناصر الكيميائية من كتلة حيوية إلى أخرى لا يتعدى 5%.

اعتمادا على نتائج الانحلال الحراري ثم اختيار الكتلة الحيوية سيست مونبلييه من بين الخمس كتل حيوية لإجراء دراسة التغير مقارنة بالمكونات الرئيسية للكتلة الحيوية: السيليلوز ، هيميسيليلوز والليجنين. أجريت دراسة التغير في نفس المفاعل الذي تمت فيه دراسة الانحلال الحراري مع استخدام الهواء كعامل تغير. تم تغيير درجة الحرارة من 700 الى 900 درجة مئوية أما وقت التفاعل فقد ضبط عند 10 دقائق. أظهرت النتائج أن ارتفاع درجة الحرارة ونسبة الهواء تزيد من إنتاجية الغازات بشكل كبير وتقلل من إنتاجية القطران والحم. تم أيضا إثبات أن العناصر الأساسية المركبة للغاز هي: CO ، CO₂ ، H₂ و CH₄ .

أستعمل التحليل الحراري الوزني (ATG) أيضا لدراسة احتراق الكتلة الحيوية سيست مونبلييه ، سيليلوز ، هيميسيليلوز ، ليجنين والقمح الناتج عن الانحلال الحراري لكل عينة. من خلال هذه الدراسة تم تحديد المعالم الحركية لتفاعل الاحتراق على أساس نموذج "كوست ريدفارن"

تتميز تركيبة الزيوت الحيوية الناتجة عن الانحلال الحراري للكتل الحيوية بارتفاع نسبة الأوكسجين بالإضافة إلى عدة خصائص (الحموضة، اللزوجة وعدم الاستقرار.....الخ) غير مناسبة للاستخدام كوقود. بهدف تحسين هذه الخصائص أُجريت دراسة النزع الحفزي للأوكسجين من العناصر النموذجية الممثلة لتركيبية الزيوت الحيوية. عملية نزع الأوكسجين تمت في مفاعل يحتوي على سرير مُمّيع ذو محفز يعتمد على الزيوليت المعدل بالحديد (Fe-HZSM-5). أظهرت غالبية العناصر النموذجية أن معدل تحويلها مرتفع جدا ويصل إلى حوالي 99% ابتداء من درجة حرارة 400 درجة مئوية باستثناء الالدهيدات والجياجولات والأميدات التي يزيد معدل تحويلها مع ارتفاع درجة الحرارة عند 500 درجة مئوية إلى 50.5% و 70.42% و 52.32% على التوالي.

الكلمات المفتاحية: الانحلال الحراري، التغير، الاحتراق، الكتلة الحيوية، التحليل الحراري الوزني (ATG) ، نزع الأوكسجين ، السرير المُمّيع.

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Depuis le XIX^{ème} siècle, la découverte de technologies permettant de convertir l'énergie thermique en énergie utile, telles que les machines à vapeurs [1], a contribué au développement rapide des sociétés et à l'apparition de l'industrialisation [2]. Toutefois, cette période de développement économique intense a eu lieu au prix d'une diminution inéluctable et considérable des réserves mondiales en ressources énergétiques non renouvelables (pétrole, charbon, gaz, uranium).

La très forte dépendance à ces ressources est plus que jamais d'actualité puisque d'après L'Agence internationale de l'énergie AIE (AIE, 2007.): depuis 1950, la consommation est devenue quasi exponentielle. Entre 2000 et 2005 elle a augmenté de 10% atteignant environ 11000 millions de Tonnes équivalent pétrole (tep). Cette grandeur représente l'équivalent de 13340 réacteurs nucléaires de 1GW fonctionnant à pleine puissance, 24 heures sur 24 toute l'année. De plus, l'apparition de pays tels que la Chine et l'Inde, à des niveaux très élevés de production et de technologie, laisse préjuger une augmentation forte et continue de cette consommation. En 2020 ces deux pays consomment autant d'énergie que l'Amérique du Nord et l'Europe d'aujourd'hui. La consommation mondiale pourrait alors doubler d'ici 2050.

D'autre part, l'impact des changements climatiques dans le monde augmente chaque jour et les émissions de CO₂ atmosphérique ont dépassé le niveau de risque prévu dans 10 ans [4]. Ces énergies fossiles impactent négativement notre environnement. Pour lutter contre le réchauffement climatique et garantir un développement durable, plusieurs sommets de la Terre sont organisés tous les 10 ans, depuis 1972, dans le cadre de l'Organisation des Nations Unies (ONU). La lutte contre le réchauffement climatique passe par le développement des énergies renouvelables telles que l'éolien, le solaire et la biomasse, d'après les objectifs fixés dans le cadre des «Energies Renouvelables pour tous».

La protection de l'environnement, un des piliers du développement durable, doit faire partie intégrante du développement et ne peut être considérée isolément... C'est pourquoi, développer et promouvoir les énergies renouvelables, en général, devient une priorité pour leurs nombreux avantages au plan environnemental et énergétique [5]–[7].

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Parmi les sources d'énergie alternatives, la biomasse apporte des réponses intéressantes à ces enjeux car étant une source de carbone renouvelable, elle permet de diversifier les sources d'énergie, disponible dans la plupart des pays [8].

La biomasse est la troisième importante source utilisée pour générer de la chaleur et de l'électricité [9]. Les biomasses les plus courantes sont la peau de banane, les cosses de riz et de café, la bagasse de canne à sucre, les résidus de traitement de l'huile de palme et les déchets d'animaux [6], [10].

Afin de répondre aux futurs enjeux énergétiques, nous nous sommes intéressés dans ce manuscrit aux procédés de conversion thermo-chimique par pyrolyse, gazéification et combustion de quelques biomasses, choisies par leur abondance. Ce manuscrit se divise en cinq chapitres :

Dans le **chapitre I**, nous présentons en détails le procédé de pyrolyse avec son principe et ses mécanismes réactionnels, ses différentes technologies. Un bref état de l'art des procédés de gazéification et de combustion est ensuite abordé. Nous présentons aussi les propriétés physico-chimiques des bio-huiles de pyrolyse de biomasse et les différentes techniques d'amélioration de leur qualité.

Le **chapitre II** est dédié à la présentation des matériaux utilisés, des techniques de caractérisation ainsi qu'aux protocoles expérimentaux suivis dans ce travail.

Le **chapitre III** concerne l'étude expérimentale de la pyrolyse de différentes biomasses méditerranéennes sélectionnées (Ciste de Montpellier, les noyaux de dattes et d'olives, la paille de blé et les coques de pin d'alep) utilisant l'analyse thermogravimétrique 'ATG' et un réacteur semi-continu avec l'objectif d'étudier : la cinétique globale de la décomposition thermique des biomasses modèles, l'effet de la température et d'optimiser le rendement en biohuile

Dans le **chapitre IV**, La biomasse Ciste de Montpellier (CM) a été sélectionnée parmi les cinq biomasses pour la réalisation d'une étude de la gazéification comparée à celle des constituants de la biomasse lignocellulosique : la cellulose, l'hémicellulose et la lignine, utilisant toujours le même réacteur semi-continu. L'analyse détaillée des produits gazeux et liquides (goudrons) a été systématiquement réalisée.

Dans le **chapitre V**, l'analyse thermogravimétrique ATG a été utilisée pour étudier les caractéristiques de combustion de la biomasse Ciste de Montpellier (CM), la cellulose,

INTRODUCTION GÉNÉRALE

l'hémicellulose, la lignine et de leurs charbons. Les paramètres cinétiques pour la combustion de différents matériaux ont été déterminés sur la base de l'approche de Coats-Redfern.

Le **chapitres VI** présente l'évaluation du potentiel de la désoxygénation catalytique des molécules modèles présentes dans la biohuile et la désoxygénation d'une charge réelle produite au sein de notre laboratoire utilisant le catalyseur HSZM-5 dans un lit fluidisé.

Finalement, la Conclusion générale dressera le bilan du travail effectué et des perspectives à venir.

CHAPITRE I

REVUE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LA VALORISATION THERMOCHIMIQUE DE LA BIOMASSE LIGNOCELLULOSIQUE

1.1 Introduction

Ce chapitre présente une revue bibliographique concernant la valorisation de la biomasse lignocellulosique en produisant du biocarburant. Dans la première partie, la structure et la composition de la biomasse ainsi que les différentes voies de sa conversion énergétique sont décrites. Dans une deuxième partie les trois voies de la valorisation thermochimiques de la biomasse : la pyrolyse, la gazéification et la combustion sont abordées, avec leurs principes, leurs mécanismes, et les différentes technologies utilisées pour leur réalisation. Parmi ces procédés thermochimiques, la pyrolyse est mise en œuvre pour convertir la biomasse en huile de pyrolyse, un liquide organique, d'aspect similaire à celui du pétrole, qui peut être utilisé pour synthétiser d'autres biocarburants. Après un aperçu sur la caractérisation de cette huile, une brève description sur les procédés d'amélioration de sa qualité est présentée ; en particulier le procédé de désoxygénation catalytique.

1.2 La lignocellulose

L'article 29 de la loi 2005-781 du code de l'énergie en France définit la biomasse comme «la fraction biodégradable des produits, déchets et résidus provenant de l'agriculture, y compris les substances végétales et animales, de la sylviculture et des industries connexes ainsi que la fraction biodégradable des déchets industriels et ménagers» [11].

La biomasse lignocellulosique est principalement composée de substances macromoléculaires, cellulose, hémicellulose et lignine, ainsi qu'une petite quantité de substances extractives et inorganiques (sels ou minéraux) de faible poids moléculaire [12]. Ces trois substances macromoléculaires constituent la fraction organique de la biomasse végétale obtenue à partir des réactions de photosynthèse permettant de produire des hydrates de carbone qui forment sa structure. Cette réaction transforme 1% de la lumière du soleil absorbée en énergie stockée dans les liaisons chimiques de ces composants [13].

CHAPITRE I : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LA VALORISATION THERMOCHIMIQUE DE LA BIOMASSE LIGNOCELLULOSIQUE

Dans une cellule typique lignifiée de biomasse lignocellulosique, la cellulose représente un élément structurel important entouré par l'hémicellulose et la lignine qui fonctionnent comme des matériaux matriciels et incrustants, respectivement (voir figure (1.1)) [12], [14].

La proportion des substances macromoléculaires varie selon la partie de la plante, le type de biomasse, l'âge et les conditions de la culture de la biomasse considérée [13], [15]–[17]. En général, la cellulose, l'hémicellulose et la lignine constituent respectivement (40-50%), (20-40%) et (10-40%) en poids d'une biomasse [13], [17]. Ces trois polymères sont décrits dans les paragraphes suivants.

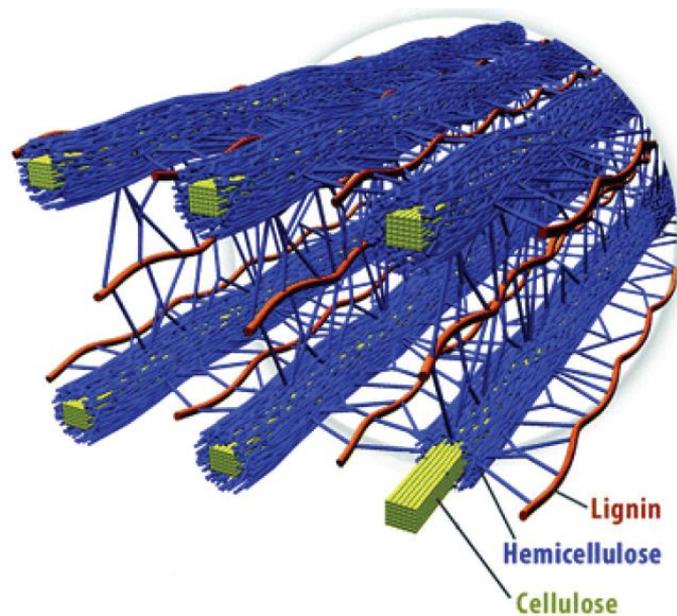


Figure 1.1 : Structure de la biomasse lignocellulosique, Brandt [18].

1.2.1 La cellulose

En général, la cellulose est une substance fibreuse d'un haut poids moléculaire, dure, insoluble dans l'eau. Elle joue un rôle essentiel dans le maintien de la structure des parois cellulaires des plantes [19]. La cellulose connue pour être une homopolymère linéaire des unités de D-glucose liées par des liaisons glycosidiques de type $\beta(1-4)$ dans laquelle chaque unité est vrillée à 180° par rapport à ses voisins, et le segment répété est considéré comme un dimère de glucose, appelé cellobiose. Des liaisons hydrogène intra et intermoléculaires confèrent une grande stabilité à sa structure semi-cristalline.

**CHAPITRE I : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LA VALORISATION
THERMOCHIMIQUE DE LA BIOMASSE LIGNOCELLULOSIQUE**

De loin, la cellulose est le polymère le plus abondant sur terre aujourd'hui, dont la production annuelle est estimée à plus de $7,5 \times 10^{10}$ tonnes [19]. La figure (1.2) présente la structure de la cellulose.

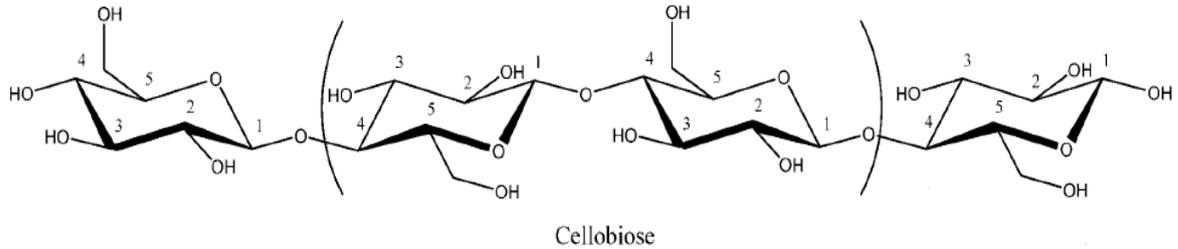


Figure 1.2 : Structure de la cellulose, Habibi [19].

1.2.2 L' hémicellulose

Contrairement à la cellulose, l'hémicellulose présente une structure amorphe complexe. Elle est définie structurellement comme un polysaccharide hétérogène ramifié qui se caractérise par sa solubilité dans des solutions alcalines et son insolubilité dans l'eau (Wertz, 2011). Le squelette d'hémicellulose est principalement constitué des unités pentoses, hexoses, acides uroniques et désoxy-hexoses situées dans la paroi de la cellule associée à la lignine [21], [22]. Ces unités sont représentées dans la figure (1.3).

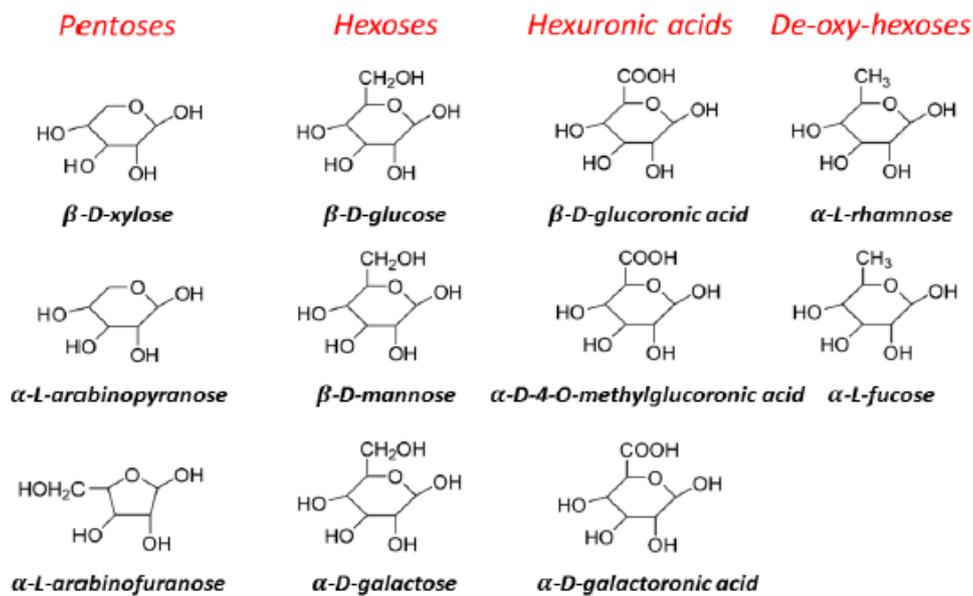


Figure 1.3 : Unités pentoses, hexoses, acides uroniques et désoxy-hexoses qui constituent l'hémicellulose, Feldman [23].

1.2.3 La lignine

La lignine est un polymère polyaromatique, de masse moléculaire élevée, ramifié complexe, elle est constituée de trois monolignols (l'alcool coumarylique, l'alcool coniférylique et l'alcool synapylique) reliés entre eux par des liaisons éthers ou carbone-carbone créant ainsi une grande diversité de liaisons possibles [24], [25].

Les monolignols sont des phénols substitués en 4 par un groupement 3-hydroxy-1-propényle. La nature des monomères dépend du degré de méthylation des noyaux aromatiques : La lignine est dite de type H (p-hydroxyphényl) lorsque le monolignols n'est pas substitué par une fonction méthoxy. En revanche la lignine est dite de type G (guaiacyl) ou de type S (syringyl) lorsque le cycle aromatique contient respectivement une ou deux fonctions méthoxy en position 2 et/ou 6 comme il est montré dans la figure (1.4).

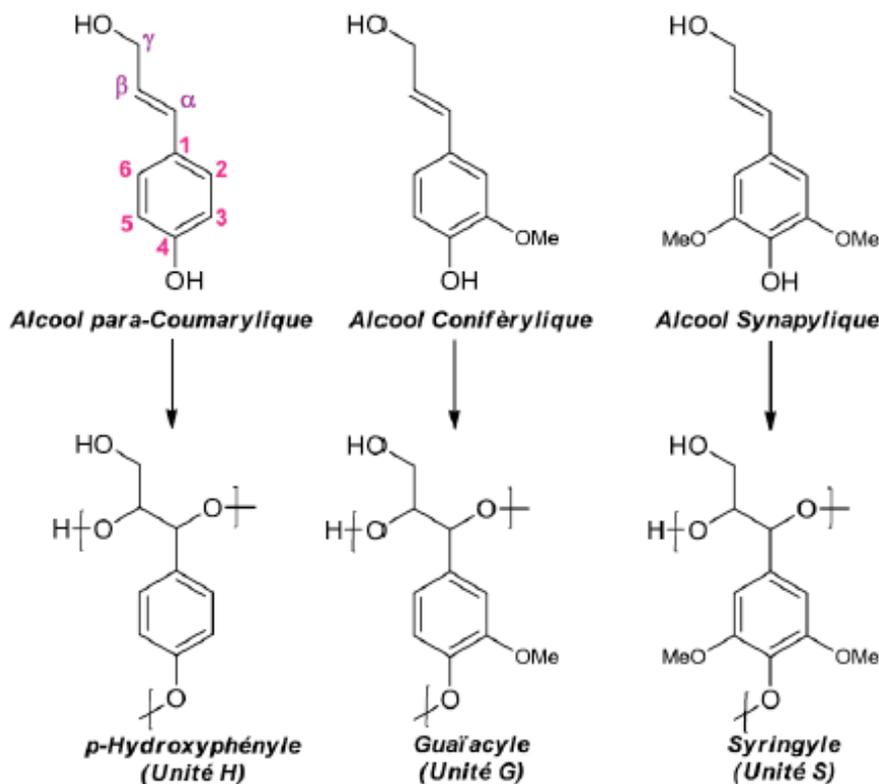


Figure 1.4 : Structure des précurseurs des lignines (les monolignols) et des unités correspondantes constitutives des lignines, Condassamy [26] .

Les principales liaisons dans la lignine native sont les liaisons éther β -O-4. Les autres liaisons éthers sont de types 4-O-5 et β -5, appelées liaisons condensées [27]. En outre, de

CHAPITRE I : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LA VALORISATION THERMOCHIMIQUE DE LA BIOMASSE LIGNOCELLULOSIQUE

par sa nature chimique, la lignine est très résistante à divers agents chimiques et à la dégradation biologique. Elle est insoluble et hydrophobe et agit comme liant entre les cellules [28].

1.2.4 Les minéraux et les extractibles organiques

Les substances extractives englobent une ample variété de composés présents dans la biomasse lignocellulosique autres que les macromolécules constitutives. Leur composition et leur teneur sont très diverses selon les espèces [29]. Ce sont des substances qui peuvent être séparées par traitements de la biomasse avec des solvants et qui peuvent être récupéré par évaporation des solvants. Ils contribuent aux propriétés caractéristiques telles que la couleur, l'odeur, le goût et la résistance aux agents de dégradation biologique.

Les extractibles organiques sont classés principalement sur la base de leur solubilité dans l'eau et dans les solvants organiques neutres [30]–[32]. Les composés d'extraction lipophiliques, généralement appelés résines, sont solubles dans les liquides de faible polarité tels que l'hexane et sont principalement des lipides à faible teneur en oxygène. Ils peuvent être des composés acycliques tels que les graisses, les acides gras et les cires, ou les composés cycliques tels que les terpénoïdes (y compris les résines acides) et les stérols. Les composés extractifs hydrophiles sont principalement des composés phénoliques, tels que les lignanes, mais peuvent également être des sucres [12].

La matrice lignocellulosique contient également, en concentration plus faible, des composés inorganiques dont les principaux sont : les alcalins (K et Na) et les alcalino-terreux (Ca et Mg) [33] mais aussi du silicium, du phosphore et des métaux de transition (Mn, Fe, Zn...). Ces substances se retrouvent dans les cendres après calcination de la biomasse. Leurs teneurs peuvent varier fortement en fonction du lieu de culture, du climat et de la zone de prélèvement de la plante (tronc, branches, feuilles...) [23], [24].

1.3 Valorisation de la biomasse lignocellulosique

Par un certain nombre de procédés, la biomasse peut être convertie en combustibles solides, liquides et gazeux. Les technologies comprennent les conversions thermiques, thermochimiques et biochimiques qui se font par combustion, pyrolyse, gazéification, fermentation alcoolique, liquéfaction, etc [34], [35]. Les réactions impliquées pendant la conversion sont : l'hydrolyse, la déshydratation, l'isomérisation, l'oxydation, la déshydrogénation et l'hydrogénation. Les processus réels comprennent ces technologies :

CHAPITRE I : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LA VALORISATION THERMOCHIMIQUE DE LA BIOMASSE LIGNOCELLULOSIQUE

Un diagramme schématique de la conversion de la biomasse est présenté dans la figure (1.5). Les principaux produits des technologies de conversion sont l'énergie (thermique, vapeur, électricité), les combustibles solides (charbon de bois, combustibles) et les combustibles synthétiques (méthanol, méthane, hydrogène, etc.). Ceux-ci peuvent être utilisés à des usages différents telles que la cuisine, l'éclairage, le chauffage, le pompage de l'eau, la production d'électricité et comme combustibles industriels et de transport [35].

Il est aussi courant de classer les biocarburants en trois générations comme suit :

- Les technologies de la première génération est le moyen le plus simple d'utiliser les terres agricoles (comme canne à sucre, betterave sucrière et des huiles végétales) pour produire de l'éthanol ou le biodiesel [36], [37].
- Les technologies de la deuxième génération sont qui exploitent la biomasse non-comestible (la biomasse lignocellulosique) telle que le bois, les herbes et les déchets solides municipaux en produits chimiques utiles et/ou en carburants de transport [35], [38].
- Les technologies de la troisième génération s'appuient principalement sur les microorganismes tels que les microalgues. Celles-ci peuvent produire le biodiesel à partir d'huile de microalgues, le bioéthanol à partir de microalgues et d'algues, les produits chimiques fins et le dihydrogène à partir des microalgues vertes [35], [36].

CHAPITRE I : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LA VALORISATION
THERMOCHIMIQUE DE LA BIOMASSE LIGNOCELLULOSIQUE

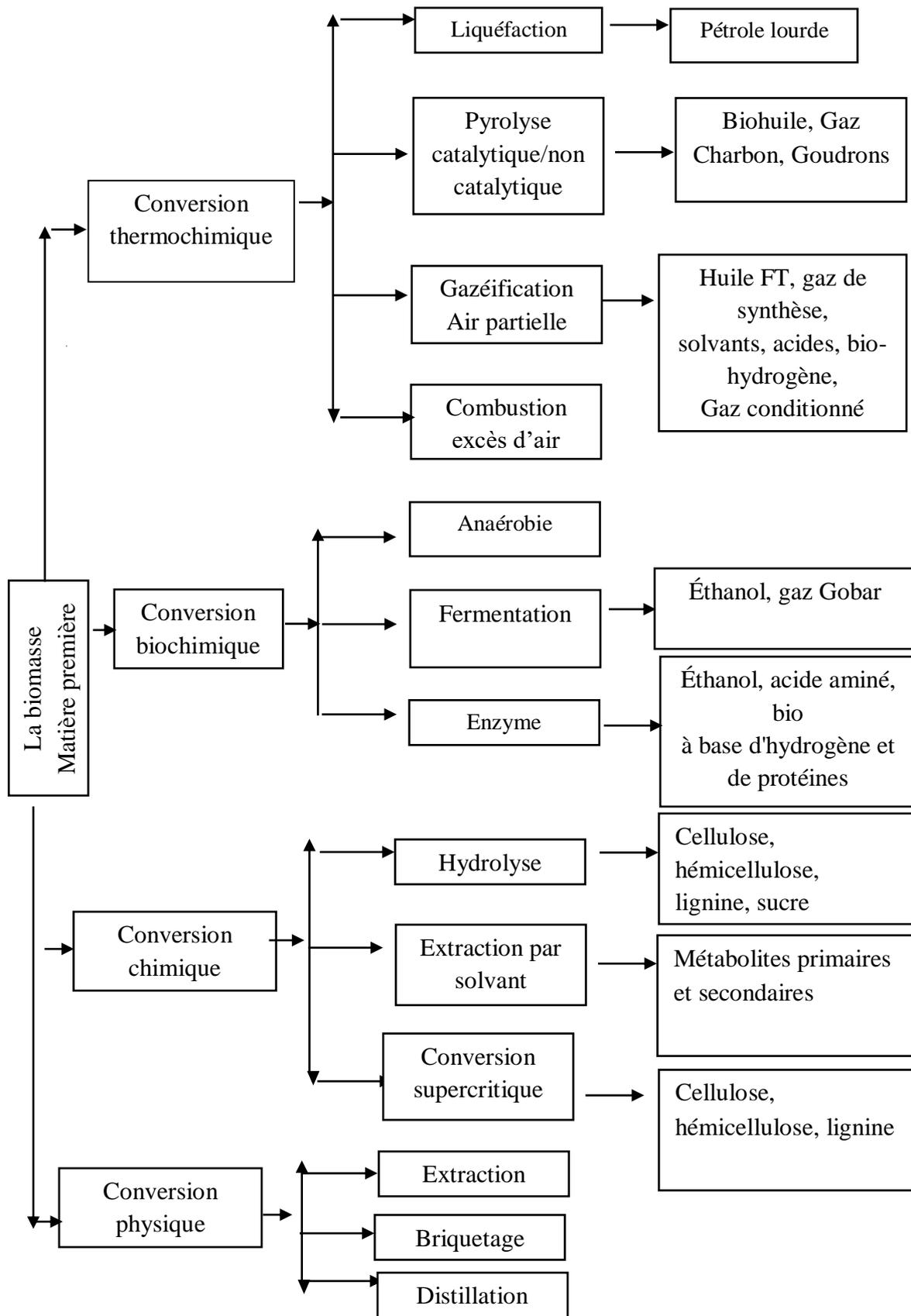


Figure 1.5 : Différentes voies de conversion pour obtenir des produits finis, Pant and Mohanty [35].

1.4 Pyrolyse

1.4.1 Définition et Principe

Du grec *pur, puros* «feu» et du suffixe *-lyse* «dissolution », la pyrolyse signifie la séparation par le feu. C'est un procédé de décomposition thermique en absence d'agent oxydant pour produire des gaz permanents, des vapeurs condensables (hydrocarbures oxygénés) et de charbon en proportion variable selon les conditions opératoires. La pyrolyse représente le socle de toute valorisation thermo-chimique de la biomasse, c'est la première étape commune lors des procédés de gazéification et de combustion. Par conséquent, la caractérisation des produits de pyrolyse a suscité un grand intérêt analytique [6], [39]–[41] . L'ensemble des produits issus de la pyrolyse est illustré sur la figure (1.6).

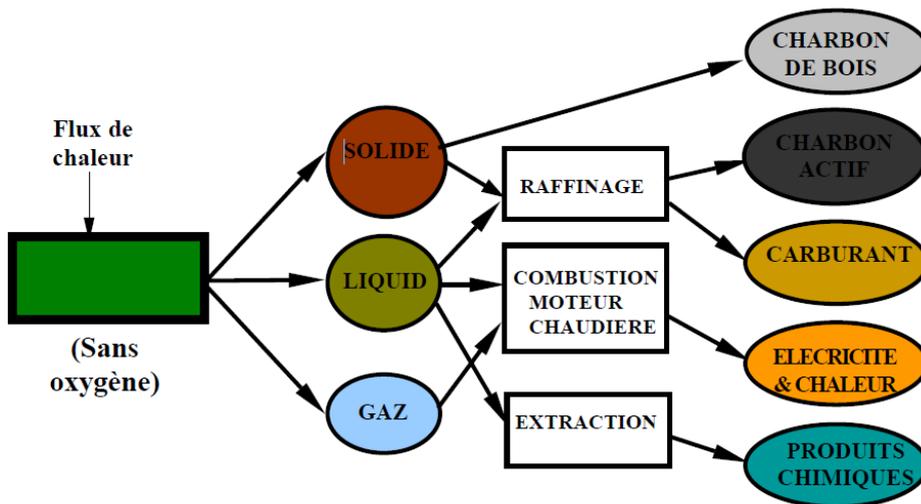


Figure 1.6 : Produits issus de la pyrolyse de biomasse et leurs utilisations, ADEM [42].

L'élévation de la température d'un matériau organique dans une atmosphère inerte (absence d'oxygène) conduit au dégagement de ses composés sous forme de gaz. En premier, l'augmentation de la température jusqu'à 100 °C a pour effet de sécher le matériau de l'eau qu'il contient. Puis, les composés organiques volatiles sont dégagés par des réactions de désorption (jusqu'à 350°C). Avec l'augmentation de la température au-delà de 350°C, les grosses molécules se cassent pour fournir des molécules plus courtes sous forme de gaz, de liquides ou de solides suite à une décomposition spontanée du composé organique [11]. Ces réactions se poursuivent jusqu'à ce qu'il ne reste plus que le charbon.

*CHAPITRE I : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LA VALORISATION
THERMOCHIMIQUE DE LA BIOMASSE LIGNOCELLULOSIQUE*

La figure (1.7) présente les proportions relatives des produits finis après pyrolyse de la biomasse à une plage de températures de 400 à 650 °C [6]. Cependant, les processus de pyrolyse ne peuvent pas être limités à un seul chemin de réaction en raison des propriétés variables de la structure et la composition de la biomasse [6], [43] .

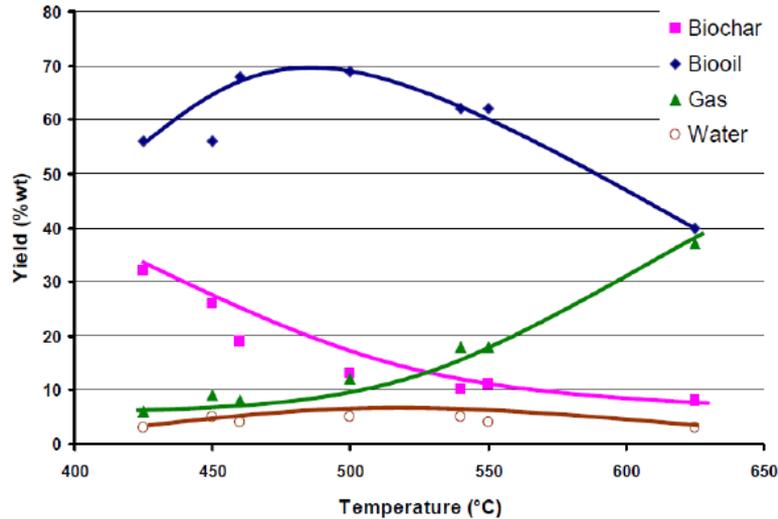


Figure 1.7 : Proportion relative de produits finis dans la pyrolyse de la biomasse de bois, Jahirul [6].

La pyrolyse est donc un processus très complexe et consiste en des réactions simultanées et successives, y compris la déshydratation, la dépolymérisation, l'isomérisation, l'aromatization, la décarboxylation et la carbonisation. Ces réactions peuvent être classées comme suit [44], [45] :

- Réactions primaires : Les réactions primaires comprennent la formation de charbon, la dépolymérisation et la fragmentation.
- Réactions secondaires : les composés primaires formés lors des réactions primaires peuvent ne pas être stables et peuvent encore subir des réactions secondaires telles que les réactions de craquage ou de recombinaison. De plus, le charbon produit peut catalyser les réactions secondaires. À partir du craquage des molécules primaires, des composés plus légers seront produits, tandis que la recombinaison entraînera la formation de composés plus lourds ou le dépôt à la surface du charbon.

*CHAPITRE I : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LA VALORISATION
THERMOCHIMIQUE DE LA BIOMASSE LIGNOCELLULOSIQUE*

D'après toutes les études effectuées jusqu'à présent, les réactions secondaires sont les réactions de contrôle qui conduisent à la formation des produits de pyrolyse avec des propriétés spécifiques [45].

La figure (1.8) présente les phénomènes réactionnels ayant lieu lors la pyrolyse de biomasse de bois commençant par une réaction de premier ordre. Lanzetta et Blasi [46] ont constaté qu'au début de la pyrolyse (250 °C – 300 °C), la plupart des volatils sont libérés à une vitesse 10 fois plus rapide que l'étape suivante.

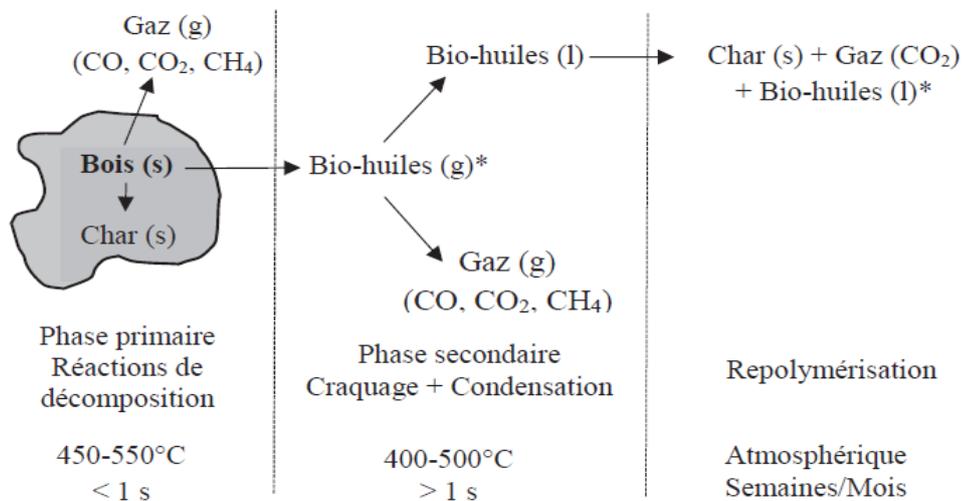


Figure 1.8 : Représentation des mécanismes de réaction pour la pyrolyse du bois, Uddin [41].

La pyrolyse peut être effectuée sous différentes conditions opératoires afin de récupérer tous les produits et de maximiser le rendement en un composant désiré, solide, liquide ou gaz. Bridgwater [47] a classé les différents types de pyrolyse en 5 modes regroupés dans le tableau (1.1).

*CHAPITRE I : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LA VALORISATION
THERMOCHIMIQUE DE LA BIOMASSE LIGNOCELLULOSIQUE*

Tableau 1.1 : Les différents types de pyrolyse [47].

	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%

À noter que la densité du flux thermique dépend du type de réacteur, elle est égale au coefficient de transfert de chaleur externe ($W.m^{-2}.K^{-1}$) multiplié par la différence de température entre la source de chaleur dans le réacteur et la surface de la particule [48]. D'après le tableau présenté ci-dessus, il n'y a pas une grande différence entre la pyrolyse rapide et la pyrolyse intermédiaire en termes de distribution du produit ; ces deux classes de pyrolyse ont pour objectif une production maximale de liquide en tant que produit final [49].

Le pouvoir calorifique supérieur (PCS ou en anglais HHV) de la biohuile de pyrolyse est calculé à partir de l'équation (1.1) de Fagbemi [50] de l'Institut de technologie au gaz (IGT). Les quantités des éléments constitutifs (C, H, O, N et cendres) sont exprimées en pourcentage massique :

$$HHV \left(\frac{kJ}{kg} \right) = 354.68 C + 1376.29 H - 15.92 Ash - 124.69 (O + N) \quad (1.1)$$

Parmi les réacteurs de pyrolyse utilisés, il existe cinq principaux types de réacteurs visant à maximiser la production de combustible liquide : réacteurs à lit fluidisé (bouillonnant, circulant), à cône rotatif, Auger, ablatif ; à lit conique [51]–[53]. Un résumé de ces différentes technologies, leurs caractéristiques et avantages ainsi que leurs schémas sont présentés dans l'annexe A.

1.4.2 Mécanismes et modèles cinétiques associés à la pyrolyse de la biomasse

Il s'avère que dans la littérature, la pyrolyse de la biomasse a été décrite par des modèles cinétiques de différentes complexités de manière à comprendre le mécanisme de la réaction et déterminer les paramètres cinétiques.

Le modèle cinétique d'une seule réaction chimique globale est le modèle le plus simple et le plus utilisé. Ce modèle représente la conversion de la biomasse en composés volatiles et charbon suivant une réaction du premier ordre en une seule étape (figure (1.9)) [54], [55]. Les paramètres cinétiques de ce modèle peuvent être estimés de manière expérimentale ou à l'aide de différents modèles tels que ceux de Kissinger, de Kissinger-Akahira Sunose (KAS) et de Flynn-Wall-Ozawa (FWO) [56].



Figure 1.9 : Schéma de réaction de pyrolyse à une étape, Hashimoto, Papari and Hawboldt [57], [56].

Broido [58] a décrit un modèle à partir de résultats expérimentaux obtenus par la pyrolyse de la cellulose utilisant l'analyse thermogravimétrique (ATG). Ce modèle inclut une étape initiale qui conduit à la formation d'une «cellulose active» avec une grande énergie d'activation, ensuite la cellulose active se décomposant en deux étapes concurrentes.

Ainsi, Bradbury et ses collaborateurs [59] ont développé un nouveau modèle avec la cellulose active comportant deux réactions compétitives du premier ordre, l'une donnant des volatils et l'autre du charbon et une fraction gazeuse (figure (1.10)). La pyrolyse de la cellulose a été réalisée sous une basse pression (1.5 Torr) et sur une plage de température de 259 à 341 °C de manière à prévenir les réactions secondaires. Les auteurs ont constaté que la fraction en char augmente si la pression et la quantité d'échantillon augmente. En-dessous du domaine de température, les résultats révèlent qu'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 la forme active sans perte de masse. Ce modèle est traditionnellement appelé modèle « Broido Shafizadeh » (BS). Il est très souvent cité et utilisé par beaucoup d'auteurs.

*CHAPITRE I : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LA VALORISATION
THERMOCHIMIQUE DE LA BIOMASSE LIGNOCELLULOSIQUE*

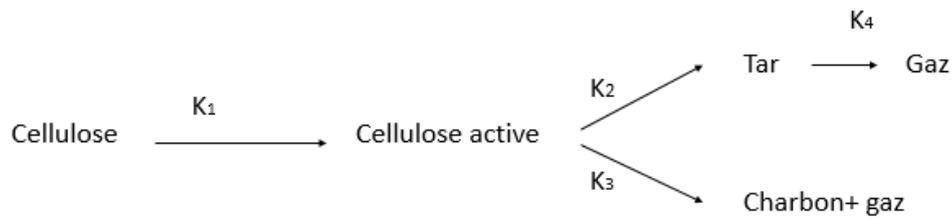


Figure 1.10 : Schéma du modèle de pyrolyse de la cellulose selon Bradbury [59].

Se basant sur le modèle de Shafizadeh et Bradbury, Koufopoulos et al [60] ont réussi à développer un modèle simple permettant de prédire le rendement final en charbon dans différentes conditions de chauffe. Le mécanisme intègre des réactions secondaires décrites par la cinétique du premier ordre entre le charbon et les produits volatils de pyrolyse (figure (1.11)).

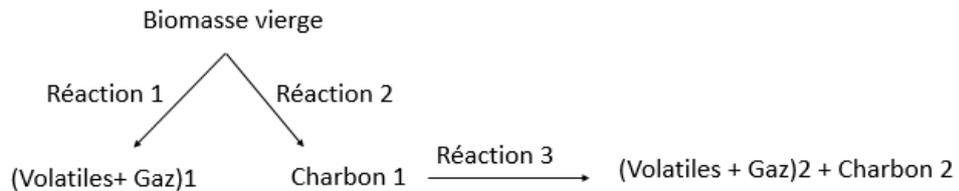


Figure 1.11 : Schéma du modèle de décomposition de la biomasse selon Koufopoulos [60].

Ranzi et al.[61] ont décrit un modèle qui considère la dégradation de la biomasse comme une déclinaison de la dégradation de ses différents composés (cellulose, hémicellulose et lignine) et qui prédit les rendements et la composition globale du gaz, du goudron et des résidus solides. Des modèles cinétiques des différentes étapes de volatilisation des combustibles solides et des réactions secondaires de la phase gazeuse ont été développés et validés par comparaison avec des données expérimentales.

Sharma et al [62] ont considéré que la décomposition thermique se fait par plusieurs réactions parallèles indépendantes, ce qui conduit à la formation des gaz, de la biohuile et du charbon (figure (1.12)). Ces réactions participent aussi à la réduction du degré de polymérisation de la biomasse pour la production des condensables primaires. Ces derniers subissent des réactions de craquage, d'oxydation partielle et d'adsorption sur les sites actifs du charbon à haute température pour produire essentiellement du gaz et des condensables secondaires riches en composés aromatiques [63]. À des températures élevées, les

*CHAPITRE I : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LA VALORISATION
THERMOCHIMIQUE DE LA BIOMASSE LIGNOCELLULOSIQUE*

condensables secondaires, à leur tour, produisent du charbon secondaire via les réactions de re-polymerisation [64], [65]. La nouveauté de ce modèle réside dans la prise en compte du changement des différents paramètres physico-chimiques durant la pyrolyse en raison, à la fois, du mécanisme de la décomposition thermique de la biomasse et des phénomènes de transfert. Les auteurs ont considéré la décomposition primaire comme une réaction du premier ordre selon la voie de production du biochar, de la biohuile et des gaz incondensables avec les constantes cinétiques K_1 , K_2 et K_3 . Les réactions secondaires de décomposition de la biohuile, ayant lieu à l'intérieur de la particule, sont définies par les constantes K_4 et K_5 et les autres réactions hétérogènes se passent à l'extérieur des particules telles que la formation des composés aromatiques de haut poids moléculaires pour produire du char secondaire. Dans son travail, les constantes cinétiques des réactions primaires et secondaires sont introduites à partir de travaux expérimentaux [63], [66], [67].

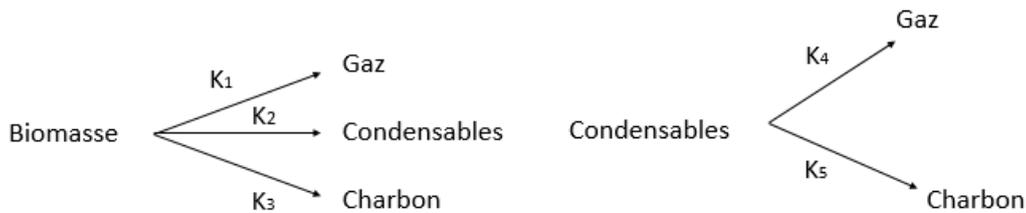


Figure 1.12 : Modèle cinétique de la décomposition de la biomasse selon Sharma [62].

Guizani et al. [68] dans ce modèle 1-D développé en langage Fortran (GASPAR), prennent en compte la chauffe et le séchage des particules, la réaction de pyrolyse, les réactions en phase gazeuse et la gazéification du charbon. Les réactions de gaz et de goudron en phase gazeuse ont été modélisées par l'outil de CHEMKIN. Ils ont constaté que le modèle donne des informations utiles sur la réaction de pyrolyse dans un réacteur tubulaire comme il est possible de l'utiliser pour la conception des pilotes et des réacteurs à flux entraîné à échelle industrielle.

Abdelouahed et al. [69] ont étudié le comportement pyrolytique de deux biomasses brutes ainsi que leurs constituants majeurs (cellulose, hémicellulose et lignine) par analyse thermogravimétrique ; ils ont déterminé les paramètres cinétiques de la réaction de pyrolyse (énergie d'activation et facteur pré-exponentiel) de différents échantillons en se basant sur la méthode de Kissinger, des méthodes d'iso-conversion (Kissinger – AKahira – Sunose et Friedman) et des modèles fondés. Ce travail a montré que les paramètres

CHAPITRE I : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LA VALORISATION THERMOCHIMIQUE DE LA BIOMASSE LIGNOCELLULOSIQUE

cinétiques sont très sensibles aux méthodes utilisées. La comparaison des résultats a montré une grande différence pour les mêmes conditions expérimentales, même pour les composés macromoléculaires de la biomasse. Sur la base des résultats obtenus, ils ont affirmé que la méthode de Kissinger reste la meilleure pour la détermination des paramètres cinétiques, car elle tient en compte l'effet de la structure de la biomasse et du contenu minéral.

1.5 La gazéification

1.5.1 Définition et principes

La gazéification est une opération thermo-chimique correspondant à une dégradation incomplète de la biomasse sous l'action de la chaleur et de divers agents oxydants (O_2 , air, CO_2 , vapeur d'eau...). Cette réaction est conduite de manière à privilégier la formation de gaz (SNG, H_2) utilisable dans les moteurs ou les turbines ou utilisable en tant que «gaz de synthèse (CO et H_2)» [70]–[73].

La gazéification est un procédé attrayant et efficace de conversion de la biomasse qui offre des avantages économiques intéressants et un grand potentiel de développement et d'utilisation [74], [75].

Le processus global de gazéification prend en compte un ensemble de mécanismes thermo-chimiques à savoir : le séchage, la pyrolyse, la combustion partielle des matières volatiles, la gazéification du charbon ainsi que la combustion d'une faible partie du charbon (figure (1.12)) [76]. Le taux de conversion du charbon est considéré comme le processus contrôlant la conversion globale [77].

- Etape de séchage : Avant toute conversion thermique, la biomasse subit une phase de séchage durant laquelle l'humidité naturellement présente dans la biomasse (ou due à son stockage) est éliminée par évaporation. Cette phase endothermique se produit à une température inférieure à 200 °C et elle peut être intégrée ou non au réacteur de gazéification.

- Etape de pyrolyse : Après l'évaporation de l'humidité, à des températures entre 200 et 700°C, les matières volatiles se forment à l'intérieur de la particule à partir de l'hydrogène, de l'oxygène et du carbone présents, puis sont évacuées. On aboutit ainsi à une fraction fortement carbonée appelée le char.

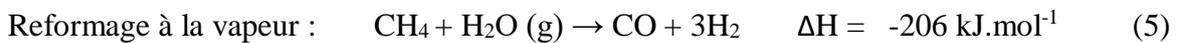
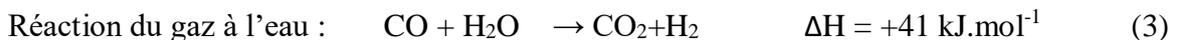
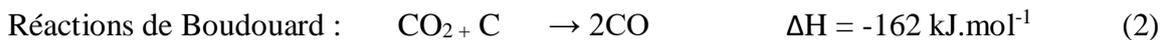
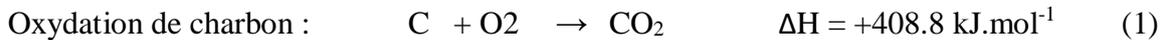
*CHAPITRE I : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LA VALORISATION
THERMOCHIMIQUE DE LA BIOMASSE LIGNOCELLULOSIQUE*

Les matières volatiles regroupent des espèces gazeuses incondensables qui comprennent en majorité du CO₂, CO, H₂O, C₂H₂, C₂H₄ et C₂H₆ et des espèces condensables (les goudrons).

- Etape d'oxydation homogène : Il s'agit d'une oxydation homogène des matières volatiles produites lors de la phase de pyrolyse par un agent oxydant (air, O₂, H₂O_{vap}). Leur combustion permet d'atteindre des hautes températures dans le réacteur.

- Etape d'oxydation hétérogène : Cette étape est généralement appelée réduction du char ; c'est une oxydation du résidu carboné. Elle se produit à haute température (800-1200 °C) sous l'effet de gaz oxydants, qui sont en général la vapeur d'eau et le dioxyde de carbone contenus dans les fumées de combustion des matières volatiles. Cette réaction endothermique nécessite un apport supplémentaire de chaleur pour maintenir une température suffisante. Celui-ci est en général fourni par un excès d'air permettant la combustion d'une partie du carbone du char. La gazéification du char produit un gaz combustible essentiellement formé d'hydrogène et de monoxyde de carbone, dans des proportions variables [78].

Les réactions majeures lors de la gazéification sont données par les équations (1) – (5) suivantes [70]:



Outre les conditions de fonctionnement telles que la température, la composition et la concentration de l'agent de gazéification, la diversité de la composition chimique des matériaux lignocellulosiques semble avoir un impact important sur les techniques de conversion utilisées pour produire de l'énergie telles que la pyrolyse et la gazéification [79]. De plus, certaines matières inorganiques ont un effet catalytique sur les réactions de gazéification comme Na et K, par contre d'autres ont un effet inhibiteur tel que Si, P et Al [80], [81].

CHAPITRE I : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LA VALORISATION THERMOCHIMIQUE DE LA BIOMASSE LIGNOCELLULOSIQUE

Les recherches sur la conception des réacteurs visant à optimiser la gazéification de la biomasse ont commencé depuis plus d'un siècle et abouti à la création d'une vaste gamme de gazogènes [82]. Actuellement on distingue trois types de réacteurs [83] : le lit fixe, le lit fluidisé et celui à flux entraîné. Leurs descriptions sont données dans l'annexe A.

1.5.2 Gazéification des composés majeurs de la biomasse lignocellulosique

Comme mentionné précédemment, la biomasse est composée principalement de trois constituants structurels (cellulose, hémicellulose, lignine). Chacun de ces composants a un comportement différent par rapport aux autres ce qui induit des défis importants et motive de nombreuses études, axées sur les composants individuels ; la connaissance du rôle et du comportement de ces trois composants pendant la gazéification est importante pour la compréhension et le contrôle du processus global de la gazéification de la biomasse.

Donc, il s'agit de mentionner quelques études intéressantes sur la gazéification des composés majeurs de la biomasse lignocellulosique :

T.Hanaoka et al [84] ont examiné et comparé le comportement de cellulose, hémicellulose et lignine avec celui de biomasses brutes (chêne japonais et écorce de pin rouge japonais) durant la gazéification à l'air-vapeur d'eau dans un réacteur à lit fixe (downdraft) à 1173K. Ils ont trouvé que la gazéification de la cellulose génère la plus grande quantité de CO, tandis que la gazéification de l'hémicellulose et la lignine mène à la production de CO₂ et H₂. En revanche, ils ont rapporté que la gazéification de la biomasse brute dont la cellulose est le composé structurel dominant présente un comportement similaire à celui de la cellulose ; et la biomasse qui est constituée d'une grande quantité de lignine fournit une production semblable à celle de la lignine pure. Ces résultats ont été corroborés par T. Tian et al. [85], qui ont étudié la gazéification à la vapeur d'eau des biomasses réelles et des trois composants selon leur fraction dans la biomasse. Ils ont conclu qu'il existe une forte corrélation entre la composition de gaz produits et les fractions de cellulose, hémicellulose et lignine. La biomasse de feuille de peuplier avec le plus grand coefficient de lignine a montré des caractéristiques de gazéification similaires à celles de la lignine. En revanche, la biomasse d'épluchure d'orange a présenté une composition de gaz similaire à celle obtenus par la gazéification de l'hémicellulose. Les données obtenues sur la gazéification du chou chinois avec un coefficient moyen sont similaires à celles de l'hémicellulose à une température inférieure à 1020 °C, mais proche de celle de la lignine à une température supérieure à 1020°C.

CHAPITRE I : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LA VALORISATION THERMOCHIMIQUE DE LA BIOMASSE LIGNOCELLULOSIQUE

La combinaison d'une thermobalance avec un spectromètre de masse (ATG-SM) a été utilisée par D. Lopez-Gonzalez et al [86] pour étudier la pyrolyse et la gazéification à la vapeur d'eau des biomasses suivantes : le bois de sapin, l'écorce de pin, le bois d'eucalyptus et leurs biopolymères. L'analyse des gaz produits et la cinétique ont également été examinées. Ils ont montré qu'il existe une bonne corrélation entre la réactivité du charbon et la matière inorganique. À cet égard, ils ont proposé un modèle semi-empirique visant à modéliser et à estimer avec précision le taux de gazéification et l'effet catalytique des cendres. Outre les principaux produits gazeux (H_2 , CO et CO_2), du CH_4 a également été détecté, ce qui confirme l'existence de réactions de méthanisation.

La gazéification catalytique de cellulose, hémicellulose et lignine a été aussi examinée par [87], qui se sont intéressés à l'ajout de divers catalyseurs à base de nickel dans un lit fixe avec un système de réaction en deux étapes, pour étudier leur comportement, y compris la production d'hydrogène. Les catalyseurs utilisés sont à base de Ni-Zn-Al et Ni-Ca-Al. Ils ont affirmé que la lignine génère la plus grande quantité de résidu solide (52 % en poids). L'influence des catalyseurs a été clairement observée dans les rendements en gaz de synthèse et en particulier dans le rendement en hydrogène produit par la gazéification de la cellulose. Parmi les catalyseurs étudiés, celui à base de Ni-Ca-Al s'est avéré être le plus efficace pour la production d'hydrogène à partir de la pyrolyse et la gazéification de la cellulose.

1.6 La combustion

1.6.1 Définition et principe

La combustion est la technologie de conversion la plus ancienne et sans doute la plus employée, la plus simple et la plus directe. Actuellement, elle est la plus disponible pour la bioénergie afin de remplacer les combustibles fossiles [88]. C'est une réaction exothermique d'oxydation d'un matériau carboné en présence d'air ou de dioxygène pur. Son objectif est la production de chaleur et/ou d'électricité. La plupart des biocombustibles ont une teneur assez faible en azote et en soufre, ce qui cause relativement peu d'émissions de SO_x et de NO_x [89], [90].

La combustion de la biomasse s'effectue en trois étapes (figure (1.13)). Dans un premier temps, la biomasse relargue de l'eau au cours du séchage ; puis, sous l'action de la chaleur, elle se dégrade pour former des vapeurs et du charbon. Enfin, les vapeurs et les charbons

CHAPITRE I : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LA VALORISATION THERMOCHIMIQUE DE LA BIOMASSE LIGNOCELLULOSIQUE

formés s'oxydent respectivement en phase gazeuse (oxydation homogène) et en phase solide (oxydation hétérogène) [91], [92].

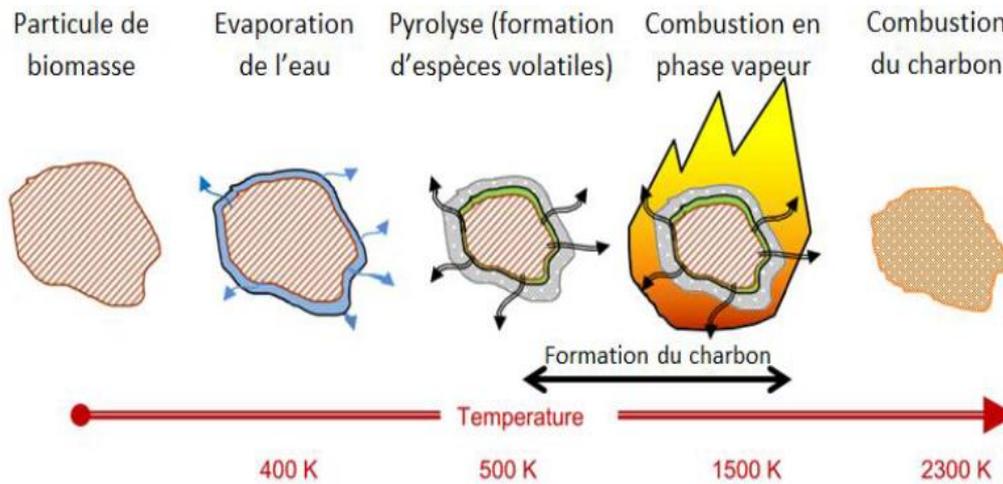


Figure 1.13 : Combustion d'une particule de bois, Piriou [93].

La quantité de chaleur produite varie en fonction de l'espèce, du climat et d'autres facteurs. Son rendement est bon dans la mesure où le combustible est riche en glucides structurés (cellulose et lignine), et surtout suffisamment sec. Une bonne combustion de la biomasse doit se traduire de la façon suivante [94] :

- Une combustion complète du carbone ; ceci nécessite une chambre de combustion permettant un mélange homogène entre comburant et produits de dévolatilisation de la biomasse, un excès d'air optimal et un système approprié de contrôle de la combustion,
- Un dispositif permettant la séparation des cendres et des gaz,
- Une bonne récupération d'énergie,
- La réduction des NOx par une technique primaire (étagement du comburant et/ou du combustible) ou secondaire.

Les principaux inconvénients de la combustion de la biomasse sont l'émission de polluants atmosphériques (poussière, métaux lourds...) et les propriétés de la biomasse qui doivent répondre aux normes exigées pour l'utilisation comme biocombustibles solides. Le tableau (1.2) liste les exigences de la norme française NF Biocombustibles Solides.

CHAPITRE I : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LA VALORISATION THERMOCHIMIQUE DE LA BIOMASSE LIGNOCELLULOSIQUE

Tableau 1.2 : Norme française NF des Biocombustibles solides.

		Granulés de bois			Granulés agricoles	
		Qualité haute performances	Qualité standard	Qualité industrielle	Qualité haute performance	Qualité industrielle
Taux d'humidité(%)		≤10	≤10	≤15	≤15	≤15
Taux de cendres(%)		≤0.7	≤1.5	≤3	≤5	≤7
Pouvoir calorifique (MJ.Kg ⁻¹)		≤16.5	≤16.5	≤15.4	≤15.8	≤14.9
Impuretés						
N(%)		≤0.3	≤0.3	≤0.5	≤1.5	≤2
S(%)		≤0.05	≤0.08	≤0.08	≤0.2	≤0.2
Cl(%)		≤0.03	≤0.05	≤0.05	≤0.2	≤0.3
Composés inorganiques (mg.kg ⁻¹)	As	≤1	≤1	≤1	≤1	≤1
	Cd	≤0.5	≤0.5	≤0.5	≤0.5	≤0.5
	Cr	≤10	≤10	≤10	≤10	≤10
	Cu	≤10	≤10	≤10	≤40	≤40
	Pb	≤10	≤10	≤10	≤10	≤10
	Ni	≤10	≤10	≤10	≤15	≤15
	Zn	≤100	≤100	≤100	≤60	≤60

1.7 Amélioration de la qualité des biohuiles de pyrolyse de la biomasse

1.7.1 Biohuile de pyrolyse

Le liquide issue de la pyrolyse de la biomasse, appelé biohuile, se présente typiquement sous la forme d'un fluide marron foncé avec une odeur très caractéristique (fumée âcre). C'est une mixture complexe de plusieurs centaines d'hydrocarbures oxygénés en diverses proportions avec une certaine quantité d'eau provenant de l'humidité de la biomasse et des produits de la réaction. Des traces de charbon et de métaux alcalins peuvent aussi être présentes [41]. Le tableau (1.3) donne un exemple de composition de la biohuile rencontrée dans la littérature [95].

Tableau 1.3 : Composition de la biohuile selon la littérature [95].

Famille	Composé majoritaire	Formule chimique
Furanes	2, 3,5-triméthyl- Furan,	C ₇ H ₁₀ O
Acides carboxyliques	Acide acétique	C ₂ H ₄ O ₂
Esters	2-Propanol, 1,1-dimethoxy-, acetate	C ₇ H ₁₄ O
Cétones	Lévoglucosénone	C ₆ H ₆ O ₃
Aldéhydes	Furfural	C ₅ H ₄ O ₂
Phénols	2, 4,5-triméthyl- phénol,	C ₉ H ₁₂ O
Alcènes	1-(1-methylethyl)-Cyclopentene	C ₈ H ₁₄
Alcools	2-Furanmethanol	C ₅ H ₆ O ₂
Alcanes	4-ethyl-5-méthyl-Nonane	C ₁₂ H ₂₆
Gaïacol	4-Éthylguaiacol	C ₉ H ₁₂ O ₂
Amides	2, 2, 3,3-tetraméthyl-Butyramide	C ₈ H ₁₇ N _o
Sucres	Lévoglucosane	C ₆ H ₁₀ O ₅

La biohuile est formée par une condensation rapide des vapeurs de pyrolyse et des aérosols pour éviter les réactions secondaires ; par conséquent, le produit n'est pas stable comme

*CHAPITRE I : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LA VALORISATION
THERMOCHIMIQUE DE LA BIOMASSE LIGNOCELLULOSIQUE*

beaucoup de liquides combustibles. Ses propriétés physiques et chimiques ont tendance à changer au cours du temps, plus particulièrement s'il est stocké à température ambiante et exposé à la lumière. Les biohuiles et peuvent être considérées comme une microémulsion dans laquelle la phase continue est une solution aqueuse des produits issus de la fragmentation de la cellulose et l'hemicellulose, qui stabilisent la phase discontinue composée de macromolécules pyrolytiques de la lignine [41], [47]. Le vieillissement ou l'instabilité est le résultat de dégradation de cette émulsion, ce qui est en quelque sorte analogue aux asphaltènes qui se trouvent dans le pétrole [96]. Le tableau (1.4) donne les caractéristiques des biohuiles.

Tableau 1.4 : Propriétés physiques et caractéristiques de la biohuile de pyrolyse [47].

Caractéristique	Causes	Effets
Acidité ou PH inférieur	Acides organiques issus de la dégradation des biopolymère	Corrosion des cuves et des tuyauteries
Vieillessement	Poursuite des réactions secondaires y compris la polymérisation	Augmentation lente de la viscosité à partir de réactions secondaires
Viscosité élevée	Composition chimique de la bio-huile.	une chute de pression élevée augmentant le coût de l'équipement Coût de pompage élevé Mauvaise atomisation
Teneur élevée en oxygène	Composition de biomasse	Mauvaise stabilité Non miscibilité avec les hydrocarbures
Charbon	Séparation incomplète du charbon dans le procédé	Vieillessement de biohuile Sédimentation Blocage du filtre Blocage du catalyseur Blocage de l'injecteur du moteur Empoisonnement aux métaux alcalins

*CHAPITRE I : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LA VALORISATION
THERMOCHIMIQUE DE LA BIOMASSE LIGNOCELLULOSIQUE*

Faible rapport H/ C	La biomasse a un faible rapport H/ C	La valorisation aux hydrocarbures est plus difficile
Incompatibilité des matériaux	Phénols et aromatiques	Destruction des joints
La miscibilité avec les hydrocarbures est très faible	Nature hautement oxygénée de la bio-huile	Ne se mélange pas avec des hydrocarbures L'intégration dans une raffinerie est plus difficile
Séparation de phase ou inhomogénéité	Eau d'alimentation élevée Haute teneur en cendres dans l'alimentation Mauvaise séparation des caractères	Séparation de phases Séparation de phase partielle, Superposition Mauvais mélange Incohérence dans la manipulation, le stockage et le traitement
Odeur très caractéristique (fumée âcre)	Aldéhydes et autres matières organiques volatiles	Bien que non toxique, l'odeur est souvent répréhensible

Des travaux de Czernik et Bridgwater [97] ont été réalisés en utilisant les biohuiles dans les moteurs diesel, les turbines et comme sources de produits chimiques. Samolada et al.[98] ont réussi à produire du bio-carburant à partir des biohuiles hydrotraitées puis acheminées vers un réacteur FCC. Les études de "Co-traitement de bio-liquides valorisés dans des unités de raffinage standard-BIOCOUP" montrent que les biohuiles d'origine lignocellulosique, légèrement améliorées, peuvent être co-alimentées dans les procédés standards (FCC et hydro-procédés) pour produire des bio-hydrocarbures [99].

D'après Jahiril et al., [6] de nombreux facteurs inconnus affectent les propriétés thermo-physiques des biohuiles qui présentent des limitations concernant leur qualité de carburant : séparation de phases ; instabilité ; viscosité, problèmes d'encrassement durant

CHAPITRE I : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LA VALORISATION THERMOCHIMIQUE DE LA BIOMASSE LIGNOCELLULOSIQUE

le traitement thermique etc.

Cependant, les biohuiles ne peuvent pas être directement utilisées de manière profitable en tant que biocarburants à cause de leurs propriétés physico-chimiques qui diffèrent des carburants fossiles. La complexité de leur composition et leur sensibilité aux conditions opératoires amplifient la difficulté de leur intégration dans les procédés existants ainsi que le design d'un procédé destiné aux bio-huiles [100].

Afin de répondre aux futurs enjeux énergétiques, le post-traitement des biohuiles est donc une étape indispensable pour augmenter leur stabilité et leur pouvoir calorifique, il s'agit de réduire leur teneur en eau et en oxygène.

1.7.2 Procédés d'amélioration de la qualité des biohuiles

La bio-huile peut être améliorée de différentes manières : physiquement, chimiquement et catalytiquement [47]. Le tableau (1.5) récapitule non exhaustivement les principales méthodes de traitement des biohuiles avec leurs objectifs, leurs avantages et leurs inconvénients.

Tableau1.5 : Quelques techniques d'amélioration des biohuiles de pyrolyse.

Technique	Objectifs	Avantages	Inconvénients/ Limitations	Références
Filtration à la vapeur chaude	-Diminuer la teneur en cendre	-Meilleure qualité avec moins de char -Augmentation de vitesse de combustion - Réduction du délai d'inflammation	-Haute pression -Consommation d'énergie	[47]
Émulsion avec le diesel et avec des agents tensioactifs	-Améliorer la miscibilité des biohuiles avec le diesel -Utiliser les biohuiles dans les moteurs.	-Substitution partielle et progressive des diesels d'origine fossile	-Corrosion des moteurs - Coût et une consommation d'énergie élevés	[47], [101], [102]
Addition de solvant	-Réduire l'effet de vieillissement	-Meilleur entreposage -Meilleure stabilité	-Volatilité des solvants -Coûts additionnels	[47], [103]
Reformage à la vapeur	-Production d'hydrogène à partir de reformage de biohuile	-Pyrolyse et upgrade en série des biohuiles	-Températures d'opération très élevées	[104]
Hydro-pyrolyse : Pyrolyse sous pression d'hydrogène	-Saturation des chaines	-Meilleure qualité des huiles -Ratio H : C plus élevée -Désoxygénation parallèle	-Taux de chauffage de la réaction élevé -Définition du ratio de catalyseur par rapport à l'alimentation complexe -Catalyseur sophistiqué pour supporter les pressions de l'hydrogène	[105], [106]
Hydrotraitement Catalytique	-Désoxygénation Hydrotraitement	-Production d'hydrocarbures saturés plus légers	-Consommation d'hydrogène élevée	[107], [108]

CHAPITRE I : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LA VALORISATION THERMOCHIMIQUE DE LA BIOMASSE LIGNOCELLULOSIQUE

	<ul style="list-style-type: none"> -Saturation des composés -Craquage des chaines longues 		<ul style="list-style-type: none"> - Pression d'opération élevée -Coût de catalyseurs -Désactivation des catalyseurs 	
Craquage catalytique	<ul style="list-style-type: none"> -Craquage des chaines longues et d'éléments polycycliques -Désoxygénation - déshydratation – décarboxylation décarbonylation 	<ul style="list-style-type: none"> -Production d'hydrocarbures légers -Aucun besoin d'hydrogène -Opération à pression atmosphérique 	<ul style="list-style-type: none"> -Désactivation du catalyseur -Tendance à former des hydrocarbures toxiques -Coûts élevés du procédé 	[109]

**CHAPITRE I : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LA VALORISATION
THERMOCHIMIQUE DE LA BIOMASSE LIGNOCELLULOSIQUE**

Plusieurs chercheurs axent leurs projets sur la désoxygénation catalytique considérant cette technique comme le procédé le plus efficace pour transformer la bio-huile brute en carburants de haute qualité.

Le but de l'emploi de catalyseurs dans les procédés thermo-chimiques est d'abaisser la température de réaction et/ou d'améliorer la sélectivité des produits désirés. En général, l'ajout de catalyseurs a tendance à favoriser les réactions telles que la déshydratation, le craquage, la décarbonylation, la décarboxylation et, en cas de présence d'hydrogène, l'hydrocraquage, l'hydrodésoxygénation et d'hydrogénation [110] comme il est illustré à la figure (1.14).

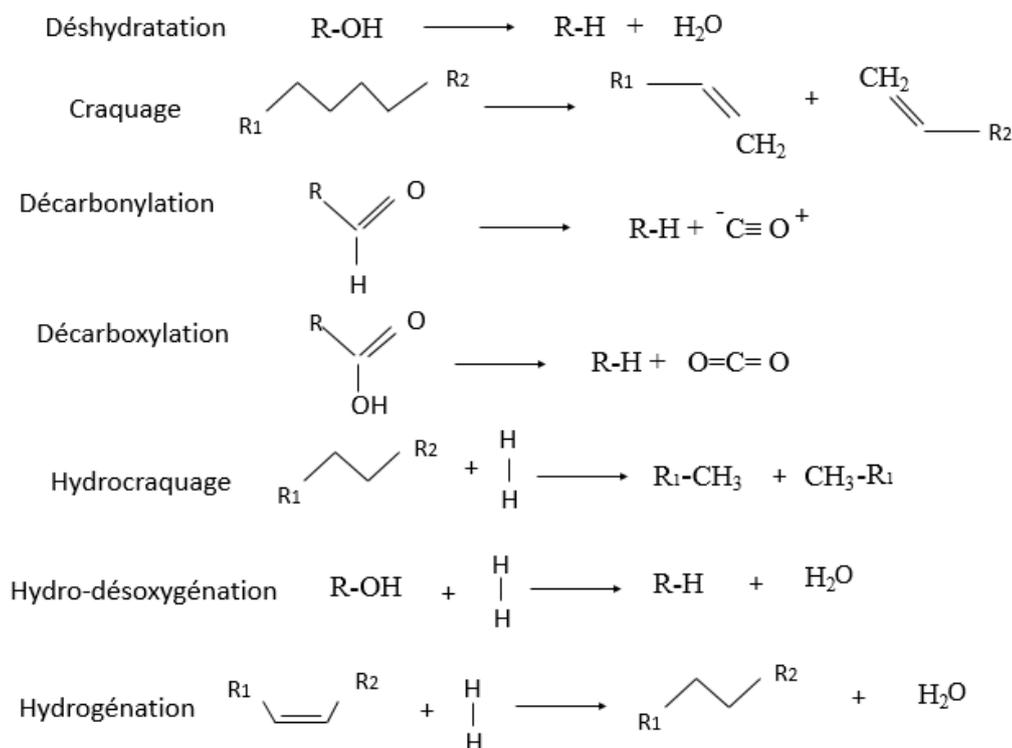


Figure 1.14 : Réactions représentatives de la valorisation catalytique de la biohuile, Mortensen [111].

1.7.3 La désoxygénation catalytique

La désoxygénation catalytique de la bio-huile est une méthode prometteuse pour améliorer sa qualité en éliminant l'oxygène des composés organiques présents dans sa composition. Ce procédé peut être économiquement viable vu les conditions opératoires considérées de température et de pression [112]. Deux voies principales de désoxygénation catalytique ont

CHAPITRE I : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LA VALORISATION THERMOCHIMIQUE DE LA BIOMASSE LIGNOCELLULOSIQUE

été largement étudiées : l'hydro-désoxygénation catalytique (HDO) et le craquage catalytique sous pression atmosphérique [113].

a- L'hydro-désoxygénation catalytique (HDO)

Cette méthode consiste à convertir l'huile de pyrolyse en hydrocarbures avec des catalyseurs sous des pressions élevées d'hydrogène (30 - 140 bars) et à des températures supérieures à 300°C [114], [115]. Au cours de l'hydro-désoxygénation, le dihydrogène réagit avec les fonctions oxygénées des espèces organiques pour former de l'eau ce qui permet de réduire la teneur en oxygène de la fraction organique de l'huile hydro-traitée. Ce procédé est directement inspiré de l'hydro désulfurisation (HDS) qui est mis en œuvre dans les raffineries pour réduire la teneur en soufre du pétrole. C'est pourquoi l'HDO bénéficie d'un retour d'expérience important [116]. Les catalyseurs les plus courants pour l'HDO contiennent les phases actives Co-Mo-S, NiMoS ou NiW supportées sur alumine ou sur charbon actif [117], [118].

b- Le craquage catalytique

Cette méthode permet de désoxygéner les biohuiles en les convertissant sur un lit de catalyseurs acides solides sous pression atmosphérique et sans introduction d'hydrogène, ce qui rend le procédé intéressant et plus économique que l'HDO [114], [119]–[121].

Le craquage catalytique transforme la biohuile en produits liquides, alcanes et oléfines de C₁ -C₅ avec élimination de l'oxygène sous forme de monoxyde de carbone par décarbonylation, de dioxyde de carbone par décarboxylation et d'eau par déshydratation [111], [114]. Les catalyseurs HZSM-5, H-Y, H-mordénite, silicalite et silice-alumine, H-Beta et USY ont été largement étudiés dans ce domaine.

Le lit fixe, lit mobile (recyclage) et lit fluidisé (CCF - Craquage Catalytique Fluide) sont les principaux types de réacteur de craquage catalytique qui ont été couramment utilisés dans l'industrie pétrolière moderne. Relativement, le CCF a les avantages d'un dispositif simple avec une production continue des produits stables [113].

1.7.4 Catalyseurs de la désoxygénation catalytique

- Catalyseurs à base de zéolite

Les zéolithes ont suscité un grand intérêt, notamment parce qu'elles sont très utilisées dans le domaine de la pétrochimie [122]. Lors de l'analyse bibliographique des catalyseurs utilisés pour la conversion des vapeurs de pyrolyse, les catalyseurs à base de zéolite sont ressorties comme étant les catalyseurs les plus efficaces pour l'amélioration de la qualité des biohuiles. Plus particulièrement, HZSM-5 s'est avéré très sélectif en hydrocarbures aromatiques [123], [124].

Les zéolithes présentent l'avantage de posséder une porosité bien définie, une surface active importante et d'être facilement régénérées par combustion. De plus, il est possible de les doper avec des métaux de transitions, des métaux nobles, des alcalino-terreux et des alcalins, notamment par échange ionique. Enfin la surface des zéolithes joue un rôle catalytique important puisqu'elle peut contenir de nombreux sites actifs acides. Ces sites sont dus aux lacunes électroniques (acides de Lewis) créées dans la structure par les atomes d'aluminium trivalents et aux protons disponibles également dans la structure (sites de Brønsted).

Veses et al. [125] ont utilisé des zéolithes ZSM-5 avec différents métaux (Mg, Ni, Cu, Ga ou Sn). Leurs résultats révèlent une amélioration significative des propriétés de liquide, 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.

French et Czernik [122] ont également étudié des zéolithes modifiées avec différents métaux possédants une faible acidité. Ils ont constaté que les zéolithes modifiées semblent être des catalyseurs prometteurs, car ils ont permis une amélioration de la production significative de phénols tout en formant un faible taux de «coke».

Parmi les différents métaux utilisés, le fer se révèle actif, très abondant, faiblement toxique et peu coûteux [126].

Mullen et Boateng [127] ont utilisé des zéolithes HZSM-5 modifiés par Fe pour la pyrolyse catalytique de biomasse «panie raide» et les biopolymères de la biomasse lignocellulosique. Leurs résultats indiquent que la production de composés aromatiques est

CHAPITRE I : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LA VALORISATION THERMOCHIMIQUE DE LA BIOMASSE LIGNOCELLULOSIQUE

optimale avec l'incorporation d'une charge de fer de 1.4% (% massique). En particulier, pour la biomasse étudiée, Fe-HZSM-5 chargé en fer à 1,4% ; produit un rendement en composés aromatiques similaire à celui du HZSM-5 standard, tandis que les charges plus élevées en Fe diminuent le rendement.

Sun et al. [128] ont comparé la pyrolyse rapide catalytique de la biomasse sur les catalyseurs ZSM-5 et Fe/ZSM-5. Ils ont constaté que le catalyseur Fe/ZSM-5 présente une meilleure activité dans la conversion des composés oxygénés et la formation d'hydrocarbures aromatiques monocycliques (MAH) par rapport au catalyseur ZSM-5.

Ces observations ont donc permis d'orienter nos recherches vers l'utilisation de ces catalyseurs.

- Désactivation du catalyseur

Les majeurs problèmes de la transformation de la bio-huile par craquage catalytique sont les faibles rendements en produit ciblés et la désactivation du catalyseur [113]. La formation d'un dépôt de coke sur la surface du catalyseur conduit 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.

Gueudré et al. [129] et des chercheurs précédents ont abouti à la production des produits liquides à forte aromaticité, et une formation des dépôts de coke plus importants avec une méthode de co-raffinage. Ils ont donc étudié plus en détail l'effet du co-traitement sur le rendement et la qualité du produit. Certains chercheurs (Huang et al. 2012) ont estimé que le principal défi est l'optimisation des catalyseurs et des conditions de fonctionnement pour obtenir davantage de produits cibles et réduire au minimum la formation de coke sur le catalyseur.

Dans le monde entier, des efforts de recherche considérables sont déployés pour trouver les conditions de fonctionnement optimales, le réactif optimal et un meilleur catalyseur pour le processus de FCC ; à la fois économique et pratique [130]–[132].

1.7.5. Conversion catalytique des molécules modèles

Pour simplifier l'étude et établir un mécanisme réactionnel de la désoxygénation des bio-huiles ainsi que la cinétique de la réaction, des études ont été réalisées sur des molécules modèles représentant chacune une famille chimique présente dans les bio-huiles.

Le tableau (1.4) résume quelques recherches importantes sur la désoxygénation de quelques molécules modèles sur le catalyseur HZSM-5.

Tableau 1.6 : Désoxygénation de quelques molécules modèles.

Famille	Molécule	Condition de réaction			Résultats	Références
		Catalyseur	Réacteur	Température (°C)		
Alcools Phénols	1-propanol 2-propanol 1-butanol 2-butanol Phénol 2-methoxyphenol	HZSM-5	Lit fixe	200-450	-La conversion catalytique des alcools C ₃ -C ₄ conduit à l'obtention d'un rendement élevé en oléfines légères (avec un rendement plus élevé en butènes) ou une essence à indice d'octane élevé avec une faible activation du catalyseur - Le phénol a une faible réactivité sur la zéolite HZSM-5 et ne produit que de petites quantités de propylène et de butènes. - La transformation catalytique du 2-méthoxyphénol a une faible réactivité aux hydrocarbures et génère une forte quantité de coke causant un blocage du lit catalytique.	[133]
Aldéhydes Cétones Acides	Acétaldéhyde Acétone Butanone Acide acétique	HZSM-5	Lit fixe	200-450	-Les aldéhydes montrent une très faible réactivité. -Les cétones ont une grande réactivité grâce à leur petit poids moléculaire, leurs transformations forment une forte proportion en aromatiques. Ils ne	[134]

CHAPITRE I : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LA VALORISATION THERMOCHIMIQUE DE LA BIOMASSE LIGNOCELLULOSIQUE

					<p>participent que faiblement dans la formation du coke (2,24 %)</p> <p>-L'acide acétique se transforme en acétone comme produit primaire.</p> <p>-La réaction dominante est la décarboxylation puis la déshydratation.</p> <p>-Désactivation forte du catalyseur</p>	
<p>Acides</p> <p>Esters</p> <p>Phénols</p> <p>Alcanes et cyclo-alcanes</p> <p>Cétones</p> <p>Aldéhydes</p>	<p>Acide acétique</p> <p>Acétate d'éthyle</p> <p>Guaiacol</p> <p>Cyclohexane</p> <p>Acétol</p> <p>Furfural</p> <p>n-heptane</p>	HZSM-5	Lit fluidisé	500	<p>-Les principaux produits issus de la conversion de molécules modèles sont : alcanes C₁-C₅, hydrocarbures aromatiques C₆-C₈, oléfines C₂-C₄, CO et H₂O.</p> <p>-La sélectivité des oléfines a la tendance suivante : n-heptane > cyclohexane > acide acétique > acétate d'éthyle > guaiacol > acétol.</p> <p>- La désactivation des catalyseurs suit la tendance suivante : furfural > acétol > guaiacol > acide acétique > acétate d'éthyle > cyclohexane > n heptane.</p>	[113]
Alcools éthers	Pour chaque famille, plusieurs molécules	HZSM-5	Lit fixe	946,15	-Les composés organiques oxygénés avec un rapport C/H =0.62 peuvent être convertis avec succès sur	

CHAPITRE I : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LA VALORISATION THERMOCHIMIQUE DE LA BIOMASSE LIGNOCELLULOSIQUE

cétones, aldéhydes acides carboxyliques, esters composés cycliques leur mélange	ont été testées				H-ZSM-5 en hydrocarbures aromatique, comme les oléfines et les paraffines. -Avec des rapports C/H supérieurs à 0.62, la formation de coke devient un problème et conduit à la réduction de la durée de vie du catalyseur.	[135]
--	-----------------	--	--	--	--	-------

1.8 Conclusion

Dans ce premier chapitre, notre étude s'est portée sur la valorisation thermochimique de la biomasse en utilisant différentes techniques (pyrolyse, gazéification et combustion) ; l'utilisation de la biomasse pour la production d'énergie est reconnue dans le domaine des 'énergies renouvelables', et est considérée comme un moyen efficace pour lutter contre le réchauffement climatique, en remplaçant l'utilisation des combustibles fossiles.

Cette revue de littérature a permis faire le point sur les procédés thermochimiques de conversion de la biomasse. Un état de l'art a été consacré, d'une part aux différents procédés de pyrolyse et de gazéification avec leurs technologies, et d'autre part aux approches des mécanismes réactionnels régissant ces procédés. Le procédé de combustion de la biomasse est également abordé.

La pyrolyse rapide, vise à maximiser les rendements en biohuile. Ce produit est instable thermiquement et présente un taux d'oxygène élevé et un PCS faible. L'analyse des travaux existants montre que la désoxygénation catalytique est très efficace pour l'amélioration de la qualité de la biohuile, balisant ainsi la voie que nous envisageons d'emprunter dans la présente étude.

La valorisation thermochimique de la biomasse présente donc la meilleure efficacité sur le plan environnemental pour la production d'énergie et l'élimination de déchets. Elle nécessite toutefois une compréhension complète des phénomènes mis en jeu, ce qui constitue le principal objectif des travaux présentés dans ce manuscrit.

CHAPITRE II

MATÉRIELS ET METHODES

2.1 Introduction

Ce chapitre est dédié à la description des dispositifs et protocoles expérimentaux, la présentation des équipements utilisés pour analyser les produits obtenus, ainsi que les méthodes de modélisation de la cinétique des réactions de pyrolyse et combustion. Dans un premier temps, nous présentons les différents matériaux concernés par cette étude, puis nous décrivons les protocoles expérimentaux mis en œuvre pour étudier la cinétique de pyrolyse et de combustion des matériaux en utilisant l'analyse thermogravimétrique (ATG). Ensuite, nous présentons le dispositif expérimental (réacteur semi-continu) utilisé pour la pyrolyse et la gazéification. La troisième partie concerne la présentation du dispositif expérimental utilisé pour convertir les molécules modèles des biohuiles de pyrolyse sur un lit de catalyseur. Nous présentons également l'ensemble des techniques qui ont permis de caractériser le catalyseur et d'analyser les différents produits obtenus par la pyrolyse, la gazéification et la conversion des molécules modèles. Enfin, nous exposons les modèles cinétiques utilisés pour étudier la cinétique des réactions de pyrolyse et combustion.

2.2 Matériels

2.2.1 Biomasses

Cinq différentes biomasses ont été utilisées dans ce travail, à savoir :

- Ciste de Montpellier (CM) : Cet arbuste sauvage se trouve souvent dans les forêts méditerranéennes et surtout au Sud de l'Europe et en Afrique du nord. Il peut être une source potentielle d'énergie dans les régions montagneuses et isolées.

- Noyaux d'olive et de dattes (OK et DK, respectivement) : l'olive est un produit typiquement méditerranéen qui pousse surtout en Espagne, en Italie, en Grèce, et au nord de l'Afrique. Ce résidu peut être utilisé pour répondre aux besoins énergétiques locaux après le pressage des olives. Le DK qui se trouve en abondance en Afrique de du nord peut

aussi être valorisé localement pour produire de l'énergie pour l'irrigation comme il peut être utilisé pour la production de confiture de dattes dans les oasis des zones désertiques.

- Les coques de pin d'Alep (APH) : le pin d'Alep, également appelée *Pinus Halepensis*, est l'une des biomasses les plus ligneuses disponibles dans les zones montagneuses des régions méditerranéennes.

- La paille de blé (WS) est un résidu agricole très abondant dans le monde. Le blé fait partie de trois grandes céréales avec le maïs et le riz.

Ces cinq biomasses n'interfèrent pas à la production alimentaire.

Les différentes biomasses sont broyées puis tamisées par un broyeur POLYMIX à une taille inférieure à 200 μm pour éviter la limitation du transfert de chaleur et de masse selon la recommandation de Van de Velden et al.[136]. Avant chaque expérience, un séchage est réalisé dans une étuve à 120 °C pendant 12 h pour éliminer l'humidité. L'échantillon séché est ensuite stocké dans un flacon hermétique.

2.2.2 Les biopolymères

Les biopolymères sont utilisés sous leur forme pure : la cellulose microcristalline, a été obtenue de chez Merck (Réf. 1.02330.0500-500G), de densité de 1.5 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ à 20 °C, l'hémicellulose a été achetée chez Tokyo Chemical Company Co. Ltd. (Ref : X0078-100G) et la lignine a été utilisée sous sa forme alcaline avec une faible teneur en soufre, elle a été obtenue chez Sigma-Aldrich (Réf : 471003-100G).

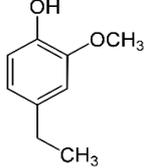
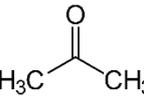
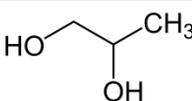
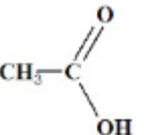
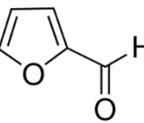
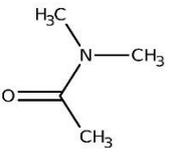
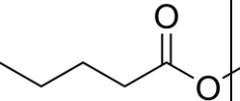
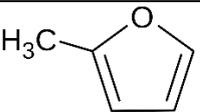
2.2.3 Les biocharbons

Les charbons issus de la biomasse brute (Ciste de Montpellier) et des biopolymères, sont préparés par pyrolyse en utilisant un réacteur tubulaire horizontal (réacteur semi-continu). La pyrolyse est réalisée à 850 °C pendant 2 heures sous un flux d'azote pur de 500 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ afin d'assurer une élimination totale de la matière volatile. Les échantillons sont ensuite refroidis sous azote à la température ambiante. Les expériences sont menées à la pression atmosphérique.

2.2.4 Molécules modèles

L'ensemble des molécules modèles commerciales utilisées sont regroupées dans le tableau (2.1). Chaque composé représente une famille chimique présente dans la bio-huile. Toutes les molécules sont à l'état liquide à température ambiante.

Tableau 2.1 : Les molécules modèles utilisées dans ce travail.

Famille	Nom	Formule	Structure	Fournisseur	Pureté minimum (%)
Gaïacol	4-Éthylguaïacol	$C_9H_{12}O_2$		Sigma-Aldrich	98
Cétone	Acétone	C_3H_6O		VWF Chemical	100
Alcool	Propane-1,2-diol	C_3H_8O		Sigma-Aldrich	99
Acide carboxylique	Acide acétique	$C_2H_4O_2$		Fisher Chemical	99.7
Aldéhyde	Furfural	$C_5H_4O_2$		Sigma-Aldrich	99
Amide	Acétamide, N, N – diméthyl	C_4H_9NO		Sigma-Aldrich	99
Ester	Éthylpentanoate	$C_7H_{14}O_2$		Sigma-Aldrich	99
Furane	2-Méthylfurane	C_5H_6O		Sigma-Aldrich	99

2.2.5 Biohuile

La composition chimique des huiles pyrolytiques et leurs propriétés physico-chimiques sont étroitement liées aux conditions opératoires et à la nature de la biomasse utilisée.

Un rapide aperçu est donné dans le tableau comparatif suivant (Tableau (2.2)) sur des biohuiles obtenues à différentes conditions opératoires.

Tableau 2.2 : Propriétés des différentes biohuiles.

	Réacteur semi-continue	Réacteur à chute
Biomasse	Anas de lin [137]	Bois de hêtre (une biohuile produite au sein de laboratoire LSPC)
Température de réaction (°C)	500	500
Temps de séjour (min)	11	9.27
Rendement massique huile(%)	56	58
Pourcentage d'oxygène (mol. %)	33	40

La biohuile produite à partir de bois de hêtre dans un réacteur à chute est choisie comme la charge réelle à étudier à la raison de sa disponibilité en grande quantité. Cette biohuile est obtenue au sein du LSPC dans le cadre de la thèse de Jie Xu. La composition de la biohuile à étudier est présentée dans la figure (2.1).

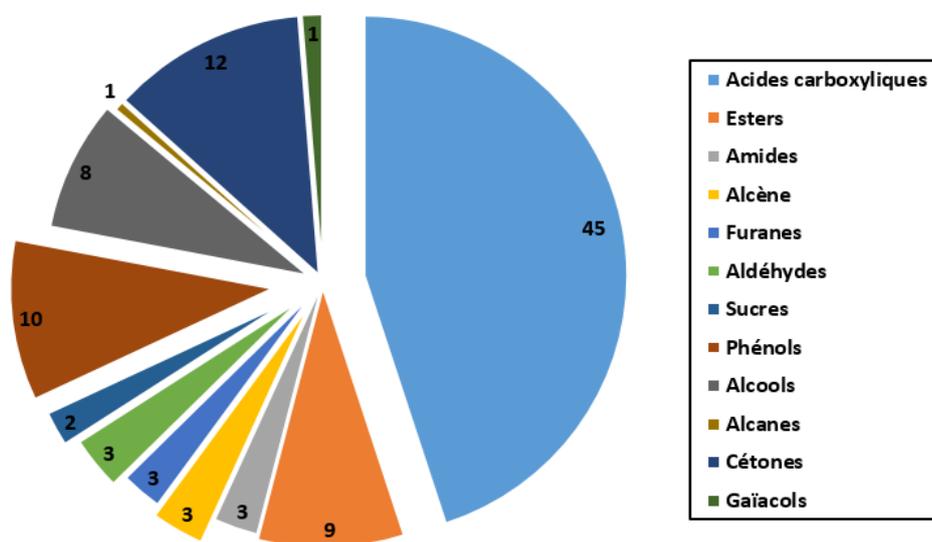


Figure 2.1 : Composition de la biohuile étudiée.

2.2.6 Catalyseur

La conversion des molécules modèles et des biohuiles est réalisée sur le catalyseur Fe-HZSM-5. Ce dernier est synthétisé à partir de la zéolite HZSM-5 fournie par ACS

Material sous forme de pellets ($\varnothing = 3$ mm, $L = 30$ mm). Le rapport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ dans la zéolite HZSM-5 est de 38.

Le nitrate de fer ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), fourni par PanReac AppliChem, est utilisé pour synthétiser le catalyseur Fe-HZSM-5. Pour chaque 10 g de HZSM-5, 4.04 g de nitrate de fer sont dissous dans 100 mL d'eau désionisée [138] pour avoir une teneur en fer de 1.4% en poids [127].

Les 10 g de HZSM-5 sont ensuite imprégnés à sec par la solution ferrique sous agitation manuelle à la température 80 °C pendant 10 minutes. Après un séchage pendant une nuit dans une étuve à 105 °C, le catalyseur obtenu est calciné dans un four tubulaire à la température 550 °C pendant 4h. Ce catalyseur est considéré comme un catalyseur bifonctionnel et sa porosité apparente est de 0.61. La figure (2.2) montre l'aspect du catalyseur Fe-HZSM-5.



Fe-HZSM-5 séché



Fe-HSZM-5 calciné

Figure 2.2 : Le catalyseur Fe-HZSM-5 avant et après calcination.

2.3 Dispositif expérimental

2.3.1 Analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est utilisée pour une grande variété d'études, y compris la dégradation thermique de différents matériaux complexes [139], [140]. L'analyseur thermogravimétrique SDT Q6000-TA (figure (2.3)) d'une précision de 0.1 μg a été utilisé pour réaliser la pyrolyse et la combustion de nos échantillons. Il se compose d'une enceinte étanche permettant de contrôler l'atmosphère, d'un four assurant le chauffage de l'échantillon, d'une balance double et symétrique (annulant l'effet de la poussée d'Archimède) installée dans une chambre séparée, ce qui évite les dérives, et donc

les soustractions de la ligne de base gravimétrique, d'un thermocouple pour mesurer la température ($T_{\max}=1500\text{ °C}$) et de deux bras robustes en alumine, portant les creusets échantillon et référence. L'appareil dispose d'un système de refroidissement à circulation d'air. L'échantillon est placé dans un creuset (en platine ou en alumine) puis chauffé selon la programmation de température choisie.

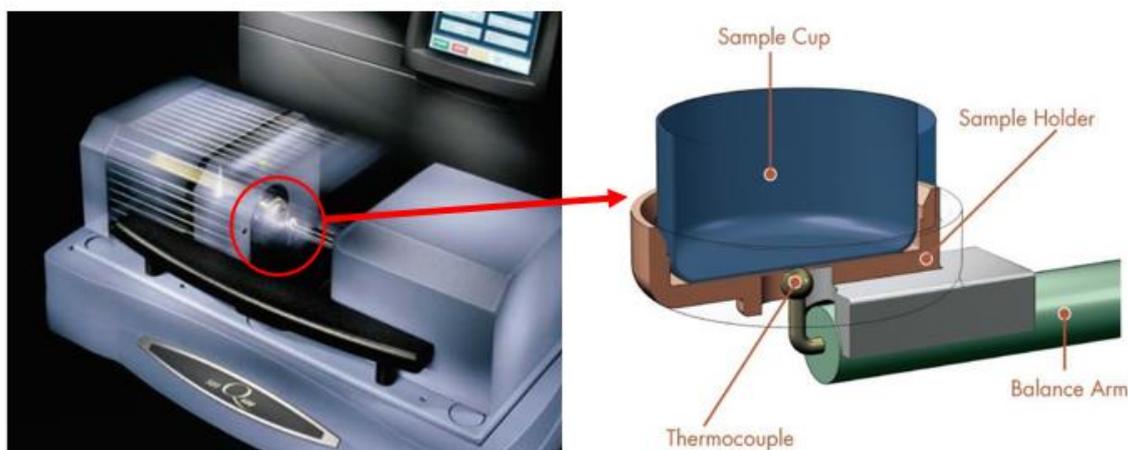


Figure 2.3 : Représentation schématique de l'ATG, TA Instruments [141].

L'analyse thermogravimétrique consiste à suivre la perte de masse d'un échantillon en fonction de la température et du temps. Sous une atmosphère contrôlée, l'échantillon est chauffé avec une vitesse de montée en température préalablement programmée et la perte de masse est enregistrée en fonction du temps afin de calculer la vitesse de perte de masse (DTG).

Dans le cas de la pyrolyse, les expériences ont été réalisées sous une atmosphère inerte d'azote avec un débit de $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Une masse d'échantillon entre 5 et 8 mg est placée dans le creuset à la température ambiante et la pression atmosphérique. Les expériences ont été réalisées sous des conditions non isothermes avec une loi de chauffe s'étendant de la température ambiante à 600 °C pour différentes vitesses de chauffe : 2, 5, 10, 20, 30 et $40\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$. Toutes les expériences ont été répétées trois fois pour chaque vitesse de chauffe afin d'évaluer la reproductibilité des résultats.

Dans le cas de combustion, les expériences ont été réalisées sous une atmosphère oxydante d'air pur (21%.vol d'oxygène et 79%.vol d'azote) avec un débit de $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$; la température est programmée de l'ambiante à 1000 °C et pour la même gamme de vitesse de chauffe que la pyrolyse.

2.3.2 Réacteur semi-continu

Dans un premier temps, la pyrolyse des différentes biomasses (CM, OK, DK, APH, et WS) a été effectuée dans un dispositif expérimental discontinu (figure (2.4)). Il est constitué d'un réacteur en verre placé horizontalement dans un four tubulaire (Carbolite, température maximale 1200 °C et la puissance maximale 2340 W). La biomasse est insérée dans le réacteur à l'aide d'une cuillère en acier inoxydable fixée sur une tige en métal. Un débitmètre, permet le réglage du débit d'azote qui est utilisé comme gaz vecteur. La sortie du réacteur est connectée à un système de condenseur et de bain froid, permettant de maintenir la température de -10 °C.

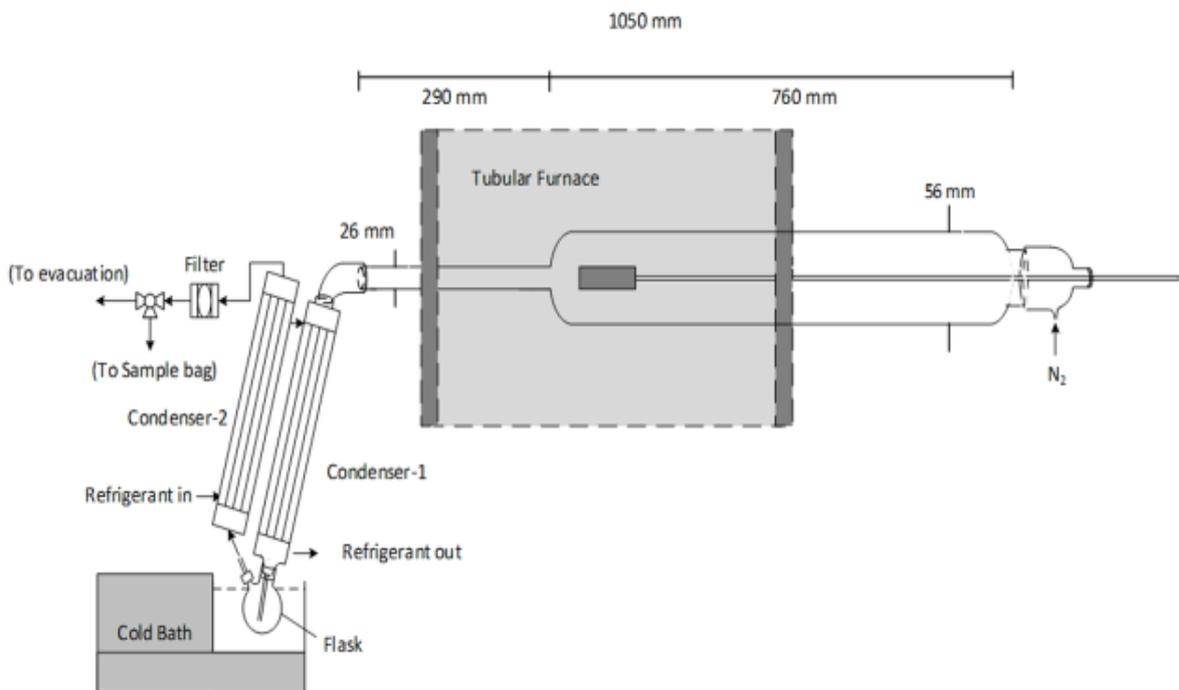


Figure 2.4 : Schéma du réacteur discontinu.

Pour chaque expérience de pyrolyse, le réacteur est purgé avec un débit de 500 mL.min⁻¹ d'azote pour éliminer l'oxygène et créer une atmosphère inerte. Le temps de séjour du gaz dans le réacteur est estimé à environ 11 minutes. Ensuite, le four commence à chauffer avec une vitesse de chauffe maximale de 40 °C.min⁻¹ jusqu'à la température souhaitée (400, 450, 500 et 550 °C). Une masse d'environ 3 g d'échantillon de biomasse est placée dans la cuillère à l'entrée du réacteur qui est fermé hermétiquement. Lorsque la température est atteinte, la cuillère est déplacée au milieu du réacteur, où la réaction aura lieu. Après 5 minutes, le chauffage est arrêté et le réacteur est laissé se refroidir jusqu'à la

température ambiante sous une atmosphère d'azote afin d'éviter la combustion du charbon. Après refroidissement, l'huile est récupérée en utilisant l'acétone pure (pureté de 99.98%) comme solvant. Une quantité connue de nonane est ajoutée pour servir comme étalon interne. Les gaz non condensables sont collectés dans un sac d'échantillonnage afin de les analyser par chromatographie en phase gazeuse (GC), tandis que les vapeurs condensables sont piégées sous leur forme liquide (bio-huile) dans un ballon Bicol.

La biomasse Ciste de Montpellier (CM) a été sélectionnée parmi les cinq biomasses pour la réalisation d'une étude de la gazéification comparée à celle des constituants de la biomasse lignocellulosique : la cellulose, l'hémicellulose et la lignine.

La gazéification est réalisée sous air dans le même montage expérimental que la pyrolyse en remplaçant le réacteur en verre par un réacteur en quartz ($\varnothing = 90$ mm, $L = 970$ mm). La masse d'échantillon est de 0.5 g. La gamme de température étudiée varie de 750 à 900 °C. La fraction d'oxygène dans l'effluent gazeux est ajustée en faisant varier la fraction air dans l'azote entre 0 et 48%. Le débit totale (azote+air) est fixé à 200 mL.min⁻¹.

Pour toutes les expériences de gazéification, deux tests pour chaque expérience ont été effectués ; le temps de gazéification a été fixé à 10 minutes après l'assurance qu'il n'y a aucune production de gaz après cette durée. L'analyse des produits liquides (goudrons) et des produits gazeux est systématiquement réalisée.

2.3.3 Réacteur à lit catalytique fluidisé

Afin de réaliser un banc du réacteur catalytique pour la conversion de molécules modèles représentatives de familles chimiques de la biohuile, un dispositif comprenant différents éléments a été mis en place comme il est schématisé dans la figure (2.5). Ce dispositif comprend :

- **Système d'injection** : à l'aide d'un pousse seringue, le liquide (molécule modèle) est injecté dans le réacteur ; le pousse seringue se règle par le débit volumique, le volume et/ou la durée d'injection.
- **Régulateur de débit d'azote** : permet de régler le débit d'azote introduit dans le réacteur.
- **Réacteur à lit catalytique** : le réacteur à lit catalytique fluidisé est un tube en verre de 11 mm de diamètre et 200 mm de longueur placé verticalement dans un four tubulaire électrique. Le réacteur est l'élément principal de l'installation du fait que

la réaction de désoxygénation s'y déroule. L'effet de la température du réacteur est examiné systématiquement pour tous les composés modèles considérés. Les températures choisies à cet effet sont : 400, 450 et 500 °C.

- **Un système de condensation et de collecte des liquides :** Pour recueillir un maximum de produits liquides après la réaction de conversion, un bon système de condensation est nécessaire. Les vapeurs sortantes du réacteur passent par deux condenseurs serpentins en série, le premier est maintenu à la température ambiante et le deuxième à la température -10 °C. Un ballon Bicol lié au deuxième condenseur est plongé dans un bain thermostaté afin de conserver les liquides collectés à basse température. Le liquide produit est pesé, dilué et récupéré dans des flacons pour être analysé par GC-FID. Les vapeurs non condensables sont collectées dans un sac d'échantillonnage pour les analyser.

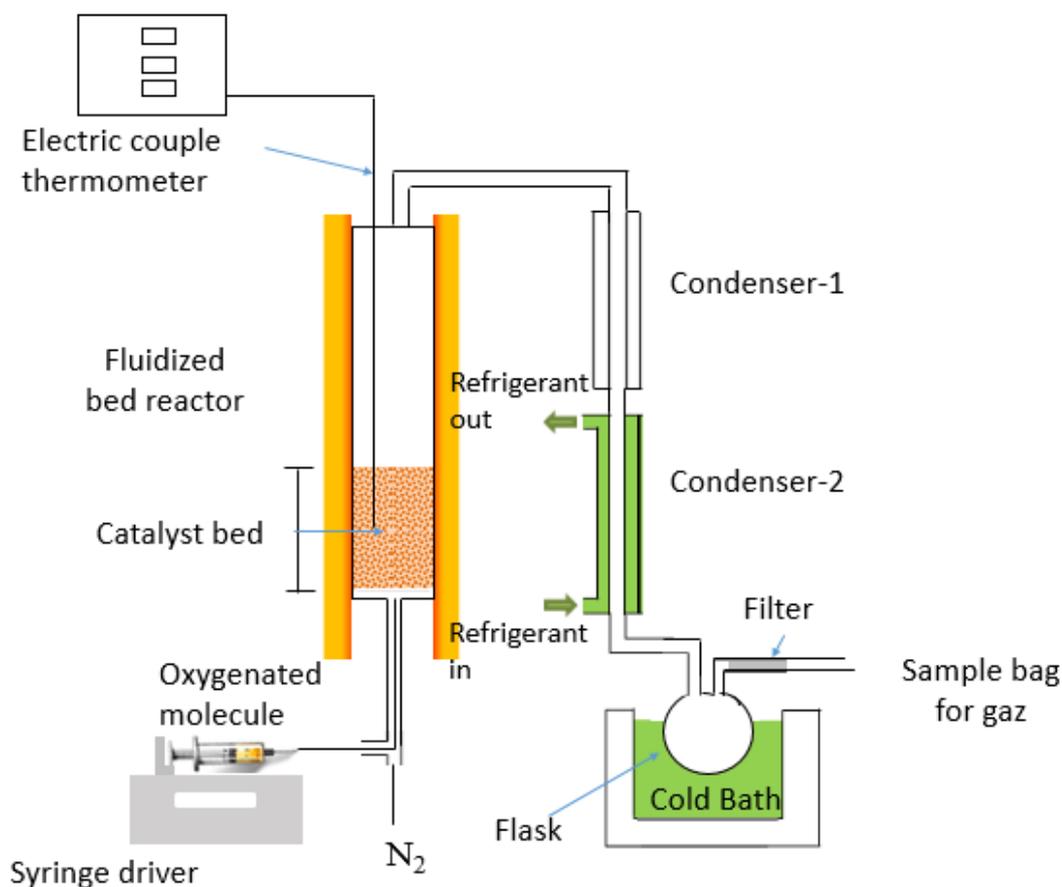


Figure 2.5 : Schéma représentatif du dispositif du réacteur à lit fluidisé.

Afin d'assurer une bonne fluidisation et éviter l'entraînement du catalyseur par le flux d'azote et les vapeurs produites durant la réaction de désoxygénation, le débit total d'azote

et le débit de liquide injecté sont fixés à $200 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ et $0.04 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ (liquide) respectivement. La quantité du catalyseur dans le réacteur est fixée à 1.67 g.

Pour déterminer le temps de réaction, l'analyse des gaz produits lors de la réaction de désoxygénation de l'acide acétique à la température $500 \text{ }^\circ\text{C}$ a été effectuée chaque 10 minutes pendant 90 minutes et les résultats obtenus sont illustrés dans la figure (2.6).

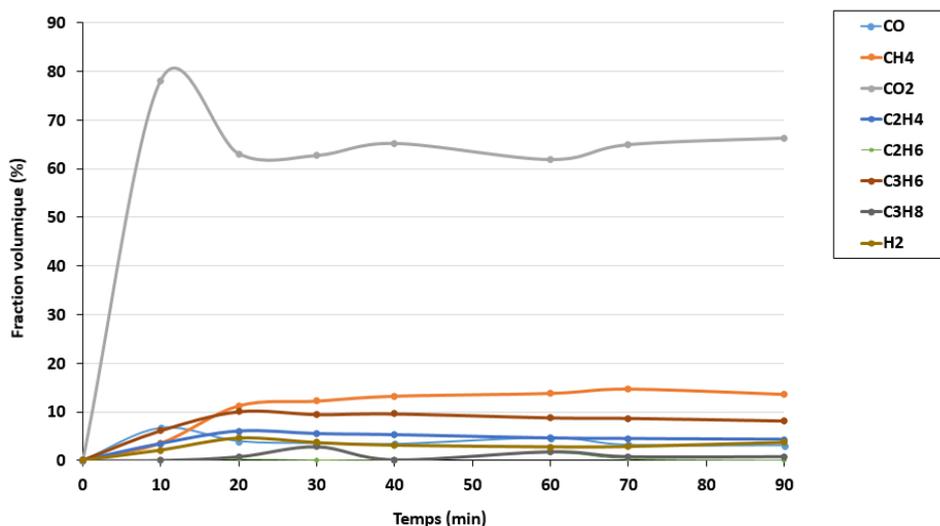


Figure 2.6 : Optimisation du temps de réaction de la désoxygénation, analyse des produits gazeux (essai avec l'acide acétique).

D'après cette figure on remarque que le régime permanent a lieu après 20 min de réaction ainsi que le catalyseur Fe-HZSM-5 présente une bonne activité pendant ce temps. Ce résultat confirme la résistance à la désactivation de ce catalyseur pendant la durée du test. Le temps de réaction adoptée est de 90 min.

Afin d'assurer la reproductibilité des résultats de la conversion des molécules modèles, trois tests de la réaction de la conversion d'acide acétique ont été réalisés. Les résultats d'analyse de gaz produits sont montrés dans la figure (2.7).

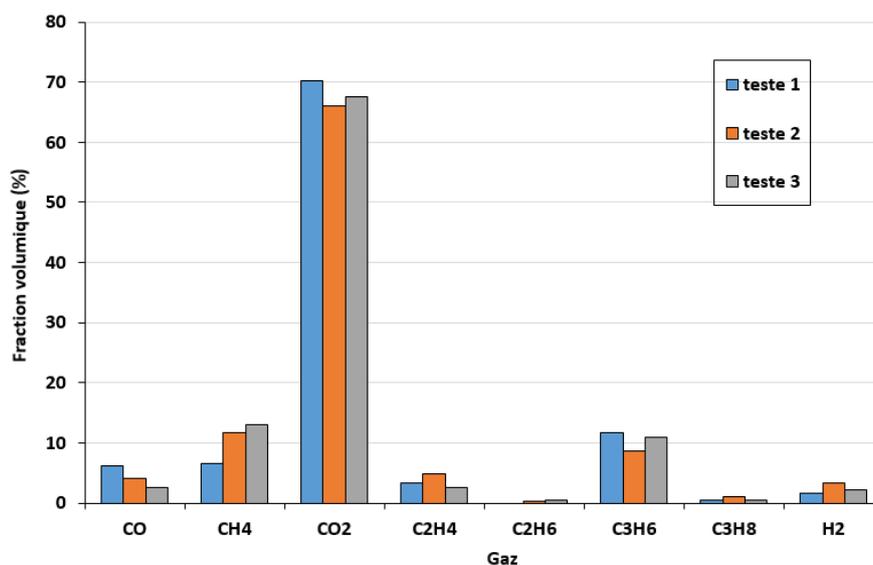


Figure 2.7 : Reproductibilité des résultats de réaction de la désoxygénation du catalyseur Fe-HZSM-5 (essai avec l'acide acétique).

D'après cette figure, il est remarqué que le pourcentage d'erreur ne dépasse pas 6.5 % ce qui confirme que les résultats de la conversion de molécules modèles sont reproductibles.

2.4 Bilan massique

Les quantités des produits (solide, liquide et gaz) obtenus à partir de la pyrolyse, la gazéification et la conversion des molécules modèle ont été déterminées pour établir les bilans de matière et calculer les rendements. Le résidu solide est pesé à la fin de la réaction, la masse du liquide est calculée à partir de la différence de masse des condenseurs avant et après l'expérience. Les masses des gaz incondensables sont évaluées à partir de l'analyse chromatographique.

2.5 Méthodes analytiques

2.5.1 Méthodes de caractérisation des biomasses, biopolymères et biocharbons

- Analyse élémentaire et approximative

Les analyses élémentaires ont été effectuées à l'aide d'un appareil CHN Flash 2000 (ThermoFisher Scientific). Cette technique permet de doser la quantité de carbone, d'hydrogène et d'azote présents dans l'échantillon, l'oxygène étant dosé par différence.

Les analyses approximatives (Proximate analysis) ont été déterminées sur la base de l'analyse thermogravimétrie ATG selon la méthode de Garcia [142].

- Le pouvoir calorifique

Le pouvoir calorifique représente quantité de chaleur dégagée par la combustion complète de combustible et il est mesuré comme une unité d'énergie par unité de masse ou de volume de substance (par exemple : kcal.kg⁻¹, kJ. Kg⁻¹).

La chaleur de combustion des combustibles est exprimée par les valeurs calorifiques supérieures et inférieures (HHV et LHV). Le pouvoir calorifique supérieur est également appelé pouvoir calorifique brut. Le pouvoir calorifique supérieur (PCS) est mesuré à l'aide d'une bombe calorimétrique ; et définie comme la quantité de chaleur libérée lorsque le combustible dont la chaleur de condensation de l'eau est incluse dans la chaleur totale mesurée. Le pouvoir calorifique inférieur (PCI) est défini comme le pouvoir calorifique net et est déterminé en soustrayant la chaleur de vaporisation de la vapeur d'eau générée lors de la combustion du combustible.

Dans cette étude, le pouvoir calorifique inférieur (LHV) des différents échantillons a été calculé selon la corrélation de Channiwala [143].

Les analyses élémentaires et approximatives des biomasses, biopolymères et biocharbons sont données dans les tableaux suivants :

Tableau 2.3 : Analyse élémentaire de la biomasse et des composants de la biomasse.

Biomasse/ Composant de la biomasse	Carbone	Hydrogène	Oxygène
CM	46.46	5.87	47.6
OK	45.56	5.8	48.64
APH	47.6	5.75	46.65
WS	47.35	5.74	46.91
DK	45.22	6.47	48.31
Cellulose	41.74	6.08	52.18
Hémicellulose	41.47	6.48	52.05
Lignine	57.04	4.76	38.21

CHAPITRE II : MATÉRIEL ET METHODES

Tableau 2.4 : Analyse approximative (base sèche) de différentes matières premières basée sur des expériences ATG (% en masse).

Echantillon	Matière volatile %	Carbone fixe %	Cendres %	PCI (MJ.kg ⁻¹)
CM	72.38	26.17	1.45	19.20
OK	75.42	23.79	0.79	20.86
APH	72.10	26.90	1.00	20.34
WS	70.44	28.83	0.74	19.10
DK	10.22	28.64	1.13	20.64
Cellulose	96.26	3.74	0	16.34
Hémicellulose	80.18	19.57	0.25	16.72
Lignine	68.42	24.86	6.72	21.42

Tableau 2.5 : Analyse élémentaire des biocharbons.

Biocharbon	Carbone	Hydrogène	Oxygène
	Biocharbon CM	77.08	2.64
Biocharbon Cellulose	81.4	3.25	15.35
Biocharbon Hemicellulose	71.19	3.2	25.61
Biocharbon Lignine	58.04	2.65	39.3

Tableau 2.6 : Analyse approximative des biocharbons.

Composant	Matière volatile	Carbone fixe	Cendres	PCI (MJ.kg ⁻¹)
Biocharbon CM	1.52	83.37	15.11	/
Biocharbon Cellulose	0.39	99.25	0.37	30.64
Biocharbon Hemicellulose	0.74	98.83	0.43	25.96
Biocharbon Lignine	2.75	71.67	25.58	18.78

-Analyse minérale

L'analyse minérale des matières premières est déterminée en effectuant une digestion humide assistée par micro-ondes suivie d'une analyse ICP-OES à l'aide d'un appareil ICAP 6300, Thermofisher Scientific. Les résultats sont présentés dans le tableau (2.7).

Tableau 2.7 : Analyse minérale détaillée des différentes biomasses.

Eléments	Masse (mg/kg du matériau)				
	CM	OK	APH	WS	DK
Ag	0.85	0.07	1.87	0.20	0.52
Al	467.17	107.34	8.75	268.23	33.46
Ba	49.11	0.93	0.27	26.31	0.56
Be	< 3.10 ⁻⁵	< 0.00003	< 0.00003	< 0.00003	< 0.00003
Bi	17.96	18.81	20.96	20.41	14.26
Ca	5735.66	522.90	1299.19	4067.55	287.49
Cd	0.50	0.07	< 0.00002	0.02	< 0.00002
Co	< 0.0004	< 0.0003	< 0.0004	< 0.0004	< 0.0003
Cr	2.39	1.38	2.17	4.55	1.34
Cu	4.63	3.01	6.34	5.95	4.98
Fe	195.45	34.35	31.70	141.04	54.15
Ga	< 0.0002	0.05	< 0.0002	< 0.0002	< 0.0002
In	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01
K	1260.81	2600.47	1164.71	> 15000	3000.77
Mg	580.63	579.67	207.49	1000.73	652.85
Mn	39.44	6.52	3.07	23.03	11.57
Mo	1.62	0.02	< 0.003	0.76	0.19
Na	217.37	112.50	5841.61	11177.19	54.78
Ni	< 0.00004	< 0.00004	0.38	< 0.00004	< 0.00004
Pb	1.64	0.33	0.05	1.00	0.31
Rb	0.89	6.10	0.65	6.34	1.61
Sr	30.26	1.26	17.55	27.44	1.10
Tl	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001
Zn	38.11	11.12	4.74	17.69	10.44

2.5.2 Caractérisation du catalyseur

Le catalyseur à base de zéolite HZSM-5 modifiée au fer (Fe-HZSM-5) a été utilisé dans le travail de la conversion catalytique des molécules modèles présentes dans la biohuiles de pyrolyses.

Les différentes techniques de caractérisation utilisées pour déterminer les propriétés physico-chimiques du catalyseur utilisé sont décrites ci-dessous. La caractérisation est effectuée au laboratoire de l'Unité de Chimie Environnementale et des Interactions sur le Vivant (UCEIV) de l'Université du Littoral Côte d'Opale (ULCO), situé à Dunkerque, en France par Chetna et al [120].

-Surface spécifique et taille des pores

Par mesure d'adsorption et de désorption d'azote, il est possible d'avoir accès à de nombreuses données concernant les matériaux. Cette technique a été utilisée ici afin d'avoir accès à la surface spécifique, au volume poreux ainsi qu'à la taille moyenne des pores des catalyseurs utilisés, en utilisant deux méthodes (la méthode de BET pour la surface spécifique, et la méthode de Barret – Joyner – Halenda (BJH) pour le volume poreux et la taille des pores).

Dans un appareil Quanta Sorb Junior (Ankerschmidt), la surface spécifique a été mesurée par adsorption d'azote à -196 °C. Avant l'analyse, les échantillons sont dégazés pendant 30 min à 200°C. Chaque mesure est répétée trois fois et une valeur moyenne a été prise.

Des isothermes d'adsorption-désorption d'azote ont été obtenus sur un analyseur Micromeritics TRISTAR 3000 à 196 °C sur une large plage de pression relative, comprise entre 0.01 et 0.995. Les échantillons sont dégazés au préalable sous vide durant plusieurs heures, avant d'effectuer l'analyse d'adsorption d'azote.

- Acidité de surface

L'acidité de catalyseur est mesurée par adsorption de pyridine suivie par spectroscopie infrarouge. Il est reporté que la pyridine est la molécule la plus fiable pour examiner l'acidité des zéolithes [144]. Pour étudier la nature des sites acides et la liaison des ions à la surface des catalyseurs, nous avons obtenu des spectres FT-IR (Spectrum BX, Perkin-Elmer) de 600 à 4000 cm^{-1} . L'échantillon est préparé sous forme de poudre, puis saturé avec une petite quantité de pyridine et dégazé à 100 °C pendant une heure. Les spectres FT-IR, en mode absorbance et après le traitement par la pyridine, sont soustraits du catalyseur non traité pour obtenir uniquement les pics dus aux interactions site pyridine-acide [145]. Les principales caractéristiques des catalyseurs sont rappelées dans le tableau (2.8).

Tableau 2.8 : Les principales caractéristiques des catalyseurs HZSM-5 et Fe-HZSM-5.

Catalyseur	Surface spécifique (g.m^{-2})	Volume poreux ($\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$)
HZSM-5	285.67	0.41
Fe-HZSM-5	220.84	0.25

2.5.3 Caractérisation des produits liquides

L'analyse des liquides produits est réalisée par chromatographie en phase gazeuse GC-FID de type Scion 456 GC Bruker possédant une colonne capillaire VF-1701-MS (Agilent).

La méthode utilisée est appelée « gradient » car la température du four augmente au cours de l'analyse : la température reste à 45 °C pendant 4 minutes puis augmente de 4 °C.min⁻¹ jusqu'à 240 °C et une fois cette température atteinte, le four reste à 240 °C pendant 20 minutes. La colonne est traversée par un débit de 5 mL.min⁻¹ d'hélium. La température de l'injecteur et du détecteur FID est de 250 °C.

Pour analyser les chromatogrammes, une base de données est à notre disposition. Pour ce faire, il est nécessaire d'insérer les temps de rétentions de différents alcanes : heptane, octane, nonane, décane, dodécane, tétradécane, hexadécane et eicosane (selon leurs temps de rétention). Ensuite, on calcule l'indice de Kovats (relation 2.1) pour chaque molécule présente sur le chromatogramme. L'indice de Kovats est donné par la relation suivante :

$$I_{Kovats} = 100 \times \left(n + \frac{t_{R(\text{inconnu})} - t_{R(n)}}{t_{R(N)} - t_{R(n)}} \right) \quad (2.1)$$

I_{Kovats} : l'indice de Kovats.

n : nombre d'atomes de carbone dans le plus petit n -alcane.

N : le nombre d'atomes de carbone dans le plus grand n -alcane.

t_R : le temps de rétention.

A l'aide de la base de données, on cherche les indices de Kovats qui sont similaires à ceux de l'analyse puis on recopie les données correspondantes. On obtient alors le pourcentage de chaque famille chimique contenue dans la bio-huile. Les 12 familles identifiées des biohuiles sont : les acides carboxyliques, les alcanes, les alcènes, les alcools, les aldéhydes, les amides, les cétones, les esters, les furanes, les gäicols, les phénols et les sucres.

2.5.4 Caractérisation des gaz non condensables produits

Le chromatographe 'Perkin Elmer GC Clarus580' est utilisé pour analyser les vapeurs non condensables par chromatographie en phase gazeuse ; il est équipé de deux détecteurs : un détecteur à ionisation de flamme (FID) et un détecteur à conductivité thermique (TCD). L'instrument comprend également une colonne Shincarbon St 100 120, un méthaniseur et un générateur d'hydrogène. La température du four est réglée entre 100 et 200 °C. Le TCD permet d'identifier les composants non carbonés tels que H₂ et N₂. Le FID détecte les

hydrocarbures ainsi que le CO et le CO₂ transformés en CH₄ à l'aide du méthaniseur. Le générateur d'hydrogène constitue une source stable d'hydrogène pour maintenir la flamme du FID allumée. Le gaz vecteur utilisé ici est l'argon.

2.5.5 Teneur en eau dans les produits liquides

La teneur en eau est mesurée par la méthode de titrage Karl-Fischer (KF) volumétrique utilisant un appareil de Metrohm 870 KF TitrinoPlus. La solution Aqualine de tartrate de sodium est utilisée comme agent de titrage, ainsi que Hydranal Composite 5 et Hydranal Methanol Rapid sont utilisés comme un milieu de travail. Le poids de l'échantillon est compris entre 0.17 et 0.20 g.

2.6 Analyses thermiques

Les courbes DTG ont permis la détermination de divers paramètres liés à la réaction de pyrolyse et de combustion (température d'ignition T_i , température de la vitesse maximale de réaction T_{max} , température finale T_f , la durée de la réaction et la vitesse maximale). La température d'ignition (T_i) est la température à laquelle la réaction de combustion démarre, tandis que la température finale (T_f) indique la fin de la réaction. La détermination de ces températures est essentielle pour la caractérisation de la réaction, aussi pour éviter la formation de combustibles solides non brûlés à la sortie du réacteur [146].

Le temps de la réaction de combustion (t_R) est défini comme le temps entre T_i et T_f .

La température maximale (T_{max}) est définie comme la température à laquelle la vitesse de réaction $\frac{d\alpha}{dt}$ est maximale.

Il convient de noter que T_i et T_{max} sont également utilisés pour comparer la réactivité de plusieurs substances [146]–[153]. En effet, plus la T_{max} est faible, plus la réactivité de la substance est élevée.

La réactivité maximale (R_{max}) est également considérée comme un critère de classification de la réactivité des substances [146], [147]. En effet, plus le R_{max} est élevé et le T_{max} faible, plus la substance est réactive.

2.7 Méthodes de modélisation de la cinétique de pyrolyse et de combustion

Plusieurs méthodes non isothermes sont généralement menés afin de déterminer la cinétique apparente des réactions de pyrolyse et de combustion de différents matériaux à partir des thermo-grammes ATG et DTG. Les paramètres cinétiques déterminés par les

mesures thermogravimétriques sont très sensibles à la méthode de calcul utilisée [147], [154]. Dans cette étude, la détermination des paramètres cinétiques a été réalisée selon les méthodes Kissinger, Kissinger–Akahira–Sunose (KAS), Coats-Redfern, minimisation non linéaire des moindres carrés (NLSM) et modèle d'énergie d'activation distribuée (DAEM) pour la réaction de pyrolyse et selon la méthode Coats-Redfern pour la réaction de combustion.

L'équation générale appliquée pour décrire la décomposition thermique de l'échantillon de biomasse est exprimée par :

$$\frac{d\alpha}{dt} = K(t)f(\alpha) \dots (2.2)$$

Où K est la constante cinétique, et α est le taux de conversion calculé à partir de la perte de masse de l'échantillon en fonction de température :

$$\alpha = 1 - \frac{m_T - m_f}{m_0 - m_f} \dots (2.3)$$

m_0 et m_f sont respectivement le poids initial et le poids final de l'échantillon. L'équation d'Arrhenius (2.4) qui régit la dépendance de la température est exprimée par :

$$K(T) = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \dots (2.4)$$

A est le facteur pré-exponentiel, E_a est l'énergie d'activation, R est la constante des gaz parfaits.

La fonction $f(\alpha)$ du modèle cinétique la plus utilisée pour la décomposition thermique de la biomasse est donnée par la relation suivante [149] :

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n \dots (2.5)$$

Où n est l'ordre de réaction.

La combinaison des équations (2.2), (2.4) et (2.5) conduit à la forme finale suivante :

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) (1 - \alpha)^n \dots (2.6)$$

Il est à noter que le premier ordre est généralement considéré pour la pyrolyse et la combustion de biomasse [155], [156].

2.7.1 Méthode Kissinger

La méthode Kissinger [157] est largement utilisée pour la décomposition des solides et des liquides dans des conditions non isothermes. Pour la décomposition de la biomasse, la réaction de pyrolyse est considérée comme une seule réaction qui donne de la bio-huile, du gaz et du charbon. La relation Kissinger simplifiée est exprimée comme suit :

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_{max}^2}\right) = -\frac{E_a}{RT_{max}} + \ln\left(\frac{AR}{E_a}\right) \dots (2.7)$$

Où β est la vitesse de chauffage et T_{max} est la température maximale de la courbe $d\alpha/dt$, relative à la vitesse maximale de réaction.

2.7.2 Méthode Kissinger–Akahira–Sunose (KAS)

Les méthodes isoconversionnelles ont trouvé une large application pour l'étude des paramètres cinétiques [158]. Celles-ci sont reconnues comme les méthodes les plus appropriées pour calculer l'énergie d'activation des réactions. Ces méthodes supposent que le mécanisme de pyrolyse de la biomasse s'effectue avec un nombre infini de réactions indépendantes et parallèles, avec des taux de conversion constants et des énergies d'activation différents [159]. De plus, la méthode KAS est largement utilisée pour l'étude cinétique de pyrolyse de la biomasse selon la littérature [160]. Après réarrangement et intégration de l'équation (2.6), on obtient l'équation (2.8) suivante :

$$\ln\left[\frac{\beta_i}{T_{\alpha,i}^2}\right] = \ln\left[\frac{A_\alpha R}{E_\alpha g(\alpha)}\right] - \frac{E_\alpha}{RT_{\alpha,i}} \dots (2.8)$$

Où A_α et E_α sont le facteur pré-exponentiel et l'énergie d'activation respectivement à une conversion donnée, R est la constante des gaz et g est une fonction intégrale complexe.

La présentation de $\ln\left[\frac{\beta_i}{T_{\alpha,i}^2}\right]$ en fonction de $\frac{1}{T}$ pour une valeur de α donne une droite, dont la pente permet de déterminer l'énergie d'activation E_α .

En raison de la complexité de la fonction g , la relation de Kissinger est utilisée pour déterminer le facteur pré-exponentiel A_α .

2.7.3 Méthode de Coats–Redfern

Cette méthode est basée sur l'optimisation de l'ordre de la réaction, du facteur pré-exponentiel et de l'énergie d'activation [161], [162]. Dans notre cas, le premier ordre est déjà admis pour la pyrolyse de la biomasse, comme discuté ci-dessus. La relation de Coats–Redfern [163] est exprimée par l'équation (2.9) suivante:

$$\ln \left| \frac{\ln (1-\alpha)}{T^2} \right| = \ln \left[\frac{AR}{\beta E_a} \left(1 - \frac{2RT}{E_a} \right) \right] - \frac{E_a}{RT} \dots (2.9)$$

Le tracé de $\ln \ln |\ln (1-\alpha)/T^2|$ de la relation (2.9) en fonction de $1/T$ donne une droite de pente $(-E_a/R)$. La relation (2.9) a été appliquée dans une gamme de températures comprises entre T_i et T_f de chaque étape de combustion pour différentes vitesses de chauffe.

Le terme $2RT/E_a$ peut être négligé (comparé à 1 dans ce cas) [164]. E_a est déterminée à partir de la pente de la relation (2.9), tandis que A est obtenu à partir de l'ordonnée à l'origine. Comme cette relation est censée être indépendante de la vitesse de chauffe, les valeurs E_a et A ont été calculées comme des valeurs moyennes basées sur les quatre vitesses de chauffe utilisées (10, 20, 20 et 40 °C.min⁻¹).

2.7.4 Modèle d'énergie d'activation distribuée (DAEM)

C'est peut-être la méthode la plus récente par rapport à toutes les méthodes discutées dans ce travail. La philosophie de cette méthode est basée sur le même principe que la méthode KAS ; la distribution des énergies d'activation. En général, une fonction de distribution de type gaussien est souvent considérée. Miura [165] a développé dans ce travail sur cette méthode un dérivé simple à utiliser et qui donnera les mêmes résultats que le vrai DAEM.

La relation utilisée par Miura est présentée comme suit :

$$\ln \left| \frac{\beta}{T^2} \right| = \ln \left(\frac{AR}{E_a} \right) + 0.6075 - \frac{E_a}{RT} \dots (2.10)$$

Comme décrit dans la méthode KAS, cette méthode nécessite le tracé *de* $\ln \left[\frac{\beta}{T^2} \right]$ en fonction de $\frac{1}{T}$ pour une valeur de α et puis le calcul des paramètres cinétiques.

2.7.5 Méthode d'ajustement basée sur la minimisation non linéaire des moindres carrés

Cette méthode est basée sur la minimisation de l'erreur entre les courbes DTG de l'expérience et les courbes estimées et optimisées à partir des paramètres cinétiques (E_a et A). Cette méthode a également été comparée à une méthode basée sur des algorithmes génétiques [154]. Cette méthode est basée sur l'optimisation du système numérique suivant :

$$\frac{d \alpha_j}{dt} = A_j \cdot \exp\left(-\frac{E_{aj}}{RT}\right) (1-\alpha)^{n_j}, j = 1, 2 \text{ and } 3.$$

$$\frac{d \alpha_{tot}}{dt} = \sum_{j=1}^3 x_j \frac{d \alpha_j}{dt} \dots (2.11)$$

$$\text{à } T=0, \alpha_{tot} = 0, \alpha_j = 0, \sum_{j=1}^3 x_j = 1$$

Où x_j représente l'évolution de la fraction massique de trois biopolymères.

α_{tot} : le taux de conversion total

Le critère de convergence est défini comme

$$S = \sum_{T=T_0}^{T_f} \left(\left(\frac{d \alpha_{tot}}{dt} \right)_{exp} - \left(\frac{d \alpha_{tot}}{dt} \right)_{sim} \right)^2 \dots (2.12)$$

2.8 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté les dispositifs expérimentaux mis en œuvre pour l'étude de la pyrolyse, la gazéification, la combustion des différents matériaux et de conversion des biohuiles de pyrolyse, ainsi que les molécules modèles de biohuiles de pyrolyse. Les divers éléments des montages expérimentaux et les procédures de travail ont été choisis afin de récupérer au mieux les produits de réaction et de pouvoir valider nos expériences par des bilans de matière pertinents sur les trois phases en présence : charbon, vapeurs condensées et gaz.

CHAPITRE III

ETUDE DU COMPORTEMENT PYROLYTIQUE DE DIFFÉRENTES BIOMASSES MÉDITERRANÉENNES

3.1 Introduction

Cette partie de travail a pour but d'étudier le comportement pyrolytique de cinq biomasses méditerranéennes : Ciste de Montpellier (CM), Noyaux des dattes (DK), Noyaux d'olive (OK), Coques de pin d'Alep (APH) et la paille de blé (WS). Dans un premier temps, une étude cinétique a été entreprise à l'aide de l'analyse thermogravimétrique (ATG). Les expériences ont permis de déterminer les caractéristiques thermiques, à savoir la température d'ignition (T_i), la température finale (T_f) et la température maximales (T_{max}) et la réactivité (R_{max}) de chacune des biomasses lors de la pyrolyse. La modélisation cinétique était basée sur des expériences réalisées à différentes vitesses de chauffe dans l'intervalle de 2 à 40 °C.min⁻¹ sous une atmosphère inerte d'azote avec un débit de 50 mL.min⁻¹. L'énergie d'activation et le facteur pré-exponentiel sont déterminés par différentes méthodes (Kissinger, Kissinger-Akahira-Sunose (KAS), Coats Redfern, minimisation non linéaire des moindres carrés (NLSM) et modèle d'énergie d'activation distribuée (DAEM)). Dans un deuxième temps, la pyrolyse des biomasses a été réalisée dans le réacteur semi-continu et l'effet de la température sur les produits de pyrolyse a été examiné. La caractérisation détaillée des bio-huiles et des gaz produits a été menée à cet effet en utilisant la chromatographie en phase gazeuse. Une partie de ce travail a été publiée dans le journal Comptes Rendus Chimie.

3.2 Dégradation thermique et évaluation des paramètres cinétiques

3.2.1 Paramètres de décomposition thermique

Les profils ATG-DTG de la dégradation thermique des cinq biomasses à la vitesse de chauffe de 10 °C.min⁻¹ sont illustrés dans la figure (3.5 (a et b)). Les profils obtenus avec les autres vitesses de chauffe sont regroupés dans l'annexe B.

CHAPITRE III : ETUDE DU COMPORTEMENT PYROLYTIQUE DE DIFFÉRENTES BIOMASSES MÉDITERRANÉENNES

Durant la pyrolyse, la perte de masse associée à l'évaporation de l'humidité se produit entre la température ambiante et la température 150 °C [166]. Au-dessus de cette température, la dégradation thermique des échantillons de biomasse montre trois étapes correspondant à la décomposition des trois macro-composants : l'hémicellulose, la cellulose et la lignine [167]. La température et l'intensité de chacune de ces étapes (épaule ou pic sur la courbe ($d\alpha/dt$)) dépendent de la biomasse et de la teneur en macro-composant dans la biomasse.

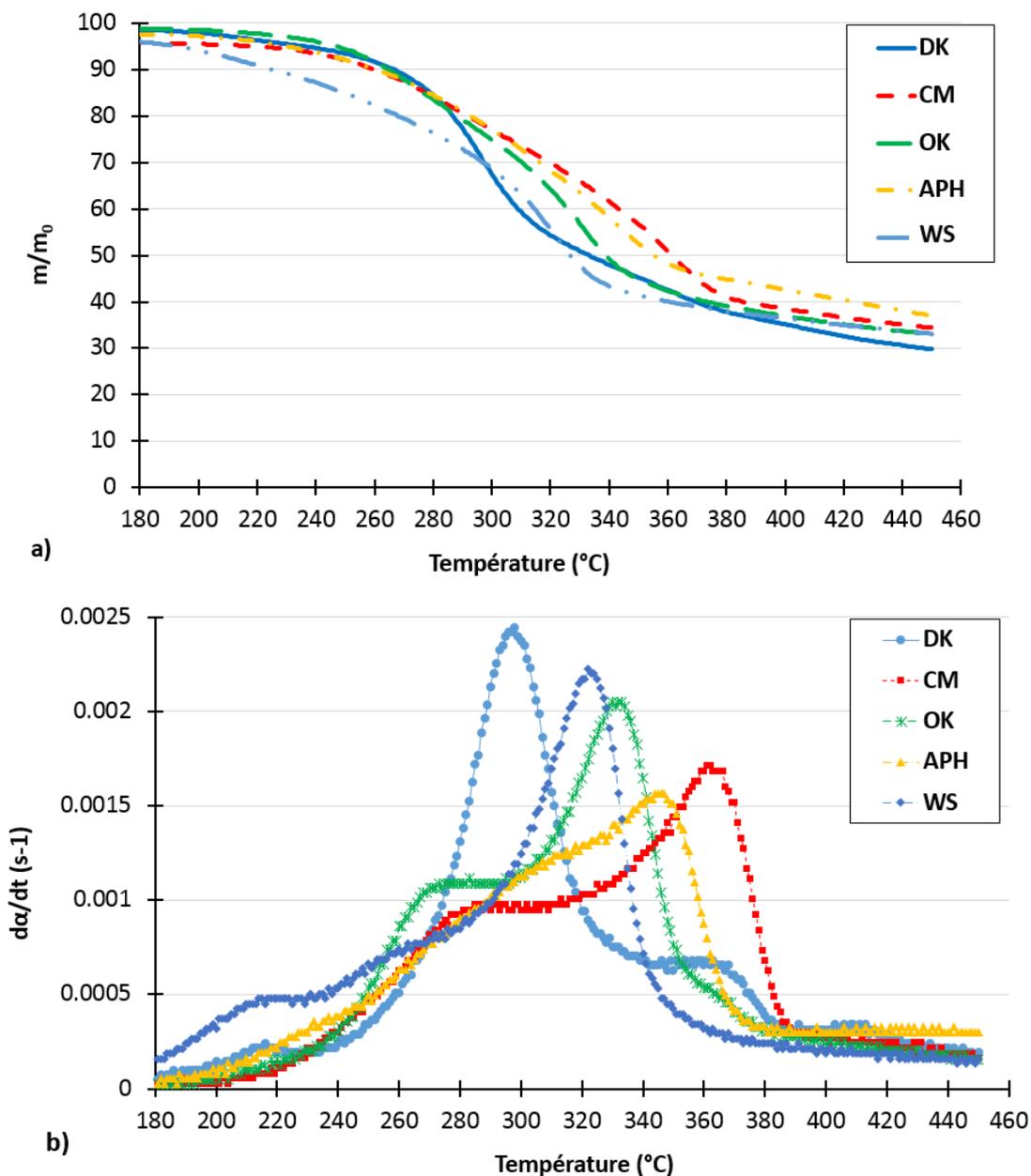


Figure 3.1 : Les profils TG (a)-DTG (b) des cinq biomasses à la vitesse de chauffe de ($10\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$).

CHAPITRE III : ETUDE DU COMPORTEMENT PYROLYTIQUE DE DIFFÉRENTES BIOMASSES MÉDITERRANÉENNES

Pour une vitesse de chauffe de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, la pyrolyse de CM, OK, APH, WS et DK commence à environ 210, 215, 200, 171 et $174\text{ }^{\circ}\text{C}$ et se termine à 395, 400, 405, 375 et $463\text{ }^{\circ}\text{C}$, respectivement. Ces températures correspondent à la température d'ignition (T_i ou T_{onset}) et la température finale (T_f) de la réaction de pyrolyse.

La différence entre ces températures d'une biomasse à l'autre peut s'expliquer par la différence dans la composition des différentes biomasses (fractions de cellulose, d'hémicellulose et de lignine), l'interaction entre ces macro-composants et la teneur en minéraux [156], [168].

La plus basse température d'ignition (T_i) de la pyrolyse de la biomasse est de $160\text{ }^{\circ}\text{C}$, ce qui correspond à la pyrolyse de la biomasse WS à une vitesse de chauffe de $2\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Cependant, la température finale la plus élevée (T_f) est d'environ $495\text{ }^{\circ}\text{C}$, ce qui correspond à la pyrolyse du DK à une vitesse de chauffe de $40\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ (Voir l'annexe B). Il est à noter que T_i et T_f augmentent avec l'augmentation de la vitesse de chauffe.

Le phénomène majeur dans cet intervalle de température est la pyrolyse de l'hémicellulose, la cellulose et la lignine [169]. On peut observer à partir des courbes $d\alpha/dt$ de la figure (3.5 a) que pendant cet intervalle, la dégradation thermique des biomasses consiste en trois principales étapes qui se chevauchent. La première étape (épaulement dans la courbe $d\alpha/dt$) représente la décomposition de l'hémicellulose, tandis que le second pic correspond à la décomposition de la cellulose à la température maximale (T_{max}) [154]. Cependant, le dernier épaulement, correspond à la décomposition de la lignine à haute température.

La température T_{max} est définie comme étant la température à laquelle la vitesse de décomposition de la biomasse est maximale (la position du pic le plus intense). Cette température est de 359, 330, 344, 322 et $396\text{ }^{\circ}\text{C}$ pour les échantillons CM, OK, APH, WS et DK, respectivement pour une vitesse de chauffe de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, comme le montre le tableau (3.2).

Table 3.1 : les caractéristiques thermiques de la pyrolyse des biomasses étudiées.

Biomass	T_i ($^{\circ}\text{C}$)	T_{max} ($^{\circ}\text{C}$)	T_f ($^{\circ}\text{C}$)	R_{max} ($\% \text{ min}^{-1}$)
CM	210	359	395	0.98
OK	215	330	400	1.26
APH	200	344	395	1.42
WS	171	322	375	0.73
DK	174	396	463	1.58

CHAPITRE III : ETUDE DU COMPORTEMENT PYROLYTIQUE DE DIFFÉRENTES BIOMASSES MÉDITERRANÉENNES

Le taux de perte de masse maximale R_{\max} (exprimés en $\% \text{ min}^{-1}$) des différentes biomasses correspondant à la température maximale varie selon la séquence : DK : 1.58 > APH : 1.42 > OK : 1.26 > CM : 0.98 > SW : 0.73. La variation du taux maximal et T_{\max} est généralement liée à la réactivité de la biomasse.

3.2.2 Évaluation des paramètres cinétiques

Les méthodes Kissinger, KAS, Coats – Redfern, minimisation non linéaire des moindres carrés (NLSM) et modèle d'énergie d'activation distribuée (DAEM) ont été utilisées dans ce travail pour la détermination des paramètres cinétiques.

Les coefficients de corrélation linéaire sont élevés pour toutes les méthodes utilisées. En effet, dans la méthode de Kissinger, le coefficient de corrélation varie entre 0.995–0.999, ce qui indique l'existence d'une forte linéarisation des points expérimentaux, comme le montre la figure (3.2).

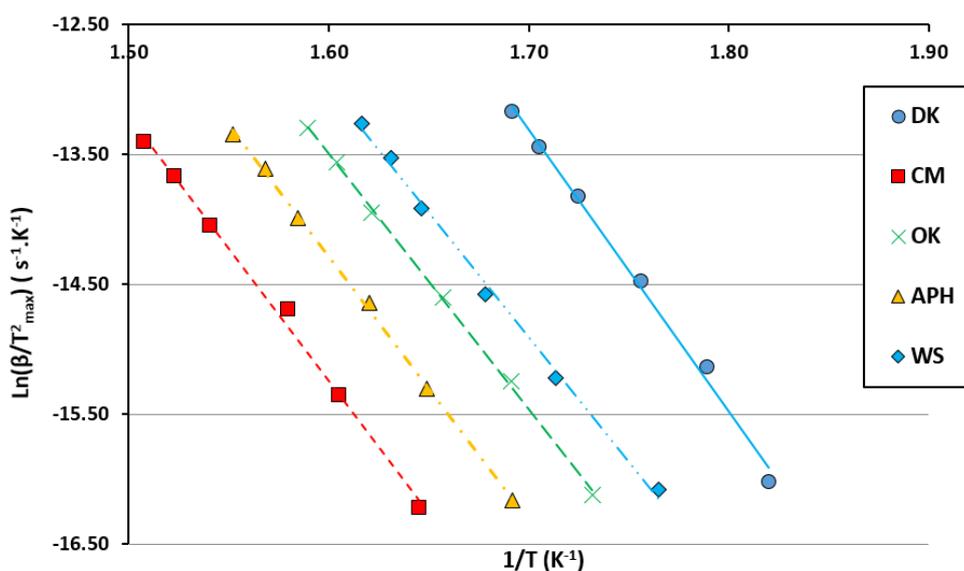


Figure 3.2 : Régression linéaire selon la méthode Kissinger.

La figure (3.3) montre le tracé de la méthode Coats Redfern des échantillons de biomasses pour différentes vitesses de chauffe. Le coefficient de corrélation calculé pour cette méthode reste élevé et varie entre 0.926 et 0.990.

CHAPITRE III : ETUDE DU COMPORTEMENT PYROLYTIQUE DE DIFFÉRENTES BIOMASSES MÉDITERRANÉENNES

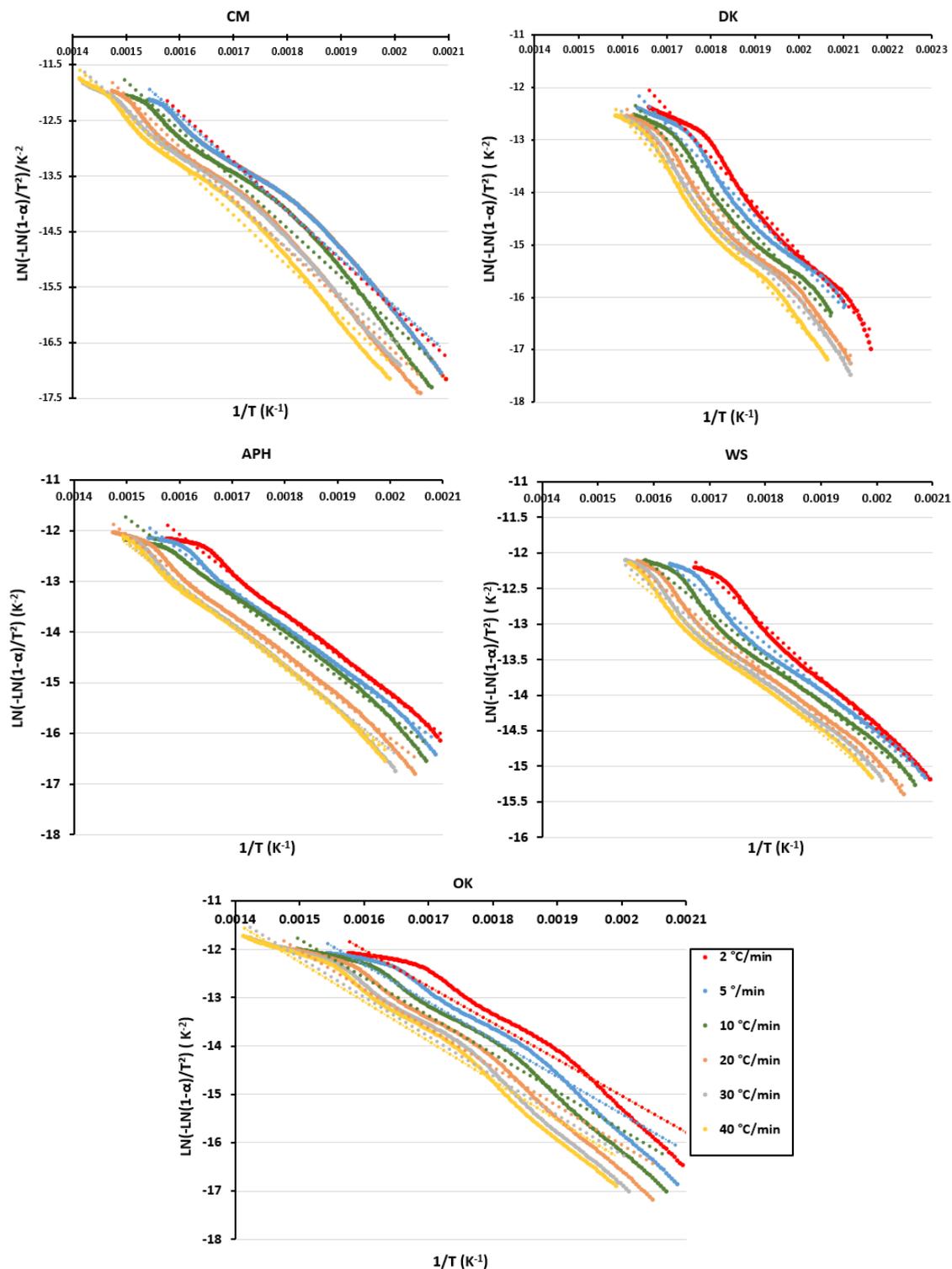


Figure 3.3 : Régression linéaire selon la méthode Coats Redfern à différentes vitesses de chauffe.

Concernant la méthode KAS, le coefficient de corrélation varie entre 0.955 et 0.986 à des taux de conversion inférieures à 0.80. Au-delà de ce taux de conversion, la linéarisation selon cette méthode ne peut pas être assurée et le coefficient de corrélation prend des

CHAPITRE III : ETUDE DU COMPORTEMENT PYROLYTIQUE DE DIFFÉRENTES BIOMASSES MÉDITERRANÉENNES

valeurs comprises entre 0.4 et 0.8. Sauf pour la biomasse APH, la perturbation est observée à partir d'un taux de conversion égale à 0.75.

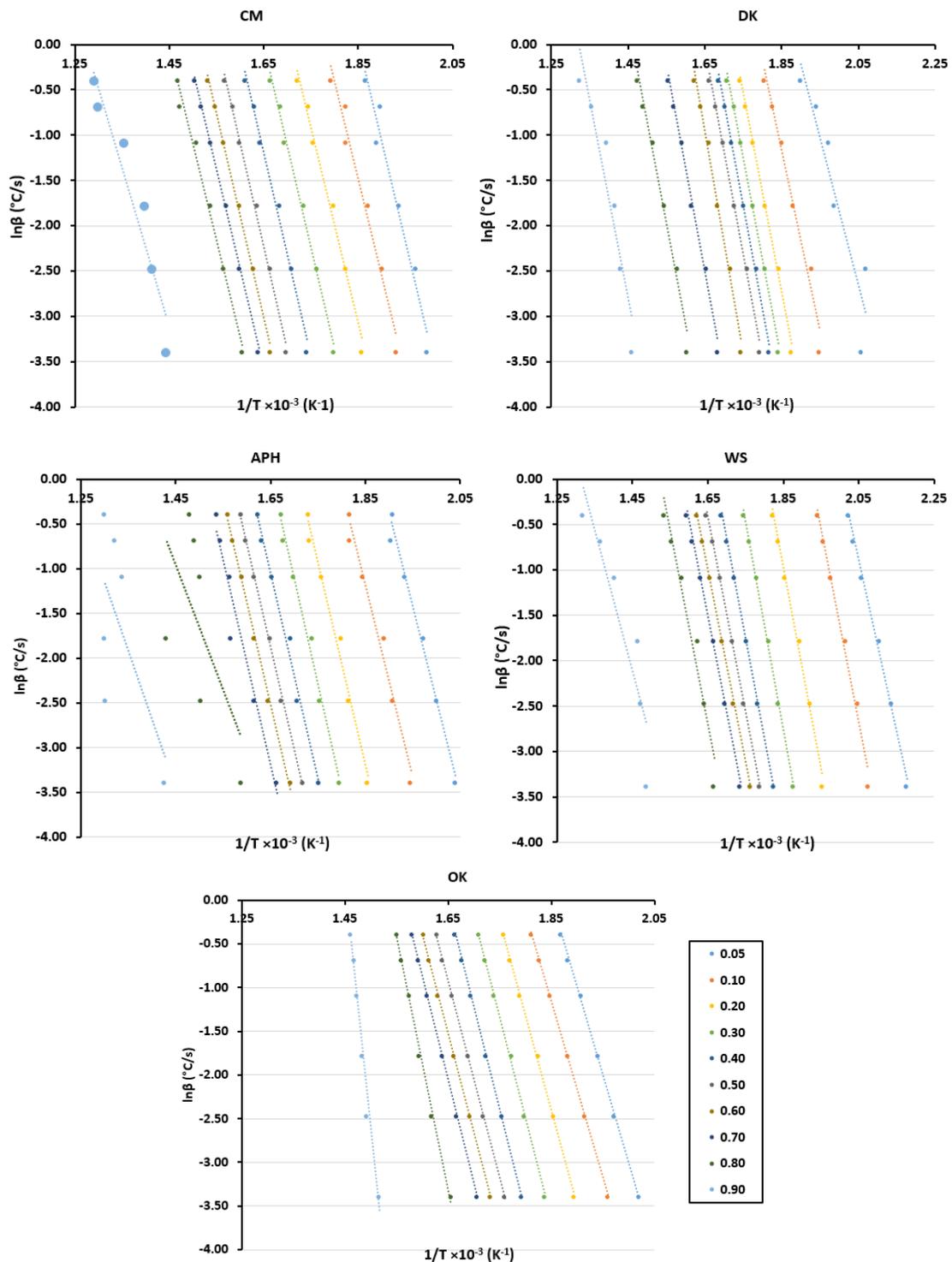


Figure 3.4 : Régression linéaire selon la méthode KAS.

La figure (3.5) montre l'évolution de l'énergie d'activation des biomasses déterminée par la méthode KAS. Comme déjà rapporté dans des travaux précédents [154], la méthode

CHAPITRE III : ETUDE DU COMPORTEMENT PYROLYTIQUE DE DIFFÉRENTES BIOMASSES MÉDITERRANÉENNES

isoconversionnelle Flynn – Wall – Ozawa (FWO) peut donner des résultats similaires que la méthode KAS.

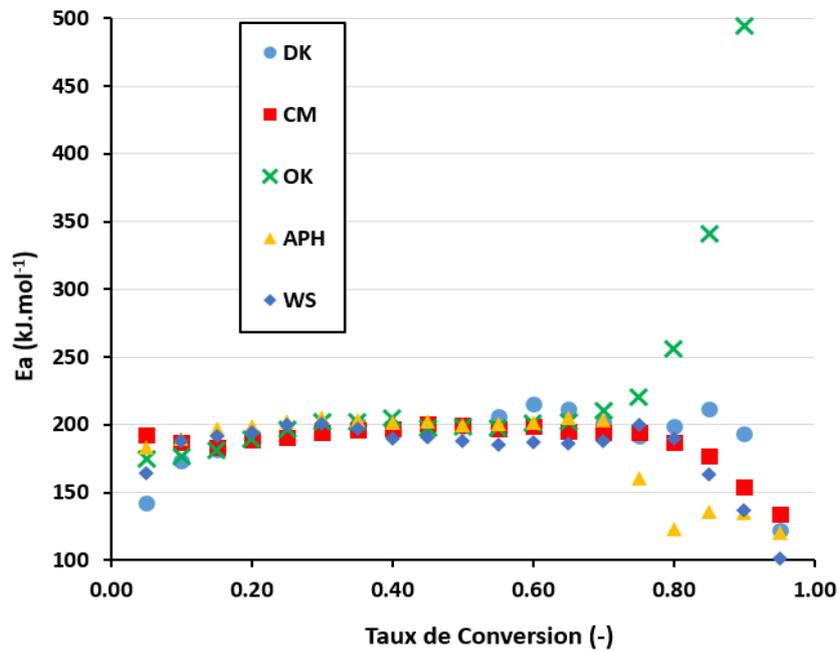


Figure 3.5 : Evolution de l'énergie d'activation de la pyrolyse des différentes biomasses en fonction du de taux de conversion selon la méthode KAS.

Le coefficient de corrélation dans le cas de la méthode DAEM reste généralement élevé et varie entre 0.92 et 1 sauf pour la biomasse CM où le coefficient de corrélation égale à 0.88 au taux de conversion de 0.9, comme montre la figure (3.6).

CHAPITRE III : ETUDE DU COMPORTEMENT PYROLYTIQUE DE DIFFÉRENTES BIOMASSES MÉDITERRANÉENNES

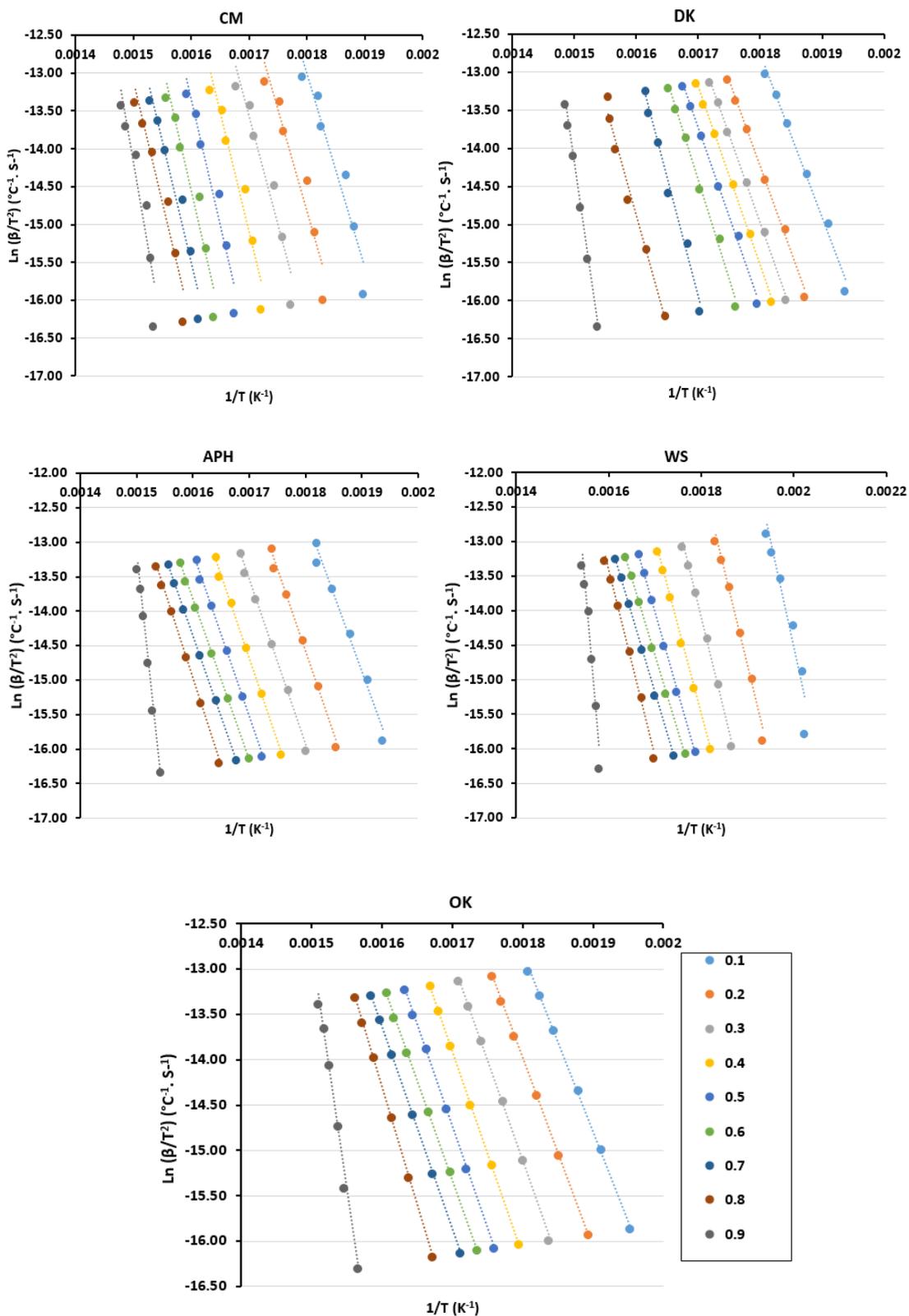


Figure 3.6 : Régression linéaire selon la méthode DAEM.

CHAPITRE III : ETUDE DU COMPORTEMENT PYROLYTIQUE DE DIFFÉRENTES BIOMASSES MÉDITERRANÉENNES

Dans la méthode DAEM, l'énergie d'activation montre une distribution étroite. En outre, la tendance des courbes de cette distribution est très similaire à la distribution trouvée par la méthode KAS comme le montre la figure (3.7).

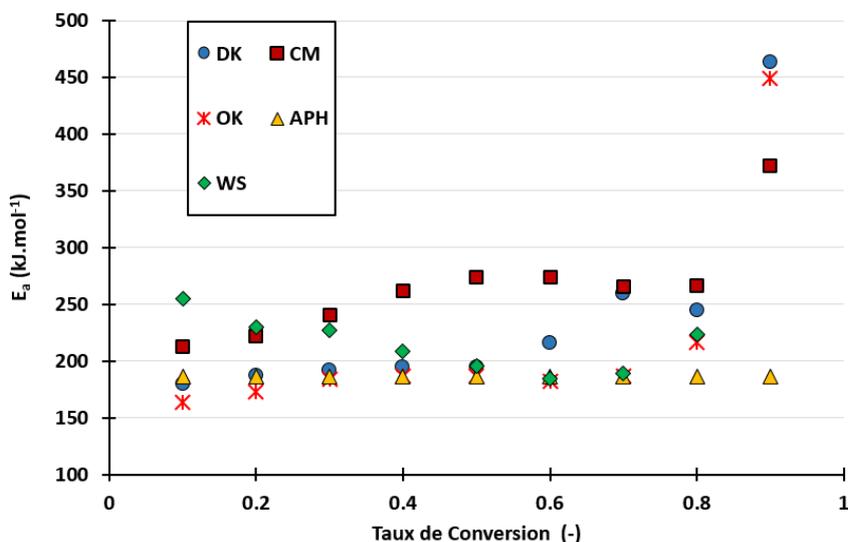


Figure 3.7 : L'évolution de l'énergie d'activation en fonction de taux de conversion selon la méthode DAEM.

Cependant, il existe quelques différences dans les valeurs des énergies d'activation. De plus, à certain taux de conversion élevé, la méthode donne des valeurs d'énergie d'activation aberrantes comme celles trouvées dans la méthode KAS.

Dans la méthode NLSM, la détermination des paramètres cinétiques de la réaction de pyrolyse est basée sur l'évaluation et l'optimisation des paramètres cinétiques des trois biopolymères qui constituent la biomasse lignocellulosique ; cellulose, hemicellulose et lignine. À partir de la courbe de cinétique des trois polymères, la courbe DTG de la biomasse, qui représente la vitesse globale de la réaction de pyrolyse, peut être reconstruite. Les paramètres cinétiques ont été calculés à partir des courbes DTG de différentes vitesses de chauffe et donnés dans le tableau (3.2).

CHAPITRE III : ETUDE DU COMPORTEMENT PYROLYTIQUE DE DIFFÉRENTES BIOMASSES MÉDITERRANÉENNES

Tableau 3.2 : Paramètres cinétiques de cellulose, hémicellulose et lignine pour différentes biomasses selon la méthode NLSM.

		Cellulose	Hemicellulose	Lignin
OK	ln(A) (s ⁻¹)	15.15	10.46	1.84
	Ea (kJ.mol ⁻¹)	195.98	132.96	60.34
CM	ln(A) (s ⁻¹)	11.25	10.14	2.16
	Ea (kJ/mol ⁻¹)	165.20	135.69	65.65
APH	ln(A) (s ⁻¹)	10.99	8.79	2.31
	Ea (kJ.mol ⁻¹)	154.50	118.60	68.15
WS	ln(A) (s ⁻¹)	10.99	7.73	1.90
	Ea (kJ.mol ⁻¹)	148.10	101.48	60.86
DK	ln(A) (s ⁻¹)	11.02	15.89	1.06
	Ea (kJ.mol ⁻¹)	154.85	193.85	53.87

La figure (3.8) montre un exemple de courbes DTG de superposition expérimentale et modélisation pour une vitesse de chauffe de 2 °C.min⁻¹. Comme le montre cette figure, l'algorithme est capable de reconstruire la courbe DTG mais avec quelques difficultés particulièrement au niveau de la transition d'un polymère à l'autre (notamment pour la biomasse CM et DK).

CHAPITRE III : ETUDE DU COMPORTEMENT PYROLYTIQUE DE DIFFÉRENTES BIOMASSES MÉDITERRANÉENNES

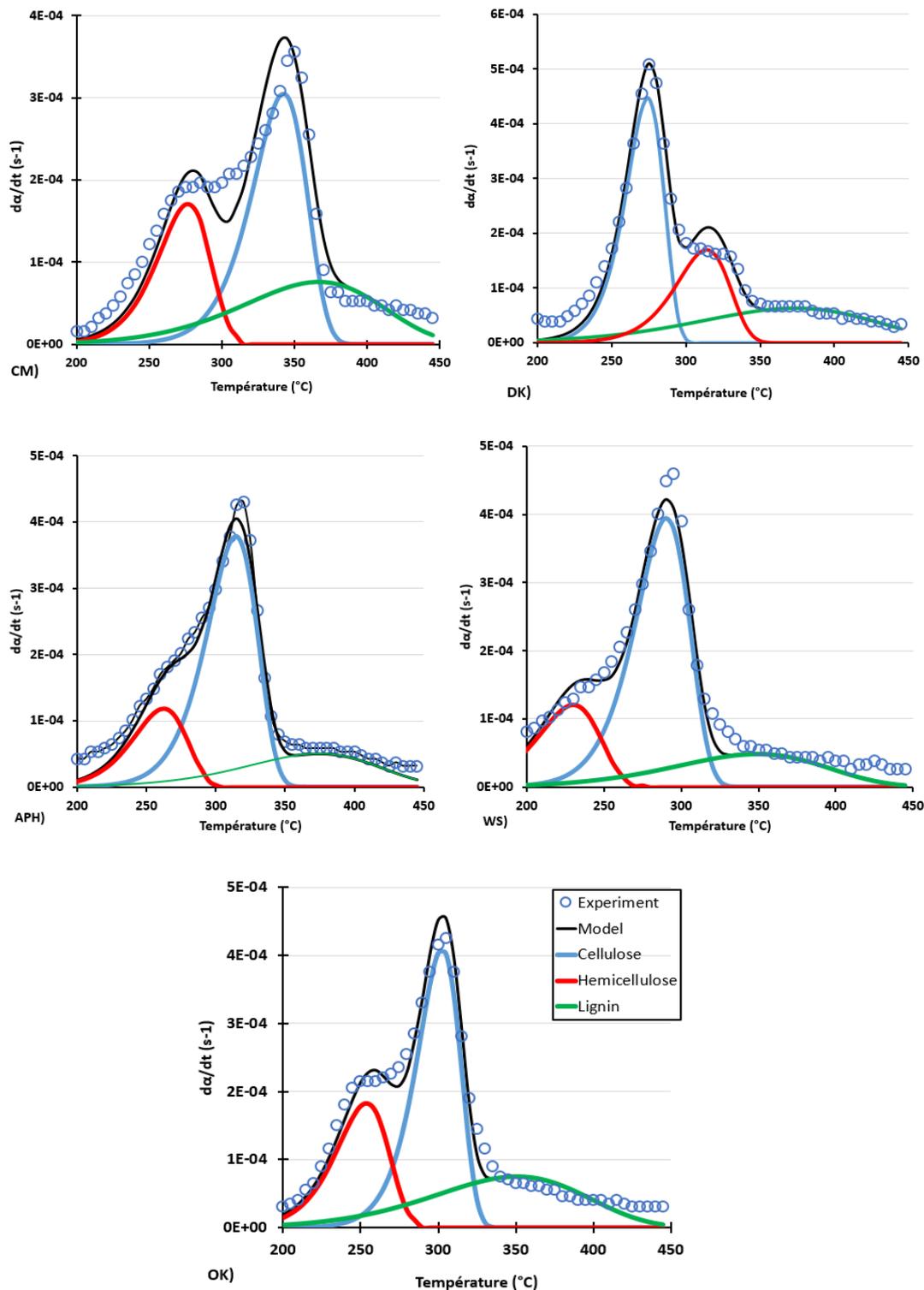


Figure. 3.8 : Expérimentation et modélisation des courbes DTG selon NLSM pour différentes biomasses à $2\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

Le tableau (3.3) résume l'énergie d'activation et le facteur pré-exponentiel des différentes biomasses en utilisant les méthodes mentionnées ci-dessus.

*CHAPITRE III : ETUDE DU COMPORTEMENT PYROLYTIQUE DE DIFFÉRENTES
BIOMASSES MÉDITERRANÉENNES*

Tableau 3.3 : Tableau récapitulatif de l'énergie d'activation et du facteur pré-exponentiel des différentes biomasses.

Biomasse	Notre travail								Littérature			
	Kissinger		KAS ($\alpha=0.05-0.75$)		Coats Redfern		DAEM		Paramètres cinétiques		Méthode	Référence
	E_a (kJ.mol ⁻¹)	A (s ⁻¹)	E_a (kJ.mol ⁻¹)	A (s ⁻¹)								
CM	169.62	7.37E+08	194.16	1.02E+21	73.39	1.27E+04	252.05	9.00E+20	Non disponible			
OK	163.19	1.18E+09	193.56	7.09E+20	74.08	1.43E+04	184.85	2.68E+15	135.48	2.59E+14	FWO	[170]
									130.03 ($\alpha=0.1-0.6$)	1.18E+10	KAS	
APH	168.74	1.61E+09	197.08	6.67E+20	65.80	3.23E+02	186.63	2.59E+16	253 ($\alpha=0.3-0.9$)	Non disponible	DAEM	[171]
WS	159.10	8.64E+08	197.27	1.03E+21	54.81	4.57E+03	213.89	7.71E+23	130-175 ($\alpha=0.15-0.85$)	Non disponible	FWO	[171]
DK	180.41	3.79E+11	190.17	3.48E+21	76.77	1.27E+04	208.32	4.66E+19	20.24	1.64E+3	Coats Redfern	[153]
									162.12	1.12E+14	Kissinger	[172]

3.2.3 Discussion

Généralement, la température optimale de pyrolyse de biomasse pour maximiser le rendement en bio-huile est de l'ordre de 450 à 550 °C.

Comme on peut le voir, cette plage de température est supérieure aux températures caractéristiques trouvées par les mesures ATG (T_i , T_f et T_{max} comme indiqué dans le tableau (3.1)). La température T_{max} mesurée par ATG peut en principe être utilisée pour la conception du réacteur de pyrolyse. En effet, à cette température (entre 296 et 359 °C selon ce travail), le taux de perte de masse accompagnant la réaction de pyrolyse est le plus élevé. Cela permet l'optimisation à la fois du temps de séjour de la particule dans le réacteur ainsi que la consommation d'énergie. Cependant, T_{max} n'est pas retenue pour la pyrolyse de la biomasse du fait qu'elle ne permet pas d'obtenir le rendement optimal en bio-huile. Dans la littérature, les caractéristiques thermiques sont généralement utilisées pour comparer la réactivité de différentes biomasses. Certains auteurs ont même défini de nouveaux paramètres à partir de ces températures pour comparer la réactivité des biomasses [168]. Outre cette utilisation, T_i et T_f sont aussi utilisées pour délimiter l'intervalle de température pour les études cinétiques.

Comme le montre le tableau (3.3), les méthodes cinétiques ont montré certaines différences dans les valeurs de l'énergie d'activation et du facteur pré-exponentiel, en particulier avec la méthode Coats – Redfern. Selon la littérature, la méthode Kissinger est la plus utilisée pour la détermination cinétique en utilisant l'analyse thermogravimétrique. En effet, cette relation a été développée pour les substances monoculaires. Cependant, comme la biomasse est composée de trois biopolymères complexes (cellulose, hémicellulose et lignine), l'utilisation de la relation Kissinger peut entraîner des erreurs.

KAS et DAEM sont des méthodes très utilisées pour déterminer la cinétique par ATG. Cependant, à des températures élevées, ces méthodes présentent certaines limites liées à la diminution de la précision sur le poids en raison de la faible quantité restante dans le creuset. Au-dessus d'un taux de conversion de 0.75, l'énergie d'activation est soit très élevée ou soit très faible et n'a aucune signification physique. Par conséquent, l'énergie d'activation moyenne selon la méthode KAS a été calculée sur la base de la conversion entre 0.05 et 0.75. Malgré les différences dans l'origine des biomasses étudiées au niveau des températures caractéristiques T_i , T_{max} et T_f , les méthodes KAS, Kissinger et DAEM ont donné des énergies d'activation proches pour les différents échantillons.

CHAPITRE III : ETUDE DU COMPORTEMENT PYROLYTIQUE DE DIFFÉRENTES BIOMASSES MÉDITERRANÉENNES

La méthode Coats – Redfern a donné une faible énergie d'activation de l'ordre de 54.81 à 76.77 kJ.mol^{-1} , par rapport à l'énergie d'activation de la pyrolyse de la biomasse trouvée dans la littérature (tableau (3.4)).

Par rapport à la méthode NLSM, il est difficile de comparer directement les paramètres cinétiques des différents biopolymères avec les paramètres trouvés par les quatre méthodes mentionnées ci-dessus. L'avantage de cette méthode est qu'elle assure la reproduction exacte des courbes DTG, donc, des taux de conversion en fonction de la température.

La figure (3.9) montre l'évolution des énergies d'activation trouvées par différentes méthodes pour la biomasse APH. Les méthodes KAS et DAEM montrent presque une distribution d'énergie d'activation de superposition. L'énergie d'activation moyenne trouvée par ces deux méthodes est la plus élevée (environ 190 kJ.mol^{-1}). La méthode Kissinger donne une énergie d'activation proche de celle de la cellulose par la méthode NLSM. Cela peut être logique car la méthode Kissinger est basée sur le T_{max} de la courbe DTG. En général, cette température correspond à la dégradation de la cellulose car c'est le biopolymère majoritaire et le plus réactif de la biomasse. Cette figure montre que globalement, l'énergie d'activation reste essentiellement comprise entre 150 et 200 kJ.mol^{-1} . Hormis la méthode Coats-Redfern, qui donne une valeur proche de celle de la lignine déterminée par la méthode NLSM, elle est d'environ 70 kJ.mol^{-1} . De plus, l'hémicellulose donne une énergie d'activation moyenne de 118 kJ.mol^{-1} .

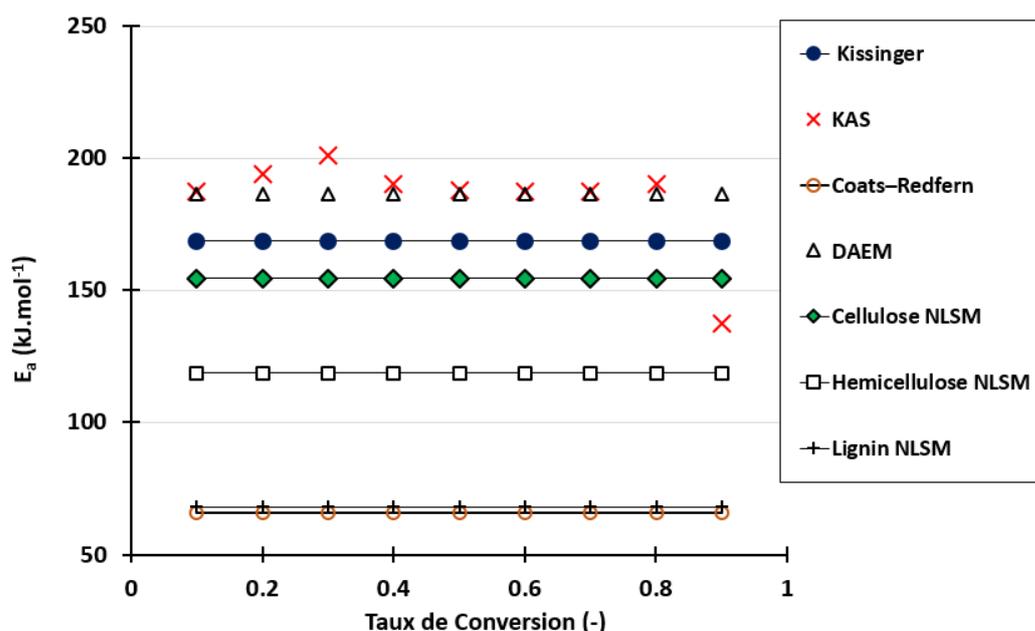


Figure 3.9 : Distribution d'énergie d'activation avec le taux de conversion selon différentes méthodes utilisées dans ce travail.

3.3 Pyrolyse des biomasses méditerranéennes dans un réacteur semi-continu

3.3.1 Influence de la température sur les produits de la pyrolyse

La température de la pyrolyse est le paramètre le plus important influençant les rendements des produits de la pyrolyse de la biomasse lignocellulosique. Le rôle principal de la température est de fournir la chaleur nécessaire à la décomposition et à la fragmentation de la biomasse [173]. La figure (3.10) montre l'influence de la température sur les rendements des produits de la pyrolyse des biomasses en biocharbons, biohuile et gaz. Ces expériences ont été réalisées en faisant varier la température entre 400 et 550 °C par un palier de 50 °C.

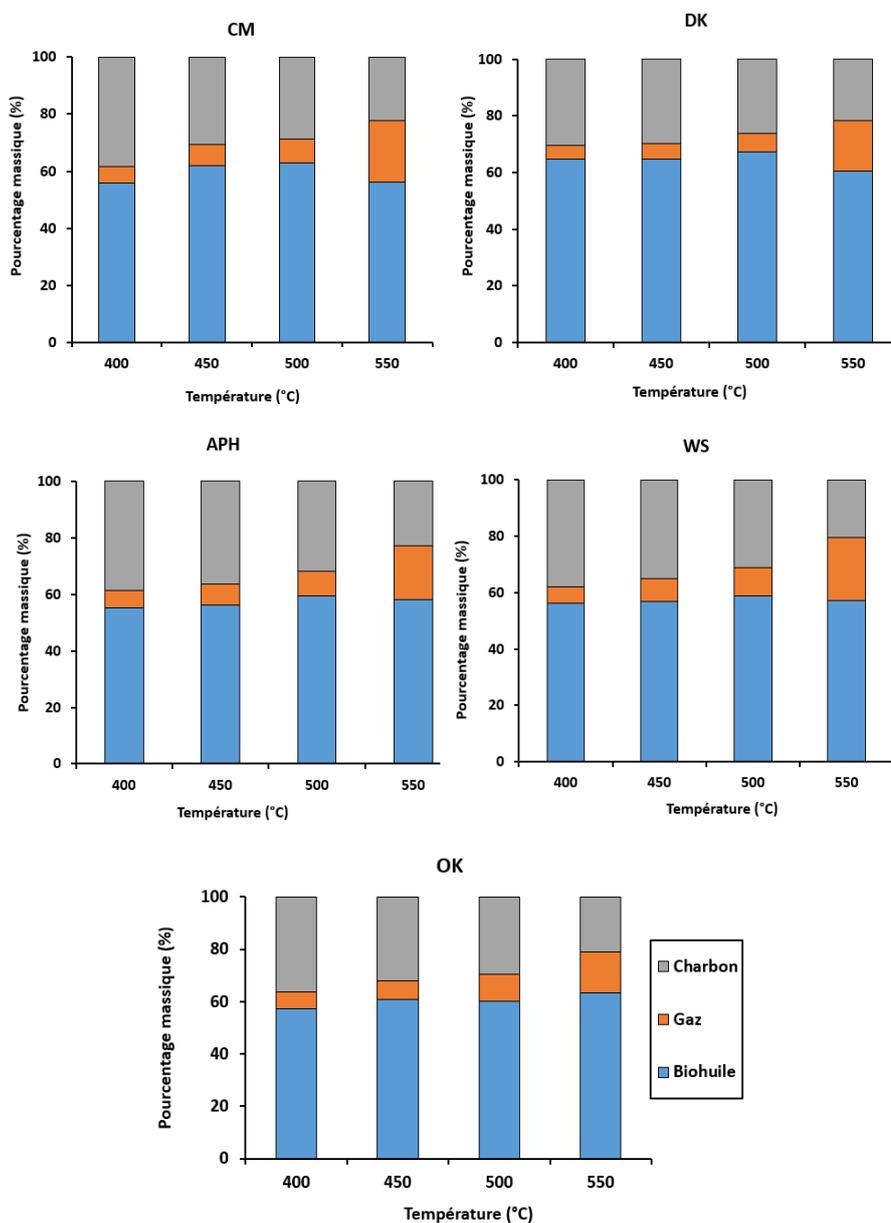


Figure 3.10 : Effet de la température sur la distribution des produits de la pyrolyse.

CHAPITRE III : ETUDE DU COMPORTEMENT PYROLYTIQUE DE DIFFÉRENTES BIOMASSES MÉDITERRANÉENNES

On peut constater que pour les biomasses Ciste de Montpellier CM, Noyaux des dattes DK, Coques de pin d'Alep APH et la paille de blé WS, l'élévation de la température intensifie la production de la biohuile pour atteindre un rendement maximal à une température d'environ 500°C. Cette température favorise la formation des produits condensables. Au-delà de cette température, le rendement en biohuile diminue à l'exception de la biomasse Noyaux d'olive OK où le rendement de biohuile continue d'augmenter jusqu'à 550°C comme le montre la figure (3.10). Cela est dû à l'énergie disponible pour rompre les fortes liaisons organiques, comme rapporté dans la littérature [174].

La diminution du rendement de la bio-huile à des températures plus élevées peut être expliquée par les réactions de craquage des vapeurs de pyrolyse, qui donnent lieu à des produits gazeux [175].

Les rendements maximaux en bio-huile sont 63%, 59.4%, 58.68% et 67.23% pour CM, APH, WS et DK, respectivement à la température 500 °C et 63.44% pour OK à la température 550 °C. Il est bien clair que l'augmentation de la température de pyrolyse entraîne une augmentation du rendement en gaz et une réduction du rendement en charbon. Avec une température atteignant 550 °C, les rendements en gaz varient entre 15.56 et 22.38% pour toutes les biomasses. Des comportements similaires ont été observés lors de la pyrolyse de différentes matières premières dans des études antérieures [176].

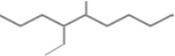
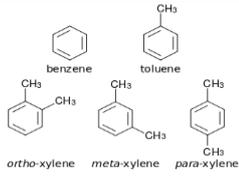
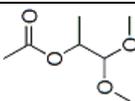
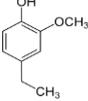
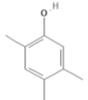
3.3.2 Caractérisation de la bio-huile de pyrolyse

L'analyse chromatographique montre que les bio-huiles produites sont composées de mélanges complexes de composés chimiques à haute teneur en oxygène. Les molécules sont classées en 12 familles chimiques présentes dans la bio-huile, comme indiqué dans le tableau (3.4).

Les familles considérées dans cette étude sont les acides carboxyliques, les phénols, les cétones, les esters, les alcools, les aldéhydes, les sucres, les alcanes, les aromatiques (benzène, toluène et xylène), amides et furannes. Ces composés, lorsqu'ils sont fractionnés, peuvent être utilisés comme matière première pour les produits chimiques. La teneur élevée en oxygène est due à la présence de groupes fonctionnels oxygénés tels que les groupes alcool, aldéhyde, acides carboxyliques, cétones et furanes produits lors de la pyrolyse de l'holocellulose [173], [177].

CHAPITRE III : ETUDE DU COMPORTEMENT PYROLYTIQUE DE DIFFÉRENTES BIOMASSES MÉDITERRANÉENNES

Tableau 3.4 : Les familles chimiques et les composés les plus abondants dans la biohuile de pyrolyse.

Famille Chimique	Le composé le plus abondant	Formule moléculaire	structure chimique
Acides carboxyliques	Acide acétique	$C_2H_4O_2$	
Alcanes	Nonane, 4-ethyl-5-methyl-	$C_{12}H_{26}$	
Aromatiques	Aromatiques	C_6H_6 , C_7H_8 , C_8H_{10}	
Alcools	2-Furanmethanol	$C_5H_6O_2$	
Aldéhydes	Furfural	$C_5H_4O_2$	
Amides	Butyramide, 2,2,3,3-tetramethyl-	$C_8H_{17}NO$	
Cétones	Acétone	C_3H_6O	
Esters	2-Propanol, 1,1-dimethoxy-, acetate	$C_7H_{14}O_4$	
Furanes	Furan, 2,3,5-trimethyl-	$C_7H_{10}O$	
Gaïacols	4-Ethyl guaiacol	$C_9H_{12}O_2$	
Phénols	Phenol, 2,4,5-trimethyl-	$C_9H_{12}O$	
Sucres	Levoglucosan	$C_6H_{10}O_5$	

La figure (3.11) montre la composition de la bio-huile obtenue à 500 °C pour CM, DK, APH et WS et à 550 °C pour OK. La composition des échantillons des bio-huiles obtenus à d'autres températures est donnée dans l'annexe B.

CHAPITRE III : ETUDE DU COMPORTEMENT PYROLYTIQUE DE DIFFÉRENTES BIOMASSES MÉDITERRANÉENNES

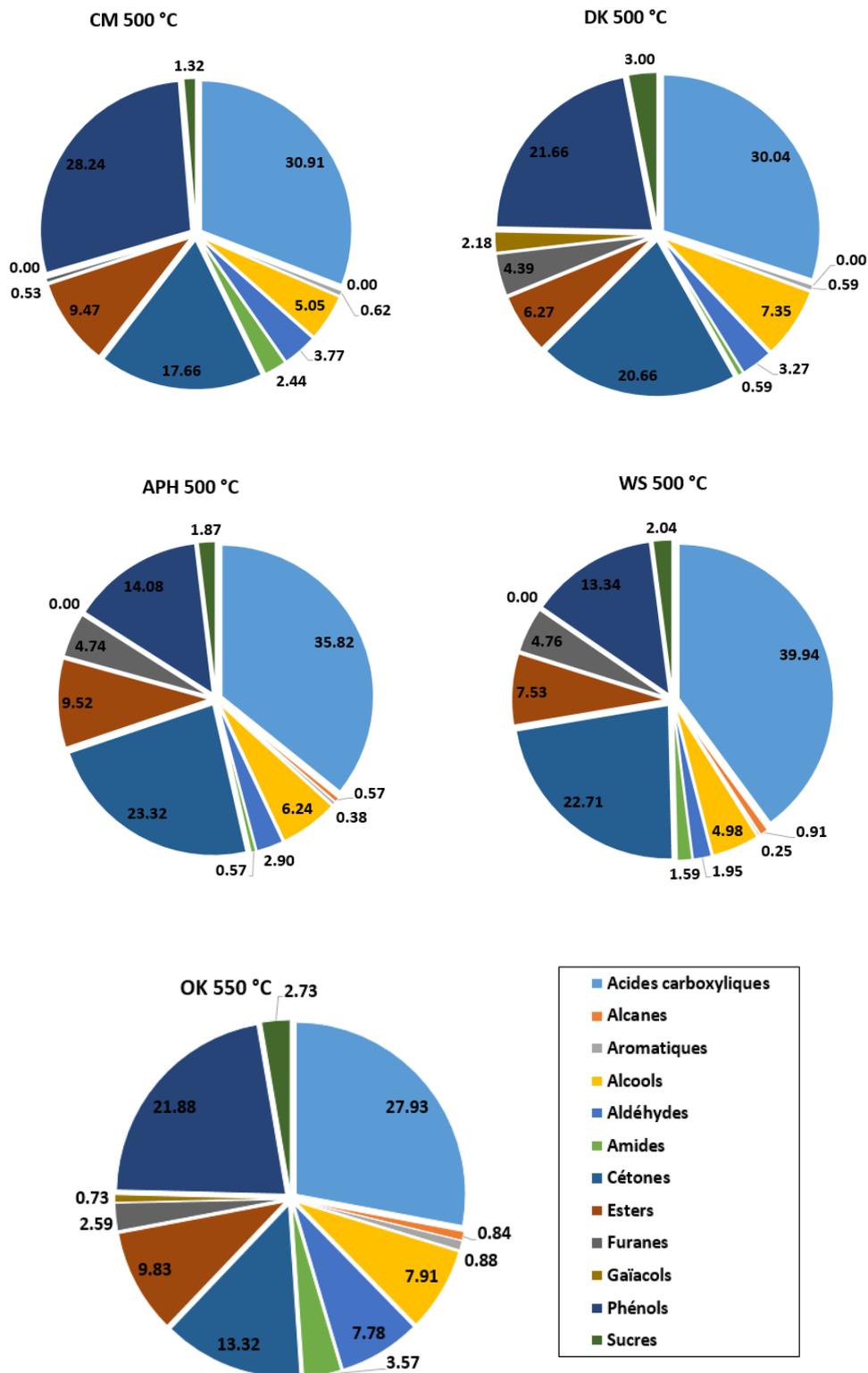


Figure 3.11 : Groupes chimiques présents dans les échantillons de bio-huile produits à la température optimale pour la production de biohuile.

CHAPITRE III : ETUDE DU COMPORTEMENT PYROLYTIQUE DE DIFFÉRENTES BIOMASSES MÉDITERRANÉENNES

Globalement, les composés chimiques présents dans les différents échantillons de la bio-huile sont les mêmes pour les différentes biomasses. Cependant, la composition change d'une biomasse à une autre, ce qui concorde avec les résultats de Biswas et al. [175].

Cela est dû à plusieurs causes possibles, probablement à la composition initiale des biopolymères (cellulose, hémicellulose et lignine comme le montrent les courbes ATG) et à l'effet des minéraux.

Mohabeer et al. [178] ont affirmé dans leur travail que les principaux produits liquides issus de la pyrolyse du bois de hêtre et de l'anas de lin sont les acides carboxyliques et des composés phénoliques, suivis par les cétones, ce qui est en accord avec nos résultats.

Un pourcentage compris entre 30.04% et 39.94% d'acides carboxyliques est obtenu pour CM, DK, APH et WS à 500°C et de 27.93% pour OK à 550 °C, confirmant ainsi que les acides carboxyliques constituent le groupe chimique prédominant. En outre, le phénol et les cétones constituent les deuxième et troisième groupes chimiques les plus présents.

La composition restante de la bio-huile est partagée en esters, aromatiques, alcools, aldéhydes, amides, furannes, gaïacols, sucres et alcanes avec des faibles fractions. Cependant, des différences sont observées pour les composés mineurs. En effet, aucun gaïacol et ni alcane n'est présent dans les huiles pyrolytiques de CM. Cette différence peut provenir de la différence structurelle inhérente et de la teneur de biomasse en minéraux.

Afin d'illustrer l'effet de la température sur la composition de la bio-huile, les évolutions des rendements en masse des acides carboxyliques, des phénols et des sucres sont présentées dans les différents graphiques de la figure (3.12).

CHAPITRE III : ETUDE DU COMPORTEMENT PYROLYTIQUE DE DIFFÉRENTES BIOMASSES MÉDITERRANÉENNES

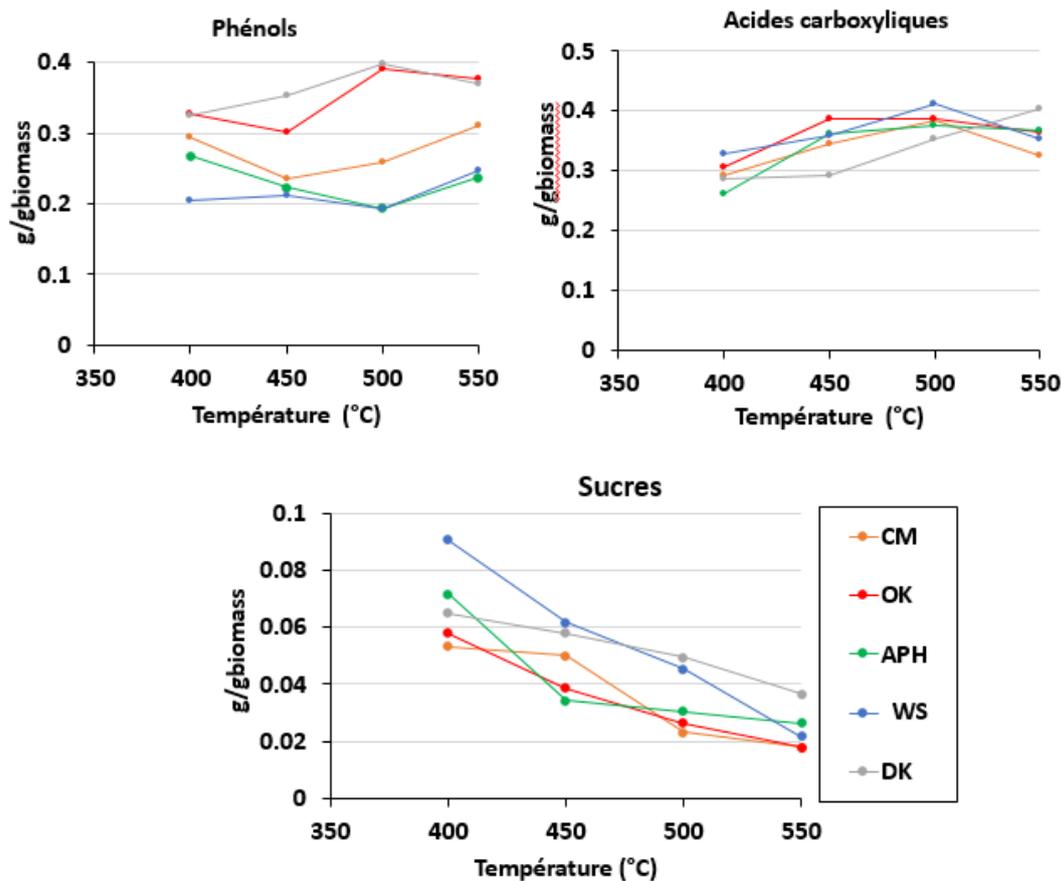


Figure 3.12 : l'effet de la température sur les évolutions des rendements massiques des acides carboxyliques, phénols et sucres.

On constate globalement que, les quantités d'acides carboxyliques augmentent légèrement avec l'augmentation de la température pour atteindre une valeur maximale à 500 °C et diminuent par la suite, sauf pour le DK. Le rendement massique en acide carboxylique varie entre 0.26 et 0.41 g/g de biomasse. Cette teneur élevée est à l'origine du caractère acide de la bio-huile.

Le rendement massique en phénols ne montre pas d'évolution nette avec le changement de la température. Il est toutefois à noter que la pyrolyse des biomasses OK et DK produit une grande quantité de phénols, ce qui peut être expliqué par la grande quantité de lignine contenue dans ces échantillons par rapport aux autres biomasses.

Avec l'augmentation de la température, le rendement massique en sucre dans les différents cas a tendance à baisser ; on peut donc déduire que l'augmentation de la température favorise le craquage des sucres.

3.3.3 Composition des produits gazeux non condensables

Comme illustré sur la figure (3.10), le rendement total des gaz non condensables augmente avec l'augmentation de la température qui favorise les réactions de craquage. La Figure (3.13) montre la composition de ces gaz à différentes températures.

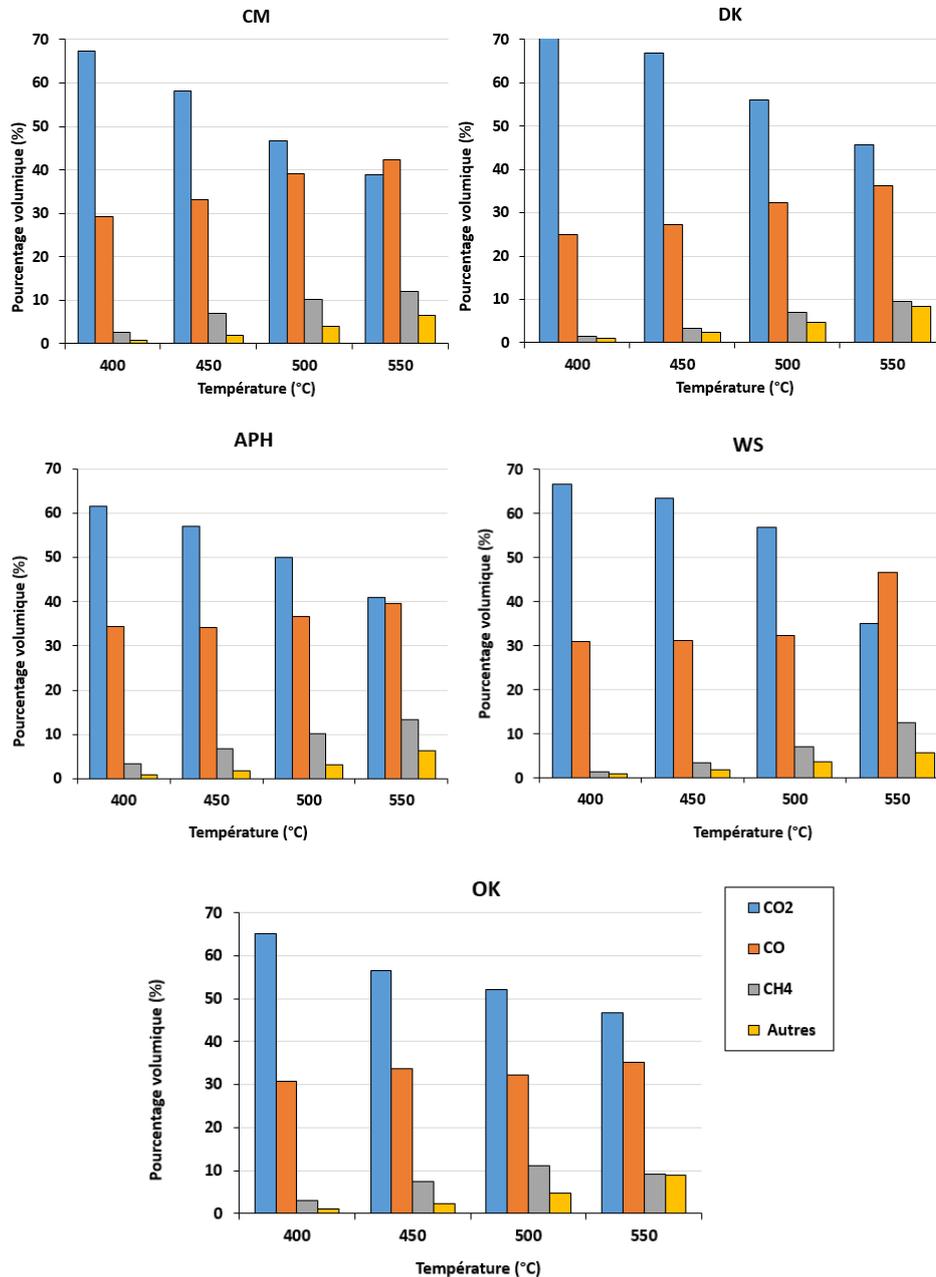


Figure 3.13 : Effet de la température sur la composition des gaz produits.

Les produits gazeux sont essentiellement constitués de dioxyde de carbone, monoxyde de carbone, méthane, éthylène et éthane. Sur cette même figure (3.12), la légende «Autres»

CHAPITRE III : ETUDE DU COMPORTEMENT PYROLYTIQUE DE DIFFÉRENTES BIOMASSES MÉDITERRANÉENNES

représente la fraction globale de C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_4 et H_2 , ayant tous de faibles fractions. La composition de ce mélange est indiquée dans l'annexe B.

La somme des pourcentages $\{CO + CO_2\}$ représente 80 à 98 % du gaz. Le pourcentage d'hydrogène dans le gaz de pyrolyse est relativement faible (≤ 3 %). La concentration en hydrocarbures légers (C_2H_4 , C_2H_6 et C_3H_4) est également faible (environ 6 %).

Pour les cinq biomasses, la température de pyrolyse a une influence sur la composition du gaz (figure 3.4). À une température de 400 °C, le gaz est composé quasi exclusivement de CO et CO_2 (99%). L'augmentation de la température mène à une réduction de la concentration de CO_2 produite qui contraste avec une augmentation de CO, H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 et C_3H_4 .

3.4 Conclusion

Dans ce travail, des expériences ont été menées dans un appareil ATG et un réacteur semi-continu pour étudier le comportement pyrolytique de cinq différentes biomasses. Les principales conclusions peuvent être énumérées de la manière suivante :

- 1- La température d'ignition de la pyrolyse est globalement comprise entre 171 et 215 °C.
- 2- Globalement, l'énergie d'activation reste essentiellement comprise entre 150 et 200 $kJ.mol^{-1}$. Sauf la méthode Coats-Redfern, qui donne une valeur proche de celle de la lignine déterminée par la méthode NLSM, elle est d'environ 70 $kJ.mol^{-1}$
- 3- Les rendements maximaux en bio-huile à la température optimale sont compris entre 58.68 et 67.23%.
- 4- Concernant la composition de la biohuile, la principale famille est celle des acides carboxyliques (26.58-39.96%) suivis par les phénols (13.34-28.24%), puis les cétones (12.01-24.94%) et les esters (6.62-15.94%). Globalement, la différence de pourcentage des familles d'une biomasse à l'autre est inférieure à 5%.
- 5- Les aromatiques, qui représentent la fraction la plus souhaitée dans la bio-huile, se trouvent dans les échantillons des bio-huile à moins de 2%.
- 6- Les produits gazeux non condensables sont essentiellement constitués de CO_2 (56 à 67%), de CO (27 à 34%) et de CH_4 (3 à 7%). De petites fractions de H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 et C_3H_4 ont également été obtenues.
- 7- La valorisation de la bio-huile en réduisant la teneur en oxygène semble la priorité des travaux futurs.

CHAPITRE IV

GAZÉIFICATION DE LA BIOMASSE CISTE DE MONTPELLIER ET DES CONSTITUNANTS DE LA BIOMASSE LIGNOCELLULOSIQUE

4.1 Introduction

Une étude comparative de la gazéification en présence d'air de la biomasse Ciste de Montpellier (CM) et des trois principaux composants de la biomasse lignocellulosique (la cellulose, l'hémicellulose et la lignine) a été réalisée dans un réacteur semi-continu. Pour chaque échantillon, l'effet de la température (750-900 °C) et de la fraction d'air dans l'azote (0%-48%) sur la gazéification a été étudié. Le rendement des produits ainsi que la composition des produits gazeux et du goudron ont été discutés.

Dans toutes les expériences de gazéification, deux essais ont été effectués pour chaque échantillon afin de confirmer la reproductibilité des résultats. Le temps de gazéification a été fixé à 10 minutes après l'assurance qu'il n'y avait plus de production de gaz après ce délai. Le débit total (azote +air) est fixé à 200 mL.min⁻¹

4.2 Caractérisation de la gazéification de la biomasse Ciste de Montpellier

4.2.1 Évolution des rendements des produits

L'effet de l'air comme agent de gazéification sur la distribution des produits de la gazéification de Ciste de Montpellier CM a été expérimentalement étudié en faisant varier sa fraction dans l'azote entre 0 et 48%. Comme la température est également un paramètre clé du processus de gazéification, elle a été variée de 750 à 900 °C pour chaque fraction d'air durant les expériences. Les résultats obtenus sont illustrés dans la figure (4.1).

Il est observé, d'après cette figure, que la variation de la température et de la fraction d'air a un effet crucial sur les rendements des produits. Lorsque la température de réaction augmente de 750 à 900 °C, le rendement du gaz augmente de 37.82 à 52.31% dans le cas de la pyrolyse, de 47.39 à 56.23% à 4% d'air, de 57.69 à 68% à 8% d'air et de 60.56 à

**CHAPITRE IV : GAZÉIFICATION DE LA BIOMASSE CISTE DE MONTPELLIER ET
DES CONSTITUANTS DE LA BIOMASSE LIGNOCELLULOSIQUE**

82.04% à 12% d'air. En revanche, les rendements en goudron se déplacent vers des valeurs plus faibles : de 32.18 à 23.69%, 26.61 à 23.77%, 28.03 à 21.44% et de 23.11 à 15.96% pour 0%, 4%, 8% et 12% d'air, respectivement.

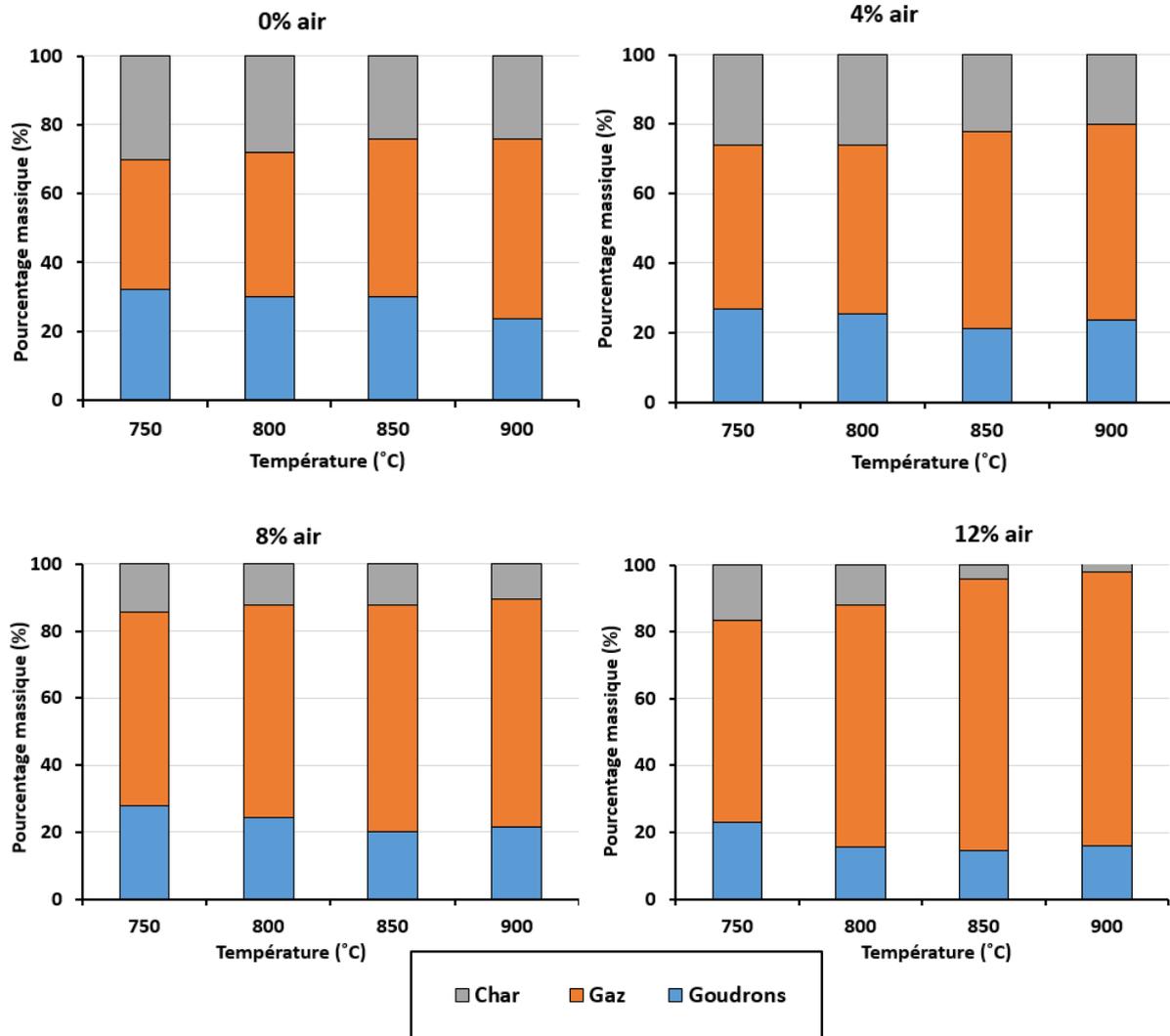


Figure 4.1 : Distribution des produits de la gazéification de Ciste de Montpellier CM à différentes températures et différentes fractions d'air.

On peut conclure qu'une température plus élevée entraîne un rendement de gaz plus élevé et favorise sa production au détriment de la formation de charbon et goudron. Des résultats similaires ont été rapportés dans la littérature sur différents matériaux de biomasse [70], [179]–[182].

Il est signalé que les températures plus élevées favorisent les réactions endothermiques, les réactions de craquage du goudron et les réactions de gazéification du charbon ce qui augmente le rendement de gaz produit [70], [180].

CHAPITRE IV : GAZÉIFICATION DE LA BIOMASSE CISTE DE MONTPELLIER ET DES CONSTITUANTS DE LA BIOMASSE LIGNOCELLULOSIQUE

Il a été observé sur la figure (4.4), à 12 % d'air, moins de charbon s'est formé par rapport aux autres fractions d'air, indiquant que plus de carbone de biomasse a réagi à cause de l'atmosphère plus oxydante dans le réacteur favorisant l'oxydation du charbon [183]. Généralement, l'environnement réactif (air / oxygène) entraîne une gazéification complète de la biomasse et augmente de manière significative le rendement des produits gazeux, d'où une réduction considérable des rendements de goudron et du résidu solide [179]. A l'inverse un environnement inerte (azote / argon) facilite la dévolatilisation (pyrolyse) produisant plus de char [184].

En résumé, l'augmentation de la fraction d'air et de la température génère plus d'énergie pour la pyrolyse et la gazéification et augmente l'efficacité de la conversion du carbone de la biomasse [185].

4.2.2 Compositions des produits gazeux

L'effet de la fraction d'air et de la température sur la composition du gaz obtenus par la gazéification de la biomasse CM a été étudié. L'analyse par chromatographie en phase gazeuse montre que CO, H₂ et CH₄ sont les produits gazeux prépondérants. La figure (4.2) présente l'évolution de la distribution des produits gazeux en fonction de la température et de fraction d'air.

Dans les différents cas de gazéification, les pourcentages de CO et de H₂ augmentent de manière significative avec l'augmentation de la température, alors que les pourcentages de CO₂, CH₄ et C₂H₂ diminuent. Ce comportement est en accord avec différents travaux de la littérature [86], [186]–[188].

Le pourcentage d'hydrogène produit par la pyrolyse de la biomasse est le plus élevée par rapport aux autres cas de gazéification, où une valeur maximale de 31.49% a été obtenue à 900 °C. Le pourcentage de CO atteint un maximum de 48.91% à 900 °C lorsque la fraction d'air est égale à 4%. Ahmed et Gupta [183] ont noté qu'à des faibles fractions d'air (atmosphère moins riche en oxygène), le carbone se transforme plus en CO qu'en CO₂.

CHAPITRE IV : GAZÉIFICATION DE LA BIOMASSE CISTE DE MONTPELLIER ET
DES CONSTITUANTS DE LA BIOMASSE LIGNOCELLULOSIQUE

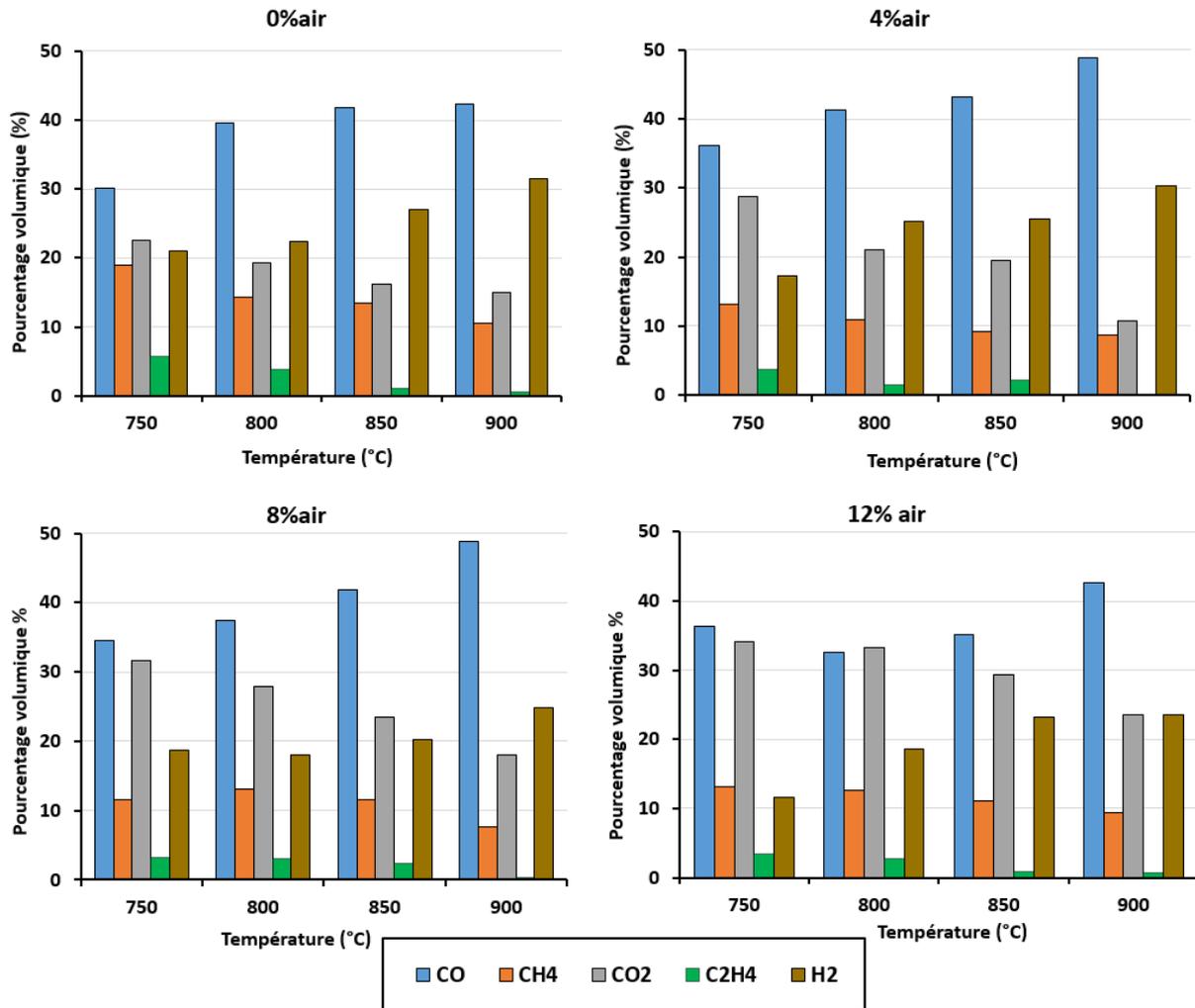


Figure 4.2 : Composition des gaz produits par la gazéification de la biomasse CM.

Les forts pourcentages d'hydrogène et de CO soulignent que les réactions gaz-solide sont prédominantes. La décomposition complète des hydrocarbures à longue chaîne durant la phase de pyrolyse provoque la formation de charbon et de gaz, qui réagissent avec l'oxygène lors de la phase de gazéification. Egalement, l'augmentation de la température favorise les réactions endothermiques, notamment les réactions de Boudouard ($\text{CO}_2 + \text{C} \rightarrow 2\text{CO}$) et les Réactions eau-gaz ($\text{C} + \text{H}_2\text{O} (\text{g}) \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2$) [185], [189]–[191], conduisant à une augmentation des teneurs en H_2 et en CO et à une diminution des teneurs en CH_4 et en CO_2 .

En outre, on peut aussi dire que lorsque la fraction d'air augmente, la production de CO, H_2 et CH_4 diminue.

L'effet de ce paramètre est bien montré dans la figure (4.3), qui représente la composition des gaz produits à 900 °C à différentes fractions d'air : 0 %, 4 %, 8 %, 12 %, 24 % et 48 %.

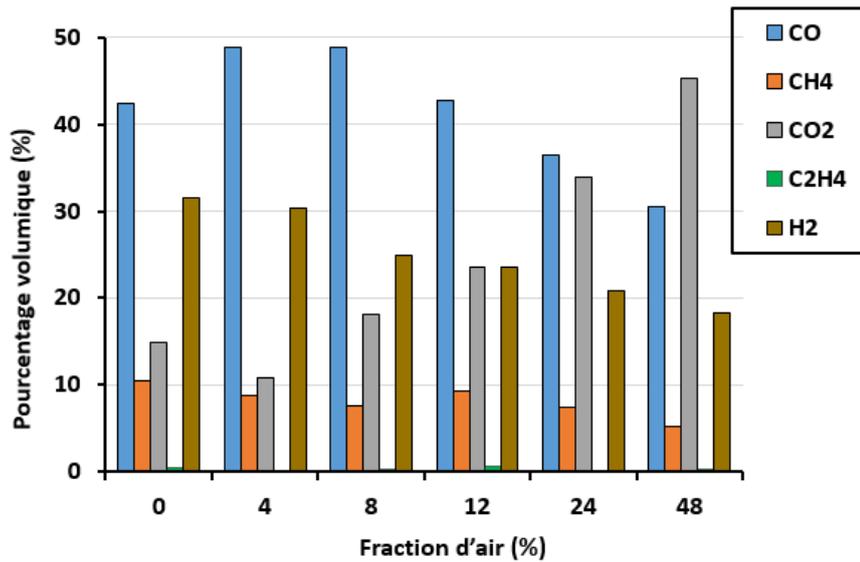


Figure 4.3 : Evolutions de la composition des produits gazeux en fonction de la fraction d'air à 900°C.

La concentration de CO₂ diminue de 14.97 à 10.75 % avec une augmentation de la fraction d'air de 0 à 4 %. Cependant, à partir de 4 %, la concentration de CO₂ augmente pour atteindre 45.27% lorsque la fraction d'air atteint 48 % alors que la concentration de CO, CH₄ et H₂ diminue de manière importante. Ces observations révèlent que la présence d'un excès d'air favorise l'oxydation du charbon plutôt que sa gazéification et entraîne la combustion de H₂, CH₄, CO et des hydrocarbures gazeux provenant de la pyrolyse, ce qui a pour résultat, une augmentation importante de CO₂ au détriment de H₂ et CO [70], [185].

Les résultats obtenus permettent de conclure que la fraction optimale d'air pour la gazéification de la biomasse CM est de 4 %. C'est cette fraction qui sera utilisée pour la suite de l'étude.

4.2.3 Composition des goudrons

La composition chimique du goudron formé lors de la gazéification de la biomasse varie en fonction de plusieurs paramètres tels que la nature de la biomasse, la température de réaction, le type de réacteur et l'agent de gazéification utilisé [192].

L'analyse par chromatographie GC-MS a été réalisée pour identifier les composés dans les goudrons émanant de la gazéification de la biomasse Ciste de Montpellier (CM) dans les différents cas.

CHAPITRE IV : GAZÉIFICATION DE LA BIOMASSE CISTE DE MONTPELLIER ET DES CONSTITUANTS DE LA BIOMASSE LIGNOCELLULOSIQUE

Il est à noter que la quantité de goudron récupérée est très faible à cause de la faible quantité d'échantillon de biomasse à gazéifier (0.5 g) ce qui a rendu l'évolution précise des constituants du goudron complexe.

Les principaux composés identifiés dans le goudron liquide condensé ont été regroupés en groupes chimiques :

- **Composés aromatiques AC** : benzène ; éthylbenzène ; 4-éthényl-1,2-diméthyl-, p-Xylène ; 2,4-diméthylstyrène
- **Composés aromatiques hétérogènes HAC** : m-Crésol ; 1H-indène, 2,3-dihydro-2-méthoxy-1-phényl-, cis-
- **Hydrocarbures aromatiques polycycliques légers LAPH** : (1-méthyl-2-cyclopropène-1-yl)-3,5-Dihydroxytoluène ; naphthalène, 1-(1-méthyléthyl)-naphthalène ; 1,2-dihydro-3-méthyl-naphthalène,
- **Les phénols** : phénol et ses dérivés.

Les compositions chimiques des goudrons obtenus dans différents cas de gazéification de la biomasse sont donnés dans l'annexe C.

La température et la fraction d'air influencent fortement les réactions de reformage du goudron pendant les processus de pyrolyse et de gazéification de la biomasse. Cette influence provient essentiellement des réactions potentielles de combustion partielle et de craquage hétérogène et homogène.

4.3 Caractérisation de la gazéification de la cellulose, l'hémicelluloses et la lignine

4.3.1. Évolution des rendements des produits

La distribution des produits émanant de la gazéification de la cellulose, de l'hémicellulose et de la lignine à des températures variant entre 750 et 900 °C est illustrée dans la figure (4.4). Les expériences ont été menées dans deux cas de gazéification : 0% d'air (milieu inerte/pyrolyse) et 4% d'air.

De la même manière que résultats que la figure (4.2), l'augmentation de la température et de la fraction d'air influent de manière importante sur la sur la production de gaz pour tous les échantillons.

CHAPITRE IV : GAZÉIFICATION DE LA BIOMASSE CISTE DE MONTPELLIER ET DES CONSTITUANTS DE LA BIOMASSE LIGNOCELLULOSIQUE

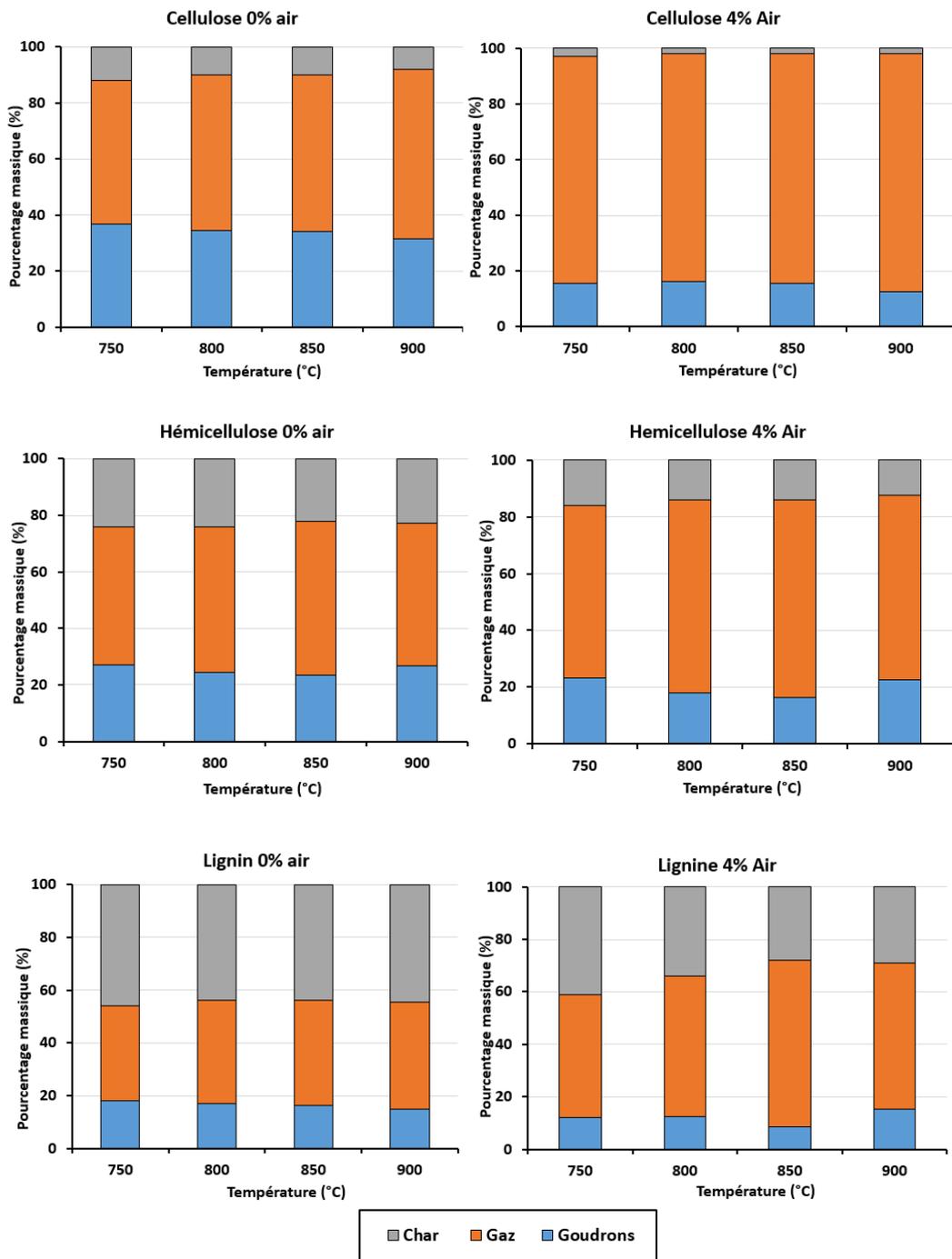


Figure 4.4 : Distribution des produits de la gazéification en fonction de la température à 0 et 4% d'air des composants de la biomasse, cellulose, hémicellulose et lignine.

Les pourcentages de gaz produit à la température maximale (900 °C) pour la gazéification de la cellulose, l'hémicellulose et la lignine atteignent 60.46%, 50.2% et 40.45%, respectivement dans le cas de la pyrolyse. Toutefois, ces pourcentages augmentent nettement avec l'introduction d'air (4 %) dans le gazéificateur pour atteindre 85.38 %, 65.28 % et 55.63% pour les trois échantillons, respectivement.

CHAPITRE IV : GAZÉIFICATION DE LA BIOMASSE CISTE DE MONTPELLIER ET DES CONSTITUANTS DE LA BIOMASSE LIGNOCELLULOSIQUE

Le charbon ainsi que les goudrons subissent la tendance opposée par rapport au gaz de synthèse vis-à-vis de l'augmentation de la température et de la fraction d'air. Exceptionnellement pour la lignine, à des températures élevées, peu de goudron s'est formé, sa récupération pour l'analyse par GC-MS n'a pu être faite.

La cellulose et l'hémicellulose ont montré des taux de production de gaz plus élevés que la lignine dans tous les résultats, alors que le rendement le plus élevé de charbon et le rendement le plus faible de liquide (goudron) ont été produits par la gazéification de la lignine.

Les données sont en accord avec différents travaux de la littérature. Rutkowski [193] a signalé que la pyrolyse de la cellulose génère un faible rendement de résidus solides (34 % en poids) par rapport à celui du xylan (42 % en poids) et de la lignine (51 % en poids). Chunfei Wu [87] a montré que le rendement de gaz le plus élevé (55.3 % en poids) a été obtenu durant la pyrolyse/gazéification en l'absence de catalyseur. Alors que le rendement en gaz du xylan et de la lignine était de (44.42 % en poids) et (21.5 % en poids), respectivement. C. Quan et al [194] ont comparé dans leur travail la distribution des trois principaux composants et ont trouvé que la pyrolyse de la lignine donne un rendement remarquablement élevé de charbon (61%) et le plus faible rendement en goudrons (0.5%).

Ces observations selon lesquelles la dégradation de la cellulose génère une forte teneur en substances volatiles et la dégradation de la lignine produit la plus forte quantité de charbon sont conformes à d'autres résultats expérimentaux fournis par l'ATG [195], [196].

Les différents comportements observés proviennent certainement de la différence de structure inhérente et de la nature chimique des trois biopolymères [194]. La lignine fournit relativement moins de composés volatils et ne perd qu'environ 50% de sa masse durant la dévolatilisation [197]–[200]. Sa structure chimique se caractérise par la décomposition difficile qui lui confère une grande stabilité thermique et conduit à un rendement élevé en résidu solide [87], [194].

4.3.2. Composition du gaz produit

L'influence de la température sur la composition du gaz produit par la gazéification des trois composants de la biomasse ligneuse a été étudiée dans les deux cas : pyrolyse et gazéification avec 4 % d'air. Les résultats obtenus sont présentés dans la (figure (4.5)).

**CHAPITRE IV : GAZÉIFICATION DE LA BIOMASSE CISTE DE MONTPELLIER ET
DES CONSTITUANTS DE LA BIOMASSE LIGNOCELLULOSIQUE**

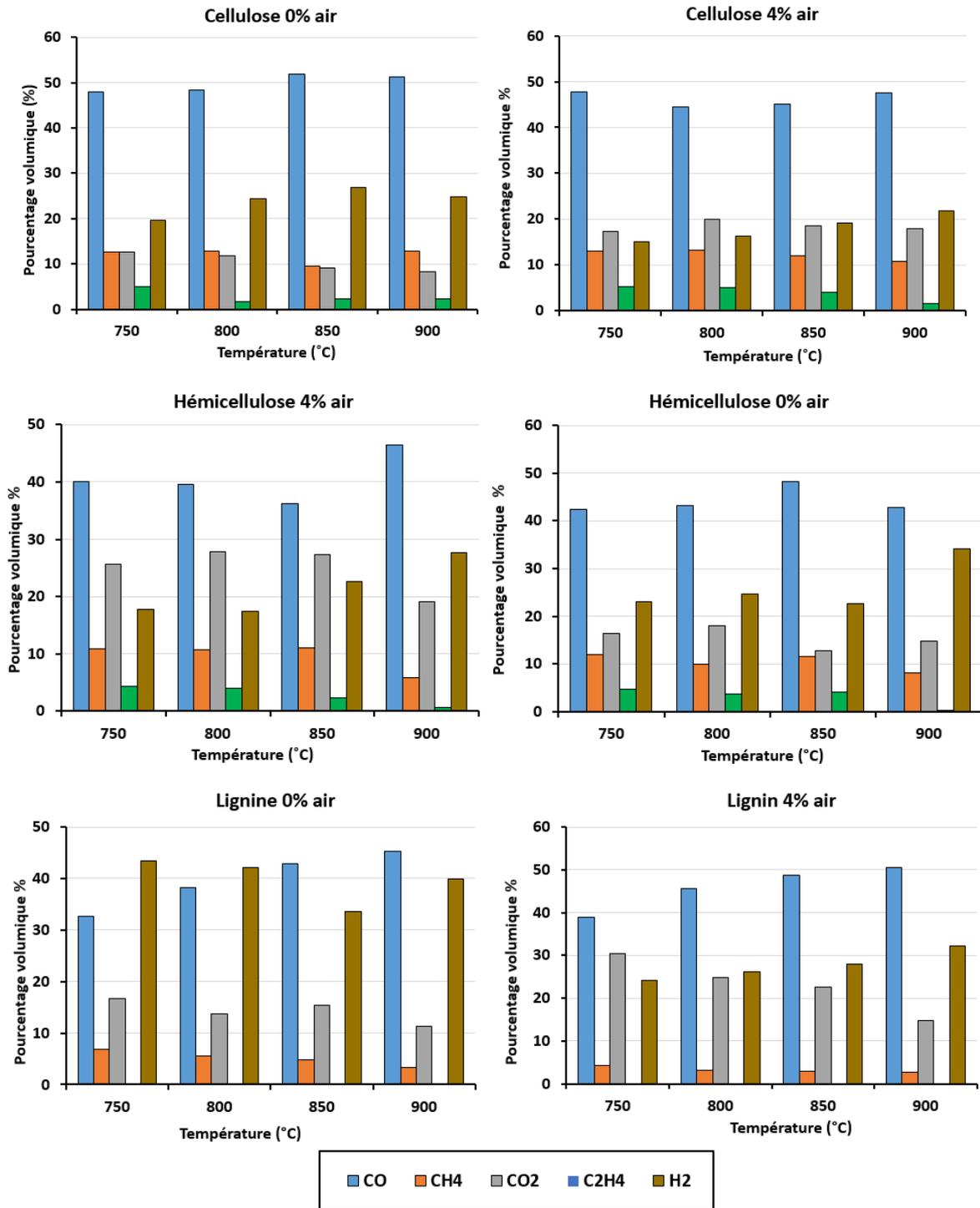


Figure 4.5 : Composition des gaz produits par la gazéification des composants de biomasse.

Durant la pyro/gazéification de la cellulose et de l'hémicellulose, la production de CO est importante mais la température n'a pas d'effet significatif sur la fraction volumique développée. A 850 °C, un léger changement du comportement de la gazéification de l'hémicellulose où la quantité de CO passe par un optimum de 48.26% lors de la de la

CHAPITRE IV : GAZÉIFICATION DE LA BIOMASSE CISTE DE MONTPELLIER ET DES CONSTITUNANTS DE LA BIOMASSE LIGNOCELLULOSIQUE

pyrolyse, tandis que, dans le cas de la gazéification, la quantité de CO a baissé à 36.28%. Comme dans la gazéification du CM, la production de CO₂ diminue en augmentant la température.

La concentration du CO produit par la pyrolyse est comprise entre (48.04%-51.79%) pour la cellulose, entre (42.40%-42.79%) pour l'hémicellulose et entre (32.04%-45.31%) pour la lignine. La concentration de CO₂ est comprise entre (12.63%-8.21%) pour la cellulose, entre (16.37%-12.84%) pour l'hémicellulose et entre (16.69%-11.32%) pour la lignine.

La cellulose présente la plus grande quantité de CO et la plus faible quantité de CO₂, tandis que l'hémicellulose et la lignine présentent la plus grande quantité de CO₂. Des résultats similaires ont été obtenus par S.wang et al [201] lorsqu'ils ont étudié l'interaction des composants de la biomasse pendant la pyrolyse à une température de 540 °C. Carole Couhert [202] a trouvé que la pyrolyse flash du xylan à 950 °C produisait la plus grande quantité de CO₂ comparativement à la cellulose et à la lignine.

Par ailleurs, il a été montré par analyse FTIR de la cellulose, la présence de grandes quantités de groupes fonctionnels carbonyles (C-O-C) dans sa composition. Ceci peut favoriser la production de monoxyde de carbone durant la dégradation [87], [179]. La cellulose peut également avoir produit plus de CO en raison des réactions secondaires des volatiles primaires et du clivage du groupe aldéhyde (R-CHO). D'autre part, la présence abondante de groupes fonctionnels dans l'hémicellulose est suggérée pour la production de dioxyde de carbone [203], [204].

La présence de 4 % d'air dans le processus de la gazéification de cellulose et de l'hémicellulose entraînant une diminution moindre des concentrations de CO. En revanche, le rendement de CO produit par la gazéification de la lignine augmente avec la température atteignant jusqu'à 50.43% du gaz produit à 900 °C. Probablement, ce comportement de la lignine est dû à la large diversité des liaisons chimiques de la lignine, ce qui conduit à sa dégradation sur une large gamme de températures [205]. De plus, les teneurs en composants ont fortement affecté la gazéification en changeant la structure du charbon, et que le charbon à partir de la lignine a une porosité et une réactivité plus élevées [206].

En même temps, avec l'augmentation de température de 750 à 900 °C, les concentrations en H₂ ont substantiellement augmenté, passant de 19.58 à 24.82% à 0 % d'air et de 15.02 à 21.73 à 4 % d'air pour la cellulose ; de 23.10 à 34.09 % à 0% d'air et de 17.09 % à 27.73 % pour l'hémicellulose ; de 43.34 à 39.91 à 0% air et de 24.21 à 32.24 à 4% air pour la

CHAPITRE IV : GAZÉIFICATION DE LA BIOMASSE CISTE DE MONTPELLIER ET DES CONSTITUANTS DE LA BIOMASSE LIGNOCELLULOSIQUE

lignine. Ces résultats indiquent que la lignine produit plus d'hydrogène que les autres biopolymères. Ceci est en bon accord avec les résultats rapportés par d'autres chercheurs [85], [194]. Cette production d'hydrogène est attribuée à la teneur plus élevée en cycles aromatiques et en groupes fonctionnels O-CH₃ dans la structure de la lignine, l'hydrogène provenant principalement de la destruction et de la déformation des groupes C=C et C-H [194], [195]. La quantité maximum d'hydrogène (43.34%) est produite à 750 °C et 0% d'air, ce qui est très proche de 800 °C.

Les rendements en CH₄ obtenus à partir de la lignine sont inférieurs à ceux obtenus à partir de la cellulose et de l'hémicellulose. La même observation a été notée par [85] pour la lignine où CH₄ a légèrement diminué avec l'augmentation de la température dans le réacteur de gazéification. En revanche, pour la cellulose et l'hémicellulose, le rendement en CH₄ n'a pas montré de changements significatifs quand la température et la fraction d'air augmentent. Le CH₄ est principalement produit par le craquage du méthoxyle [195].

4.3.3 Composition du goudron

Il convient d'abord de noter que du fait de la faible quantité de goudrons collectée, il était difficile d'avoir des résultats précis concernant l'analyse GC-MS.

La composition des goudrons produits est donnée dans l'annexe C. Une différence notable est observée en comparant les valeurs trouvées pour cette composition dans différents cas. Les LPAH sont les principaux produits du goudron issu de la gazéification de la cellulose, suivis par les AC. Les naphthalènes et les LPAH sont présents aussi avec des dizaines de pourcentages.

Pour la gazéification de l'hémicellulose, les AC et les HAC représentent la majorité des constituants du goudron, les naphthalènes représentent encore des proportions considérables.

En revanche, les phénols sont les principaux composants des goudrons produits par la gazéification de la lignine. Une observation similaire a été obtenue par Haimio. Yu [200] dans son étude des caractéristiques de formation du goudron des principaux composants de la biomasse durant le processus de gazéification.

Ces différentes compositions sont le résultat de la différence des structures moléculaires des trois biopolymères. La lignine est une macromolécule phénolique avec un degré élevé de réticulation entre les unités de phénylpropane [207]. La lignine contient le groupe

CHAPITRE IV : GAZÉIFICATION DE LA BIOMASSE CISTE DE MONTPELLIER ET DES CONSTITUNANTS DE LA BIOMASSE LIGNOCELLULOSIQUE

méthoxy riche en électrons, considéré comme un groupe fonctionnel caractéristique pouvant réagir facilement avec certains des intermédiaires réactionnels dans le processus de gazéification pour former des composés contenant de l'oxygène, tels que le phénol et ses dérivés alkyles, y compris le méthylphénol et l'éthylphénol.

La cellulose et les hémicelluloses sont riches en liaisons glycosidiques [208]. Au cours de la réaction, les liaisons glycosidiques se rompent d'abord et se déshydratent pour générer différentes formes de produits, notamment des dérivés uroniques et des dérivés carbonyles à petites molécules. Ensuite, ces produits se séparent encore en benzène et ses dérivés [200].

4.4 Conclusion

Dans ce travail, la pyrolyse et la gazéification du Ciste de Montpellier et des trois biopolymères (cellulose, hémicellulose et lignine) constitutifs de la biomasse lignocellulosique ont fait l'objet d'une investigation dans différentes conditions expérimentales en utilisant un réacteur semi-continu. Les principales conclusions sont les suivantes :

- 1- L'augmentation de la température de gazéification (de 750 à 900 °C) renforce la production de gaz durant le processus de pyrolyse/gazéification de la biomasse, de la cellulose, de l'hémicellulose et de la lignine.
- 2- L'augmentation de la fraction d'air augmente de manière significative le rendement des produits gazeux et réduit considérablement les rendements de goudron et de charbon pour les différents échantillons étudiés.
- 3- La cellulose produit le plus faible rendement en charbon, tandis que la lignine génère le plus haut rendement en charbon. En outre, le rendement de gaz le plus élevé (60.46-85.38 %) est obtenu pour la pyrolyse/gazéification de la cellulose et le rendement le plus faible (40.45-55.63%) est produit pour la pyrolyse/gazéification de la lignine.
- 4- Dans chaque expérience, les principaux composés de la phase gazeuse (gaz de synthèse) sont le CO, CO₂, H₂ et CH₄.
- 5- Au cours de la gazéification de la biomasse CM, l'augmentation de la température entraîne une hausse significative des teneurs en CO et en H₂,

CHAPITRE IV : GAZÉIFICATION DE LA BIOMASSE CISTE DE MONTPELLIER ET DES CONSTITUANTS DE LA BIOMASSE LIGNOCELLULOSIQUE

atteignant une valeur maximale de 48.91 % et 31.49 %, respectivement, et une diminution des teneurs en CH₄ et en CO₂. Alors que l'augmentation de la fraction d'air de 0 à 48 %, agent de gazéification, réduit la teneur en CO et en H₂ dans le gaz de synthèse et augmente la concentration en CO₂. On a constaté aussi que 4 % d'air est la valeur optimale pour la gazéification du CM.

- 6- La distribution des produits du gaz issu de la gazéification de la cellulose, hémicellulose et lignine est différente d'un cas à l'autre. Le pourcentage le plus élevé de CO est de 51.79 % obtenu par la gazéification de la cellulose dans à 0% air et 850 °C.
- 7- La lignine produit plus d'hydrogène que la cellulose et l'hémicellulose avec un pourcentage maximal de 43.34 % dans le cas de la pyrolyse. Le rendement en CH₄ obtenu à partir de la lignine est inférieur à celui obtenu à partir de la cellulose et de l'hémicellulose. Les quantités de CO₂ est plus importante dans le cas de la gazéification de la lignine et des hémicelluloses.
- 8- La température et la fraction d'air jouent un rôle significatif dans l'accélération des réactions de reformage du goudron durant la gazéification et la pyrolyse, conduisant à des différences importantes dans la composition des produits goudronneux. Les Composés aromatiques AC, les composés aromatiques hétérogènes HAC, les hydrocarbures aromatiques polycycliques légers LAPH, les Naphtalènes et les phénols sont prédominants. Leur présence dans le goudron est influencée par l'augmentation de la température et la fraction d'air ce qui entraîne une modification du rendement des groupes chimiques pour chaque échantillon.

CHAPITRE V

ETUDE DE LA COMBUSTION DE BIOMASSE, DES BIOPOLYMERES ET DE LEURS BIOCHARBONS

5.1 Introduction

L'objectif de ce chapitre est de caractériser la combustion d'une biomasse brute Ciste de Montpellier CM et les constituants majeurs de la biomasse lignicellulosique (cellulose, hémicellulose et lignine), ainsi que leurs biocharbons en utilisant l'analyse thermogravimétrique. Les thermo-grammes ATG et DTG de différents échantillons ont été obtenus à différentes vitesses de chauffe : 10, 20, 30 et 40 °C. Le comportement thermique basé sur les températures caractéristiques de la combustion (températures d'ignition, maximales et finales), la durée de combustion et la réactivité maximale a été étudié. Les paramètres cinétiques pour la combustion des différents matériaux ont été déterminés sur la base de l'approche de Coats-Redfern. Une partie de ce travail a été publiée dans le journal *Energies* [209] et intégrée dans un livre intitulé "Biomass Chars : Elaboration, Characterization and Applications II".

5.2 Combustion de la biomasse et les biopolymères

Cette étude a été effectuée aux mêmes conditions expérimentales pour les différents échantillons. Le traitement thermique suit une programmation de température allant de 25 à 1000 °C avec différentes vitesses de chauffe (10, 20, 30 et 40 °C).

Les résultats de l'analyse thermogravimétrique de la combustion de la biomasse CM, la cellulose, l'hémicellulose et la lignine sont reportés dans la figure (5.1).

L'évaporation de l'humidité a été observée entre la température ambiante et 150 °C, comme il a été mentionné dans d'autres travaux [147], [210].

**CHAPITRE V : ETUDE DE LA COMBUSTION DE BIOMASSE, DES BIOPOLYMERES
ET DE LEURS BIOCHARBONS**

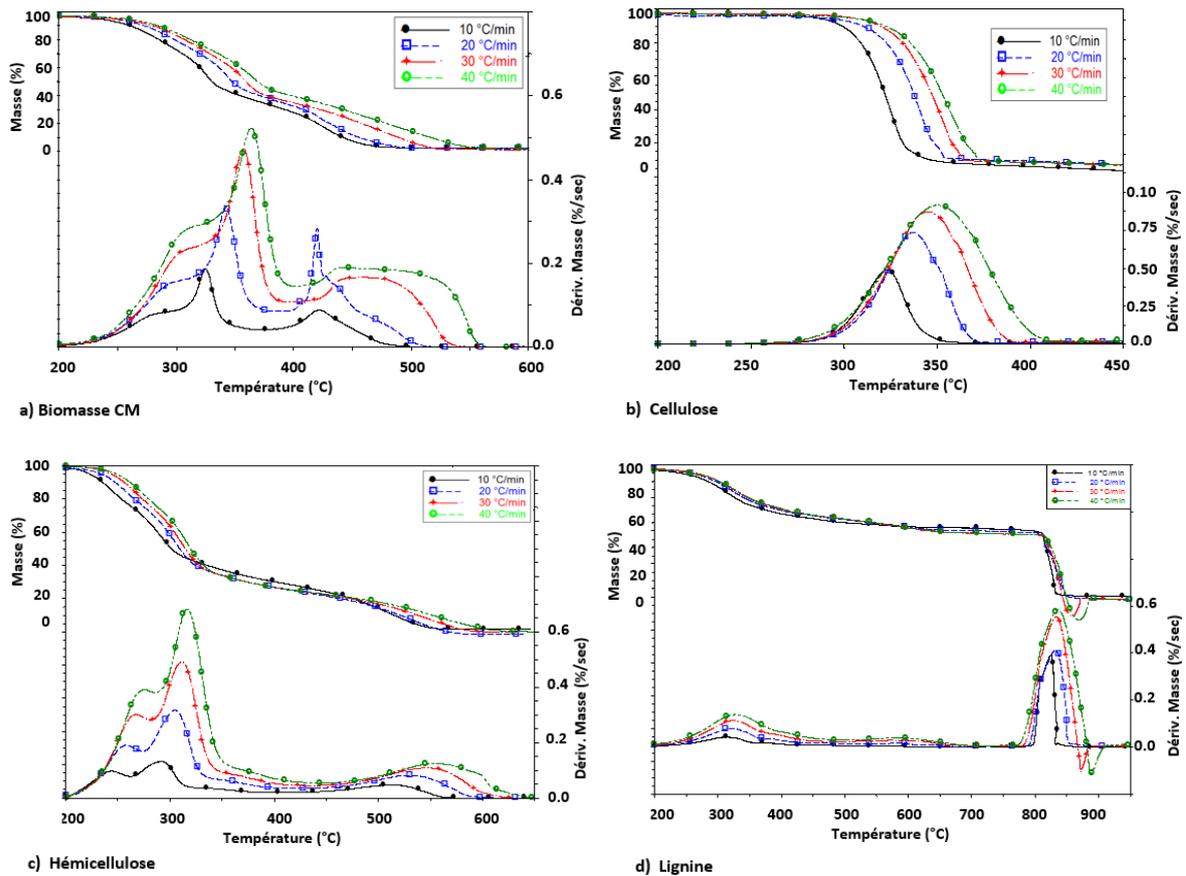


Figure 5.1 : Courbes ATG et DTG de la réaction de combustion de différents matériaux bruts obtenus à différentes vitesses de chauffe.

D'après ces résultats, nous constatons que les échantillons bruts sont complètement consommés vers 560 °C, sauf pour la lignine, qui nécessite une température plus élevée d'environ 850 °C.

Selon les courbes ATG et DTG de la biomasse CM, on peut considérer que la combustion de cette dernière se fait en deux étapes correspondant aux deux pics DTG observés. Le premier pic est positionné entre 213 et 390 °C, alors que le deuxième est localisé entre 389 et 554 °C. Cela indique l'existence d'au moins deux étapes, selon le mécanisme de la combustion de biomasse.

La combustion de la cellulose pure se fait visiblement selon un processus à une seule étape (figure (5.1b)) du fait que la courbe DTG ne présente qu'un seul pic, ainsi que la faible teneur en résidu carboné (environ 3.74%) dans cellulose induit à ne pas détecter le deuxième pic.

La combustion de l'hémicellulose a révélé la présence de trois pics, deux d'entre eux se chevauchant complètement comme le montre la figure (5.1c). Ceci peut être dû à

l'hétérogénéité de l'hémicellulose, qui est principalement constitué de xylose avec une petite quantité d'acide glucuronique et d'autres sucres.

Une simple constatation visuelle permet de voir que le comportement thermique de la lignine est différent de ceux observés précédemment (figure (5.1d)). En effet, la dégradation thermique de la lignine s'effectue en deux étapes pratiquement indépendantes : La première est située à des températures comprises entre 200 et 450 °C, tandis que la seconde étape se situe entre 800 et 900 °C. La deuxième étape (haute température) peut être accompagnée par la décomposition de carbonates de calcium qui se produit dans ce domaine de température [146], [211]. Zhou et al. (Zhou et al. (2015)) ont également observé le même comportement pour la pyrolyse de la lignine. Cependant, nous n'avons pas remarqué ce comportement avec notre biomasse, bien que certaines expériences ont été effectuées jusqu'à 1200 °C. En effet, après 560 °C, la perte de masse de la biomasse est presque négligeable, cela peut probablement être expliqué par le fait que la combustion du biocharbon (deuxième étape de la figure (5.1d)) issue de la lignine pure est difficile que celle du biocharbon issu de la biomasse CM. La lignine pure a une structure complexe et ramifiée par rapport à la cellulose et l'hémicellulose, de plus, des interactions significatives influencent leur pyrolyse et combustion comme rapporté dans la littérature [213], [214].

5.3 Combustion des biocharbons

Contrairement à la combustion de la biomasse, les courbes DTG des biocharbons présentent un seul pic correspondant à la combustion en une seule étape comme illustré dans la figure (5.2). Ceci est dû à l'existence d'une structure uniforme pour chaque biocharbon. En revanche, chaque biocharbon montre un comportement différent de l'autre ; les biocharbon produits à partir des biopolymères n'ont pas les mêmes propriétés que les biocharbons issus de la pyrolyse de biomasse. Cela a déjà été observé dans la littérature, où certaines courbes DTG d'échantillons de biomasse ont montré un ou deux étapes [146]. Ces différences sont probablement dues à la forte présence de la lignine dans la biomasse d'origine.

CHAPITRE V : ETUDE DE LA COMBUSTION DE BIOMASSE, DES BIOPOLYMERES ET DE LEURS BIOCHARBONS

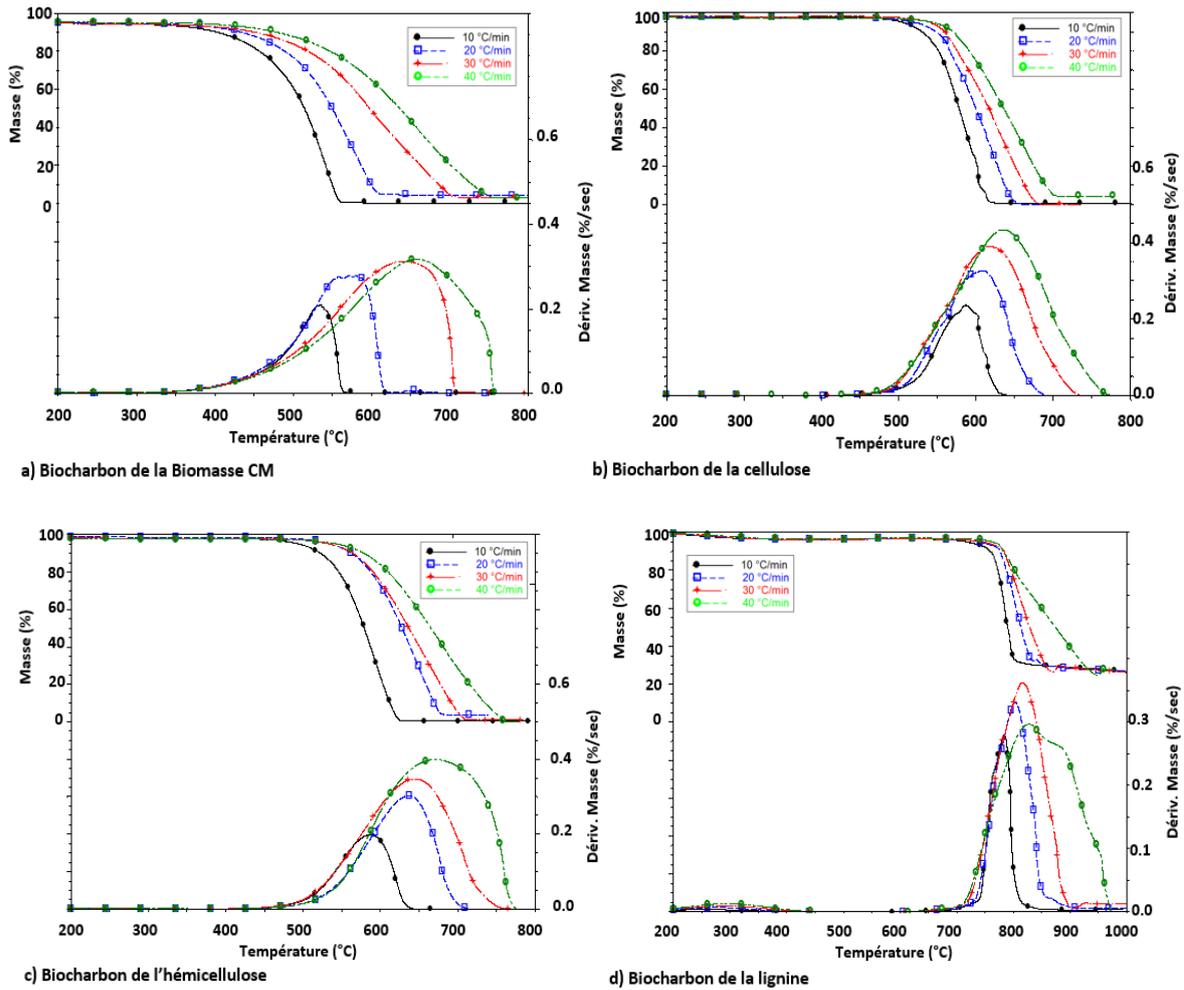


Figure 5.2 : Courbes ATG et DTG de la combustion des différents biocharbons obtenues à différentes vitesses de chauffe.

En se basant sur les résultats de la figure (5.2) nous pouvons noter que la combustion du carbone fixe est le processus prédominant pour la combustion du biocharbon, tandis que la dévolatilisation est le processus prédominant pour la combustion de la biomasse. Kastanaki et Vamvuka [146] ont expliqué que le biocharbon appartient à la classe des matériaux carbonés les plus réactifs en raison de sa structure carbonée poreuse et désordonnée. La porosité de biocharbon favorise l'accessibilité de l'oxygène aux sites actifs, conduisant à une meilleure combustion.

5.4 Analyses thermiques

Les principales caractéristiques thermiques issues des courbes ATG-DTG, telles que la température d'ignition T_i , la température de perte de masse maximale T_{max} et la

*CHAPITRE V : ETUDE DE LA COMBUSTION DE BIOMASSE, DES BIOPOLYMERES
ET DE LEURS BIOCHARBONS*

température finale, sont données dans les tableaux (5.1) et (5.2). L'évolution de ces paramètres en fonction de la vitesse de chauffe est résumée dans l'annexe D.

Tableau 5.1 : Températures caractéristiques, réactivité et temps de réaction de la combustion des matériaux bruts ($\beta = 10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$).

	Première étape				Deuxième étape				t_R (min)
	T_i ($^\circ\text{C}$)	T_f ($^\circ\text{C}$)	T_{max} ($^\circ\text{C}$)	R_{max} ($\% \cdot s^{-1}$)	T_i ($^\circ\text{C}$)	T_f ($^\circ\text{C}$)	T_{max} ($^\circ\text{C}$)	R_{max} ($\% \cdot s^{-1}$)	
Biomasse CM	213	344	324	0.187	389	483	419	0.087	13.80
Hemicellulose	207	314	291	0.132	448	561	515	0.046	35.40
Cellulose	297	335	323	0.491	-	-	-	-	3.80
Lignine	227	346	314	0.043	806	837	823	0.389	61.00

Tableau 5.2 : Températures caractéristiques, réactivité et temps de réaction de la combustion des biocharbons ($\beta = 10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$).

	T_i ($^\circ\text{C}$)	T_f ($^\circ\text{C}$)	T_{max} ($^\circ\text{C}$)	R_{max} ($\% \cdot s^{-1}$)	t_R (min)
Biocharbon/ Biomasse CM	374	562	533	0.208	18.48
Biocharbon/ Hemicellulose	532	620	587	0.208	8.8
Biocharbon / Cellulose	513	627	587	0.235	11.4
Biocharbon / Lignine	748	801	784	0.279	5.3

5.4.1 Les températures d'ignition et les températures finales de la réaction de combustion

Plusieurs méthodes ont été rapportées et utilisées dans la littérature pour déterminer la température d'ignition T_i et la température finale T_f de la réaction de combustion [215]–[219]. Dans ce travail, T_i et T_f ont été déterminées selon les travaux de Grønli et al. [216], qui reposent sur l'utilisation de la deuxième dérivée des courbes de perte de masse. Les tableaux (5.1) et (5.2) montrent l'évolution de T_i et T_f au cours de la réaction de combustion des échantillons étudiés avec une vitesse de chauffe de $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

Une nette différence est notée au niveau des températures caractéristiques T_i et T_f en comparant les résultats des différents échantillons. L'hémicellulose et la biomasse CM

présentent la température initiale la plus faible, suivi par la lignine, tandis que la cellulose présente la T_i la plus élevée.

À la fin de la première étape, l'hémicellulose présente la plus basse T_f , suivie par la cellulose. De plus, la lignine et la biomasse CM ont presque la même T_f qui est la valeur la plus élevée. Dans la deuxième étape de la combustion, la T_i de la biomasse est la plus faible suivie par celle de l'hémicellulose, tandis que la T_i de la lignine reste la plus élevée.

Il est également observé que la température initiale T_i de la combustion des biocharbons issus de la pyrolyse des différents matériaux bruts a approximativement le même comportement. En revanche, ces températures sont restées plus élevées que celles de la biomasse et des biopolymères. En outre, les biocharbons d'hémicellulose et de cellulose présentent presque les mêmes T_i et T_f . En ce qui concerne la combustion du biocharbon de la lignine, ce dernier présente T_i et T_f les plus élevées.

5.4.2 Le temps de la réaction de combustion

Dans ce travail, le t_R a été calculé en prenant en compte l'intégralité de l'intervalle de réaction à travers les deux étapes. Dans l'ensemble, l'hémicellulose est la première à brûler et cela prend plus de temps que la biomasse. Le t_R de la lignine est le plus long, car la deuxième étape de sa combustion nécessite une température plus élevée. Celui de la cellulose n'est pas significatif, car la deuxième étape n'est pas visible. En outre, la tendance de t_R des biocharbons n'est pas la même que les matériaux bruts. En effet, il semble que le biocharbon de la biomasse CM nécessite plus de temps que ceux de la cellulose, hémicellulose et la lignine.

5.4.3 La température maximale

Selon le tableau (5.1), l'hémicellulose présente la température maximale la moins élevée alors que celle de la biomasse, la cellulose et la lignine sont très proches.

D'après le tableau (5.2), la température maximale de la combustion du biocharbon issu de la pyrolyse de la biomasse CM est la plus faible, tandis que celle de la combustion du biocharbon issu de la lignine est la plus élevée. En outre, les bio-charbons de la cellulose et de l'hémicellulose ont presque le même comportement. La valeur plus faible de T_{max} peut être associée à une réactivité plus élevée, ce qui est le cas ici pour l'hémicellulose et pour le biocharbon de CM.

5.4.4 La réactivité maximale (R_{\max})

Dans la première étape, le matériau brut le plus réactif est la cellulose. Cependant, pour la deuxième étape, à haute température, la lignine semble être la plus réactive.

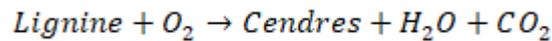
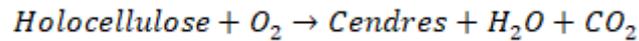
Comme le montre la figure (5.1), ces paramètres, cités ci-dessus (T_i , T_f , T_{\max} , R_{\max} et t_R) évoluent en augmentant la vitesse de chauffe, plus particulièrement dans la première étape de la combustion des matériaux bruts et du biocharbon. Toutefois, l'effet de la vitesse de chauffe est plus significatif sur R_{\max} que sur les autres paramètres.

5.5 Mécanisme et paramètres cinétiques de la combustion

5.5.1 Mécanisme

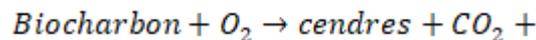
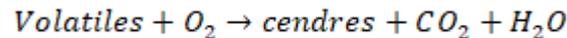
Différents mécanismes de combustion de la biomasse sont généralement rapportés dans la littérature dont deux sont particulièrement cités. Le premier mécanisme comporte deux étapes, comme identifiées par l'ATG dans la figure (5.1). La première étape est attribuée par certains auteurs à la combustion des holocelluloses, alors que la deuxième étape est associée à la combustion de la lignine. Ce mécanisme peut être illustré comme suit :

Mécanisme 1 :



D'autres auteurs ont proposé un autre mécanisme de combustion en deux étapes également dont la première correspond à la combustion de substances volatiles issues de la décomposition de la biomasse. La deuxième étape est attribuée à la combustion du carbone fixe [149], [220], [221]. Ce deuxième mécanisme se décline comme suit :

Mécanisme 2 :



À la lumière des résultats ci-dessus, la combustion de l'hémicellulose et la lignine se fait en deux étapes. La première étape s'explique par la combustion de matières volatiles dérivées de la pyrolyse, tandis que la deuxième peut s'expliquer par la combustion du charbon résiduel produit lors de la première étape.

La cellulose ne montre qu'une seule étape étant donné sa faible teneur en carbone fixe (3.75% en poids). En outre, la deuxième étape de combustion de l'hémicellulose et de la

lignine est similaire à celle de combustion de leurs biocharbons. Cette observation favorise la plausibilité du deuxième mécanisme.

Dans certains travaux de la littérature, la réactivité des substances a été classée en fonction de l'énergie d'activation de leur réaction de combustion [148]. C'est dans cette optique que nous abordons l'étude cinétique de la combustion de nos matériaux afin de déterminer les paramètres caractéristiques, notamment, l'énergie d'activation.

La combustion des différents matériaux bruts a été modélisée avec succès en se basant sur le mécanisme 2 avec ses deux étapes. Seule la combustion de la cellulose a été modélisée en utilisant une seule réaction. De la même manière, la combustion des biocharbons a été modélisée en considérant une seule étape réactionnelle comme l'indiquent les courbes DTG (figure (5.2)).

5.5.2 Paramètres cinétiques

Plusieurs modèles cinétiques ont été testés afin de valider la linéarité de la relation de Coats–Redfern [149], [222], [223]. En effet, la biomasse CM, la cellulose, la lignine, ainsi leurs biocharbons suivent le modèle cinétique du premier ordre (relation (5.2)) selon le modèle de Coats–Redfern [163]. Le premier ordre est généralement considéré pour les réactions de combustion et ne prend en compte que la réaction chimique [224]–[227].

Rappelle du modèle de Coats–Redfern :

$$\ln \left| \frac{\ln(1 - \alpha)}{T^2} \right| = \ln \left[\frac{AR}{\beta E_a} \left(1 - \frac{2RT}{E_a} \right) \right] - \frac{E_a}{RT} \dots (5.1)$$

Fonction de modèle cinétique du premier ordre : $g(\alpha) = 1 - \alpha \dots (5.2)$

Cependant, le meilleur ajustement pour la combustion de l'hémicellulose est le modèle cinétique 2 (relation (5.3)). Dans ce modèle, la cinétique de la réaction de combustion est entièrement contrôlée par la diffusion d'oxygène à l'intérieur des particules d'hémicellulose. La limitation de la diffusion a déjà été observée dans la combustion des échantillons de pin comme rapporté par Yorulmaz, et al (Yorulmaz and Atimtay (2009))

Fonction de modèle cinétique 2 : $g(\alpha) = \left[1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{3}} \right]^2 \dots (5.3)$

L'énergie d'activation et le facteur pré-exponentiel pour les différents échantillons sont présentés dans le tableau (5.3). Un tableau détaillé des paramètres cinétiques des matériaux bruts et des biocharbons a été également fourni dans l'annexe D.

*CHAPITRE V : ETUDE DE LA COMBUSTION DE BIOMASSE, DES BIOPOLYMERES
ET DE LEURS BIOCHARBONS*

Tableau 5.3 : Paramètres cinétiques de la réaction de combustion des différents échantillons.

	Matériaux bruts				Biocharbons	
	Première étape		Deuxième étape		Une seule étape	
	Ea (kJ.mol ⁻¹)	logA (s ⁻¹)	Ea (kJ.mol ⁻¹)	logA (s ⁻¹)	Ea (kJ.mol ⁻¹)	logA (s ⁻¹)
Biomasse CM	78.85	11.50	49.62	2.80	120.80	18.27
Hemicellulose	172.33	24.55	66.08	1.67	180.32	30.19
Cellulose	212.21	33.43	-	-	218.37	20.54
Lignine	45.97	1.36	348.43	25.09	263.91	20.54

Les valeurs des énergies d'activation indiquées dans le tableau (5.3) sont globalement proches de celles trouvées dans la littérature (Voir Annexe D). Cependant, certains auteurs ont trouvé des valeurs beaucoup plus faibles des énergies d'activation pour la réaction de combustion de la biomasse, comme Senneca [228], Sahu et al. [229] et Kumar et al. [230]. Pour l'énergie d'activation de la combustion des biocharbon, elles sont globalement proches de celles trouvées dans la littérature, (Voir Annexe D). L'hémicellulose et la cellulose ont montré des Ea dans la même gamme, avec une valeur plus élevée pour la cellulose (172.33 et 212.21 kJ.mol⁻¹, respectivement). Toutefois, l'énergie d'activation de la combustion de cellulose et d'hémicellulose reste plus élevée que celle de la combustion de la biomasse. L'énergie d'activation la plus basse est obtenue à cette étape pour la combustion de la lignine (45.97 kJ.mol⁻¹).

Dans la deuxième étape de combustion, l'énergie d'activation de la biomasse et celles des holocelluloses est comprise entre 49.62 et 66.08 kJ.mol⁻¹. En revanche, la lignine a montré une valeur importante d'Ea à ce stade (348.43 kJ.mol⁻¹).

La combustion du biocharbon issu de la biomasse CM donne une énergie d'activation égale à 120.80 kJ.mol⁻¹. La cellulose et l'hémicellulose montrent des valeurs d'Ea dans la

même gamme mais avec une valeur plus élevée pour la cellulose (180.32 et 218.37 kJ.mol⁻¹, respectivement).

La combustion du biocharbon issu de la lignine présente la plus haute E_a (263.91 kJ.mol⁻¹). Ceci est peut être dû à la structure poreuse est très désordonnée du carbone de la lignine [146], [231].

5.6 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons caractérisé la combustion de la biomasse Ciste de Montpellier et des constituants de la biomasse (cellulose, hémicellulose et lignine) en utilisant l'analyse thermogravimétrique (ATG). Les principales conclusions sont les suivantes :

1. Au cours de la réaction de combustion, la biomasse présente un comportement différent de ses mono-constituants purs. Cela signifie que les interactions physiques entre les pseudo-composants purs présents dans la biomasse ne peuvent être négligées.
2. La biomasse avec une teneur en cellulose plus élevée présente des taux de conversion plus importants ; une teneur en hémicellulose plus élevée dans la biomasse conduit à un T_i plus faible, et une teneur en lignine plus élevée implique une E_a et une T_f plus élevées.
3. La réaction de combustion de la biomasse peut être modélisée en se basant sur un mécanisme en deux étapes indépendantes. En effet, la première concerne la combustion de la fraction volatile, tandis que la deuxième réaction correspond à la combustion du résidu carboné produit lors de la première réaction.
4. Les biocharbons produits à partir de la cellulose et l'hémicellulose ont un comportement thermique et cinétique similaire alors que le biocharbon obtenu par la pyrolyse de la lignine se comporte de manière très différente.

CHAPITRE VI

CONVERSION CATALYTIQUE DES MOLÉCULES MODÈLES PRÉSENTES DANS LA BIOHUILE DE PYROLYSE

6.1 Introduction

Ce chapitre a pour but de réaliser la conversion catalytique sur un groupe de molécules modèles représentatives des familles chimiques présentes dans les biohuiles et sur une charge réelle de biohuile issue de la pyrolyse de biomasse. Le catalyseur à base de zéolite HZSM-5 modifiée au fer (Fe-HZSM-5) a été utilisé dans ce travail. La chromatographie en phase gazeuse a été utilisée pour identifier et quantifier les produits liquides et gazeux.

Il est possible, dans ce cas, d'avoir des informations sur les mécanismes de réactions se déroulant lors de la désoxygénation de ces composés et ainsi comparer leur comportement avec le cas de désoxygénation de charges réelles de bio-huile sur un catalyseur. Les résultats de cette étude doivent permettre une meilleure compréhension du fonctionnement du catalyseur.

6.2 Craquage thermique des molécules modèles

La caractérisation des biohuiles produites par la pyrolyse des biomasses ; Ciste de Montpellier, Noyaux des dattes noyaux des olives, les coques de Pin d'Alp et la Paille de blé (Chapitre II), ainsi que le Boit d'hêtre et les Fibres de lin [137] ; montre l'existence de 250 molécules réparties et classées en 12 familles chimiques selon leur groupement fonctionnel. La molécule majoritaire de chaque famille est désignée comme « molécule modèle ». Les couples famille/molécule modèle sont représentés comme suit : Acides/ Acide acétique, Cétones/Acétone, Aldéhydes/ Furfural, Alcools/ Propane-1,2-diol, Esters/ Éthylpentanoate, Gaïacols/ 4-Éthylgaïacol, Furanes/ 2-Méthylfurane, Amides/ Acétamide, N, N-diméthyle-.

Afin de pouvoir évaluer l'effet intrinsèque des catalyseurs sur la désoxygénation des molécules modèles, il était nécessaire de s'intéresser d'abord à leur conversion thermique (ou dite homogène). C'est pourquoi, des expériences de référence ont été réalisées pour

*CHAPITRE VI : CONVERSION CATALYTIQUE DES MOLÉCULES MODÈLES
PRÉSENTES DANS LA BIOHUILE DE PYROLYSE*

étudier la décomposition purement thermique dans les conditions de réaction et comparer dans un second temps ces résultats aux résultats de traitement catalytique.

La réaction de craquage thermique a été réalisée à une seule température de 500 °C du fait que cette température est souvent considérée dans la littérature [113]. Le tableau (6.1) résume les résultats obtenus pour les différentes molécules en termes de bilan de matière et de conversion. Les résultats de l'analyse des produits liquides et gazeux sont donnés dans l'annexe E.

Les bilans de matière a été établi de manière similaire à ce qui est décrit au chapitre II. Le taux de conversion des différentes molécules a été calculé à partir de la formule suivante :

$$X_A = \left(\frac{n_{A0} - n_A}{n_{A0}} \right) * 100\% \dots (6.1)$$

Où n_{A0} et n_A sont les nombres de mole de la molécule A à l'entrée et à la sortie du réacteur respectivement.

Tableau 6.1 : Taux de conversion des molécules modèles et composition des produits de la réaction du craquage thermique

Famille/Molécule	Taux de Conversion	Composition (% mas)			
		Liquide	Gaz	Coke	Eau
Acides/ Acide acétique	6.89	98	02	0.00	10.23
Cétones/Acétone	≈ 0.00	99.94*	0.06	0.00	1.09
Aldéhydes/ Furfural	≈ 0.00	99.78*	0.22	0.00	0.67
Alcools/ Propane-1,2-diol	≈ 0.00	99.76*	0.24	0.00	1.23
Esters/ Éthylpentanoate	3.21	95.22	4.08	0.70	4.02
Gaïacols/ 4-Éthylgaïacol	1.2	98.00	0.66	1.34	3.99
Furanes/ 2-Méthylfurane	3.12	99.15	0.85	0.00	4.43
Amides/ Acétamide, N, N-diméthyl-	≈ 0.00	99.02*	0.08	0.00	0.4

* La phase liquide est constituée essentiellement de la molécule modèle.

CHAPITRE VI : CONVERSION CATALYTIQUE DES MOLÉCULES MODÈLES PRÉSENTES DANS LA BIOHUILE DE PYROLYSE

Les résultats montrent que le taux de conversion en décomposition thermique des molécules étudiées est globalement faible est compris entre 0 et $\approx 7\%$. L'acétone, le furfural, le Propane-1,2-diol et l'Acétamide, N, N-diméthyl- montrent une grande stabilité à cette température. Comme le montre également le tableau (6.1), très peu de gaz non condensable et de coke sont formés.

6.3 Conversion catalytique des molécules modèles

Bilan de matière et taux de conversion

La désoxygénation catalytique des molécules modèles avec le catalyseur Fe-HZSM-5 a été réalisée à 400, 450 et 500 °C. La distribution des produits obtenus est donnée par la figure (6.1). Dans le cas du 4-Éthyl-guaïacol à 400 et 450 °C, une tendance au « cokage » plus élevée par rapport aux autres composés modèles est observée.

À la température de 500 °C et en présence de catalyseur, la conversion de l'Acétone et l'Éthylpentanoate donne le plus grand rendement en gaz et avoisine les 48.12% et 42.36%. Également, l'Acide Acétique, le Furfural et le Propane-1,2-diol donnent des rendements considérables en gaz et varient entre 36.74% et 31.06%. Au final, la conversion de 2-Méthylfurane, 4-Éthylguaïacol et Acétamide-N, N-diméthyl donnent des rendements en gaz relativement faibles comparés aux molécules citées précédemment et varient entre 12.97% et 8.30%

En augmentant la température, la quantité de liquide se réduit alors que celle des gaz augmente dans des proportions équivalentes. La diminution du rendement en produits liquides à des températures plus élevées est due à une augmentation des réactions de craquage donnant lieu à plus de produits gazeux plus légers [232]. Globalement, il est observé que les rendements en produits liquides sont plus élevés que ceux des gaz comme le montre la figure (6.1). Ce fait a été expliqué par la facilité de production de produits liquides à la présence de sites acides sur la surface du catalyseur [113].

CHAPITRE VI : CONVERSION CATALYTIQUE DES MOLÉCULES MODÈLES PRÉSENTES DANS LA BIOHUILE DE PYROLYSE

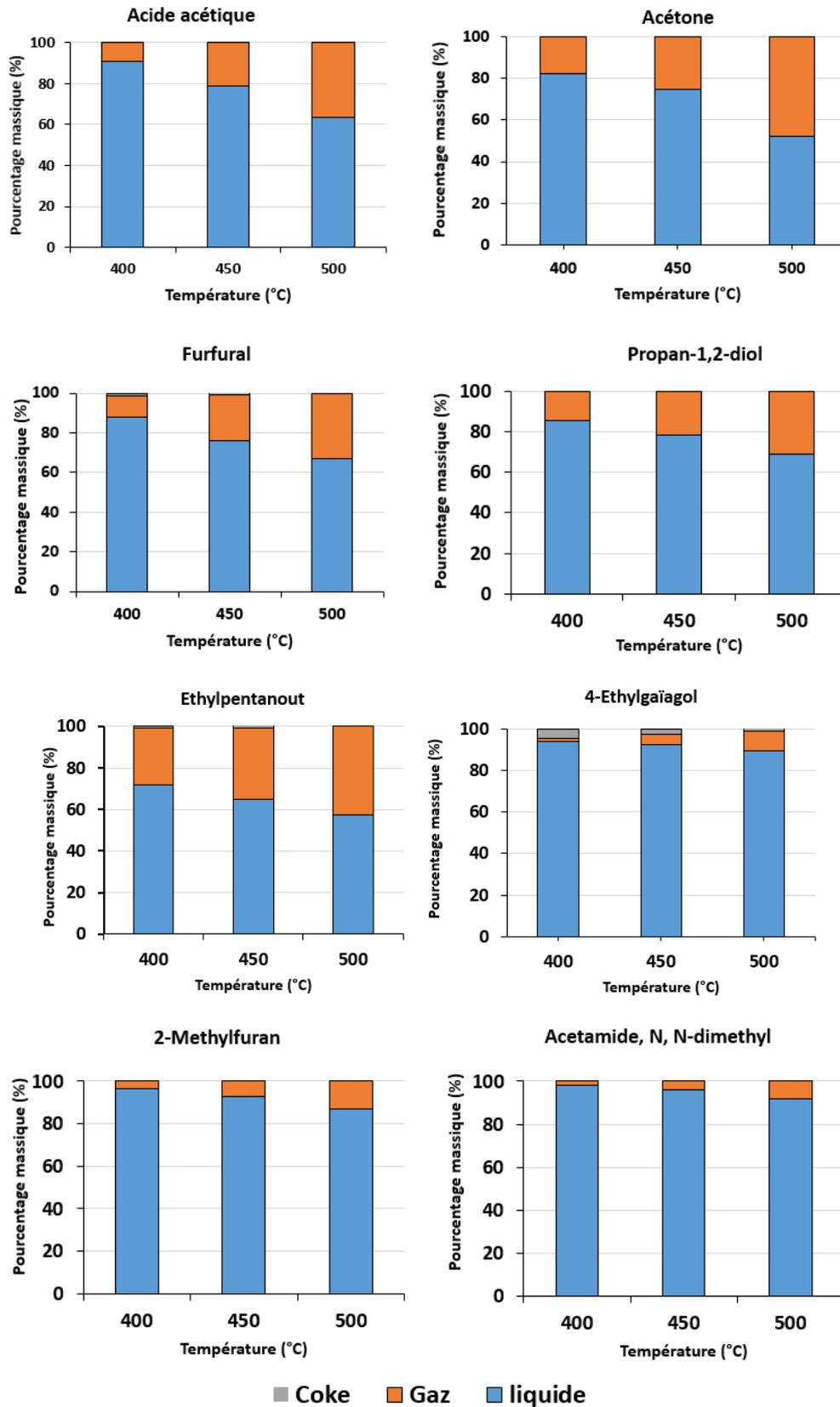


Figure 6.1 : Bilan de matière de la conversion des différentes molécules en présence du catalyseur Fe-HZSM-5.

*CHAPITRE VI : CONVERSION CATALYTIQUE DES MOLÉCULES MODÈLES
PRÉSENTES DANS LA BIOHUILE DE PYROLYSE*

Sous l'effet du catalyseur, la conversion pour la majorité des molécules modèles est quasi-complète et cela dès la température de 400 °C à l'exception de Furfural, 4-Ethylgäïacol, Acétamide, N, N-diméthyl- où leur conversion varie entre 18% et 70,40% comme montre le tableau (6.2).

Tableau 6.2 : Taux de conversion pour les différentes molécules modèles.

Température (°C)	Taux de conversion (%)		
	400	450	500
Acide acétique	99.79	99.98	99.84
Acétone	99.95	99.94	99.91
Furfural	17.93	26.7	50.51
Propane-1,2-diol	99.64	98.83	99.49
Éthylpentanoate	99.61	99.3	99.75
4-Ethylgäïacol	37.98	45.07	70.42
2-Méthylfurane	99.54	99.73	99.62
Acétamide, N, N-diméthyl-	24.52	33.39	52.32

Le tableau (6.3) présente la quantité d'eau générée lors de la réaction catalytique des molécules étudiées.

Tableau 6.3 : Teneur en eau dans les différents liquides produit.

Température (°C)	Eau (% mas)		
	400	450	500
Acide acétique	38.13	49.64	57.53
Acétone	32.04	31.96	38.69
Furfural	22.31	36.86	39.83
Propane-1,2-diol	34.1	38.2	42.6
Éthylpentanoate	33.12	36.48	37.82
4-Ethylgäïacol	8.42	14.36	17.23
2-Méthylfurane	8.08	11.45	15.12
Acétamide, N, N-diméthyl-	4.25	7.09	8.3

CHAPITRE VI : CONVERSION CATALYTIQUE DES MOLÉCULES MODÈLES PRÉSENTES DANS LA BIOHUILE DE PYROLYSE

On constate que la teneur en eau dans les produits liquides varie d'une molécule à l'autre. De manière générale, cette teneur augmente avec la présence de catalyseur et avec l'augmentation de la température. Le fort pourcentage d'eau est obtenu par la désoxygénation de l'acide acétique (57.53 %) à la température de 500 °C suivie par le Propane-1,2-diol avec un pourcentage d'eau de 42.6 %. L'Acétone, le Furfural et l'Éthylpentanoate génèrent presque le même pourcentage d'eau d'environ de 38%. Tandis que les liquides issus de la conversion du 4-Éthylgaiacol, 2-Méthylfuarne, et Acétamide-N, N-diméthyl présentent la faible teneur en eau.

Composition de la phase non condensable

A l'aide de la chromatographie gazeuse, la quantification du gaz produit de chaque molécule modèle a été réalisée et la composition de gaz détaillée est présentée dans l'annexe E. Il a été observé que dans le cas de la désoxygénation de l'acide acétique et les amides, le CO₂ est largement la molécule majoritaire. Dans le cas des aldéhydes, le CO se présente comme le produit non condensable majoritaire. Cette composition se diversifie légèrement avec l'augmentation de la température. Dans le cas de l'acétone, deux molécules majoritaires ont été observées, le CO₂ et le C₃H₆. Pour le reste des molécules modèles (esters, alcools, gaiacols et furanes), un mélange de gaz a été observé avec des pourcentages comparables.

6.3.1 Conversion catalytique de l'acide acétique

L'acide acétique est un composé majoritaire des bio-huiles de pyrolyse comme il est confirmé dans le chapitre II. Il participe fortement à l'acidité des biohuiles et à leur teneur élevée en oxygène [233].

La composition des liquides obtenus à partir de la conversion de l'acide acétique est illustrée dans la figure (6.2). Les résultats montrent que la conversion est très élevée et mène majoritairement à la formation d'aromatiques et de phénols. D'autres produits à base d'alcools, cétones, esters et acides sont également présents. Cependant la fraction de chaque famille varie en fonction de la température. Il est observé que l'augmentation de la température conduit à une diminution des esters, alcools et cétones accompagnée par une amélioration du rendement en phénols et aromatiques pour atteindre les pourcentages 28.37% et 46.59%, respectivement à 500°C. Cette composition est comparable à celle rapporté dans la littérature [109], [134], [234], [235].

CHAPITRE VI : CONVERSION CATALYTIQUE DES MOLÉCULES MODÈLES PRÉSENTES DANS LA BIOHUILE DE PYROLYSE

L'analyse détaillée du liquide montre que les hydrocarbures aromatiques prédominants sont : Benzène, Ethylbenzène, o-Xylène, 1,2,3-Triméthyl- benzène, 2,3,4,7-Tetrahydro-1H-indène, 1,3-diméthyl-1H-Indène, 1,2-dihydro-3-méthyl-Naphthalène, Indane, Anthracène.

D'autres part, la formation des phénols et des aromatiques est accompagnée aussi par une formation majoritaire de CO₂ dans la fraction non condensable avec un pourcentage volumique entre 65.98 et 97.82%.

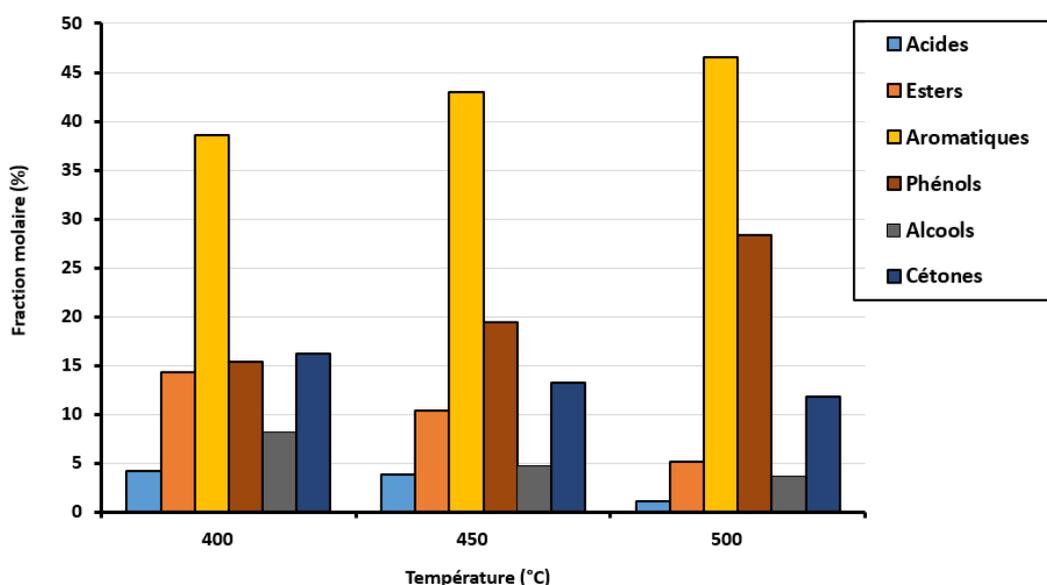


Figure 6.2 : Distribution des familles des produits liquides de la réaction de désoxygénation de l'Acide acétique en présence du catalyseur Fe-HZSM5.

La conversion de l'acide acétique conduit à un nombre important de produits et différents chemins réactionnels sont proposés dans la littérature pour leur formation. Dans le cas de catalyseurs acides de types zéolites ces chemins réactionnels passent par des réactions de cétonisation et d'aldolisation (Hutchings et al., 1993; Tago et al., 2011).

En présence de catalyseur Fe-HZSM-5, le proton offert par le catalyseur se conjugue avec l'oxygène fourni par l'acide acétique, puis, éliminé sous forme de H₂O pour former une oléfine et un carbocation [113]. Cette oléfine forme du cycloparaffine (C₆) à la surface du catalyseur, puis des composés aromatiques par déshydrogénation. D'autres cations du carbone forment un benzène de structure cyclique et un hydrocarbure relativement stable. D'autres produits qui contiennent encore de l'oxygène forment du phénol et des cétones [113]. La figure (6.3) présente un mécanisme réactionnel pour la conversion de l'acide acétique sur le catalyseur HZSM-5 proposé par Chen et al [113].

CHAPITRE VI : CONVERSION CATALYTIQUE DES MOLÉCULES MODÈLES PRÉSENTES DANS LA BIOHUILE DE PYROLYSE

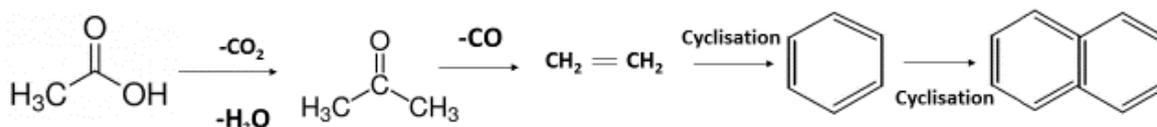


Figure 6.3 : Schéma réactionnel proposé pour la conversion de l'Acide acétique sur le catalyseur HZSM-5, Chen [113].

6.3.2 Conversion catalytique des cétones

L'Acétone est la molécule modèle choisie pour présenter la famille des cétones. La composition du liquide issu de la conversion de cette molécule à chaque température est montrée sur la figure (6.4).

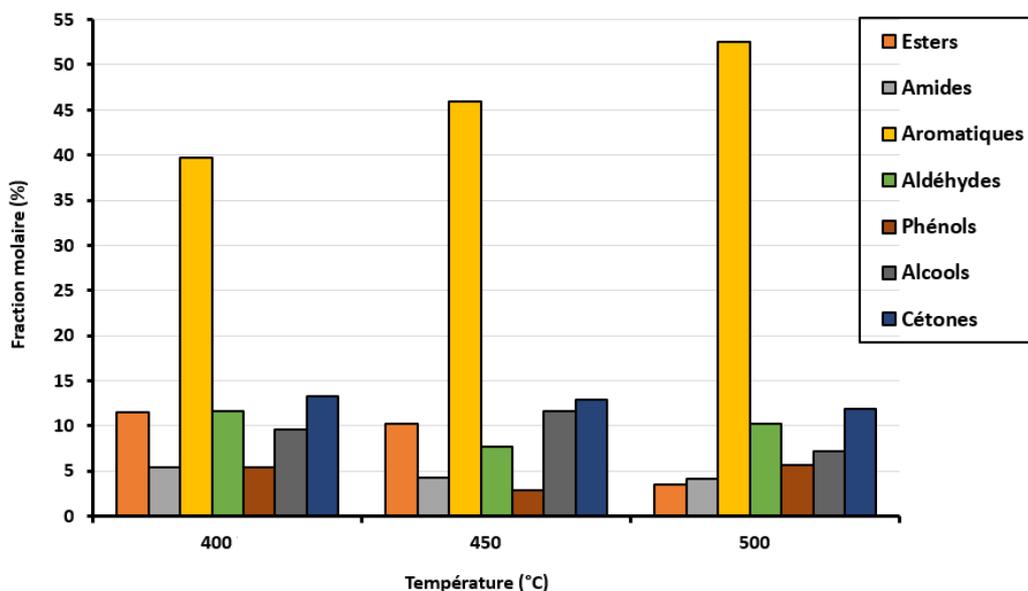


Figure 6.4 : Distribution des familles des produits liquides de la réaction de désoxygénation de l'Acétone en présence du catalyseur Fe-HZSM5.

Cinq familles ont été clairement identifiées : les aromatiques, les aldéhydes, les cétones, les alcools et les esters. Toutefois, d'autres composés oxygénés en moindre quantité, apparaissent également. Il est observé que l'augmentation de la température de 400 à 500 °C entraîne une diminution des esters accompagnée par une augmentation du rendement en aromatiques. Ce rendement qui indique que l'Acétone se convertit principalement en aromatiques atteint les valeurs les plus élevées (39.70- 52.55 %) par rapport aux autres molécules modèles. Des compositions similaires ont été rapportées dans d'autres travaux

CHAPITRE VI : CONVERSION CATALYTIQUE DES MOLÉCULES MODÈLES PRÉSENTES DANS LA BIOHUILE DE PYROLYSE

[113], [134]. D'un autre part, à la température 500 °C, le gaz prédominant lors de la réaction de l'Acétone est riche en CO₂, C₃H₆ et C₃H₈. Ceci montre globalement que la désoxygénation est favorisée par les températures élevées en produisant aussi bien des aromatiques que des hydrocarbures légers (gazeux).

Selon l'analyse GC-FID des produits liquides, les aromatiques prédominants dans les trois cas de température sont : 2,3,3-Triméthyl-1,7-Octadiène, Benzène, p-Xylène, 2,3,4,7-Tetrahydro-1H-indène, 2-Propenyl-benzène.

La conversion d'Acétone a lieu par déshydratation, en premier temps, suivie par une décarboxylation et une décarbonylation. L'Acétone donne l'isobutène qui s'oligomère pour former des oléfines plus lourdes. Ces oléfines se transforment en propène, des n-butènes (produit de l'isomérisation de l'i-butène) et des aromatiques ainsi qu'une certaine quantité de paraffines en C₄⁺ [134]. La formation d'isobutène en tant que produit principal dans la transformation de l'Acétone sur un catalyseur acide dans des conditions de température élevée a déjà été rapportée dans différents travaux [238]–[240] bien qu'il existe des divergences quant au mécanisme expliquant sa formation.

A l'appui de nos résultats et les études disponibles dans la littérature [113], [134] il peut être conclu que la désoxygénation catalytique des cétones produit un liquide constitué principalement d'aromatiques avec certains composés oxygénés quel que soit les conditions expérimentales de la réaction.

La figure (6.5) montre le mécanisme réactionnel de conversion de l'Acétone proposé par Gayubo [134].

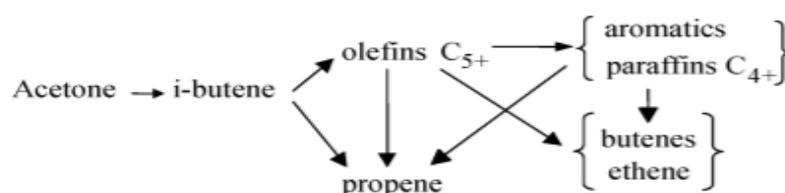


Figure 6.5 : Schéma réactionnel pour la transformation de l'Acétone sur une zéolithe HZSM-5, Gayubo [134].

6.3.3 Conversion catalytique des aldéhydes

Le Furfural est la molécule modèle choisie pour présenter la famille des aldéhydes.

Comme il est noté plus haut (tableau 6.2), le Furfural ne présente aucune conversion thermique. D'après la figure (6.6), les résultats obtenus montrent, que même en présence du catalyseur, le taux de conversion reste faible à la température 400 °C (17.93%), ce qui

CHAPITRE VI : CONVERSION CATALYTIQUE DES MOLÉCULES MODÈLES PRÉSENTES DANS LA BIOHUILE DE PYROLYSE

montre que l'effet catalytique est faible à cette température. Ceci peut être dû à la formation de coke, même en faible quantité ($\approx 1.45\%$), désactivant partiellement le catalyseur [241].

En revanche, il est observé que l'augmentation de la température renforce la réactivité des aldéhydes et conduit à la formation d'alcools, furanes, cétones et aromatiques. Cependant, la conversion du furfural augmente jusqu'à atteindre moins de 50.51% à 500 °C tandis que les furanes et les aromatiques atteignent 9.23 % et 13.48%, respectivement. En outre, la fraction gazeuse se caractérise par le fort pourcentage en CO qui ne descend pas en dessous de 84%. La décarbonylation est donc la principale voie de désoxygénation. Comme rapporté dans la littérature, le fer est un métal oxophile ayant une grande affinité pour les liaisons $C = O$, ce qui entraîne l'activation facile de ces liaisons pour la désoxygénation [242]–[244].

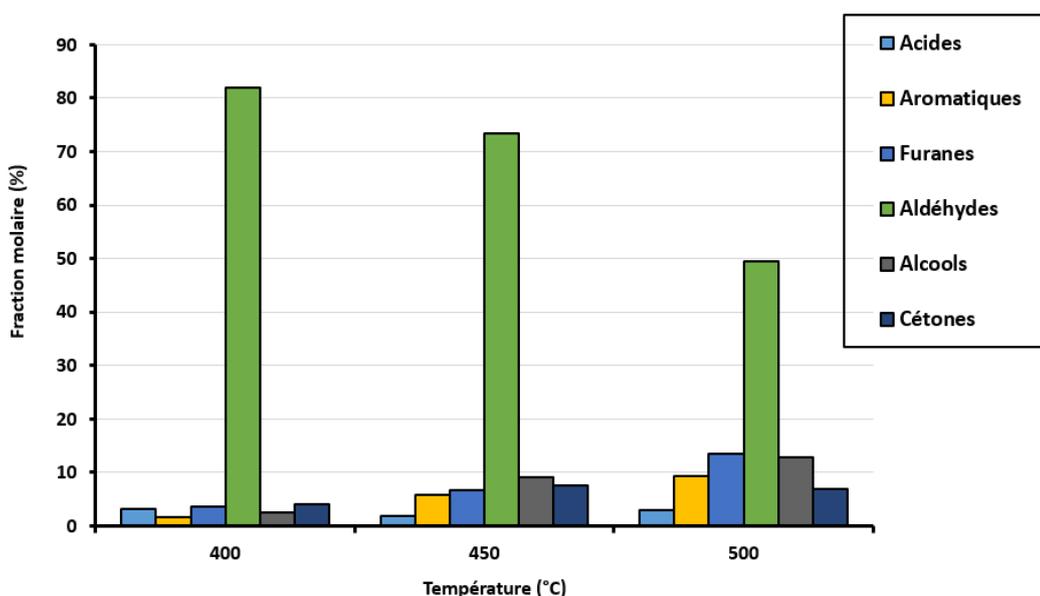


Figure 6.6 : Distribution des familles des produits liquides de la réaction de désoxygénation du Furfural en présence du catalyseur Fe-HZSM5.

Les résultats obtenus dans notre étude, présentent des similarités avec des études antérieures, à savoir, celles réalisées par [134] et par [113]. Gayubo et al [134] ont étudié la désoxygénation de l'Acétaldéhyde dans un réacteur à lit fixe en présence de HZSM-5. Ils ont noté que l'Acétaldéhyde a une faible réactivité et ne produit que de triméthyltrioxane et peu d'aromatiques. Chen et ses collaborateurs [113] ont par ailleurs travaillé sur le craquage catalytique du Furfural sur HZSM-5. Ils ont reporté que 65% de la composition des produits liquides sont des aldéhydes et 21% sont des hydrocarbures aromatiques. Le

CHAPITRE VI : CONVERSION CATALYTIQUE DES MOLÉCULES MODÈLES PRÉSENTES DANS LA BIOHUILE DE PYROLYSE

problème majeur reporté dans ces études était la désactivation du catalyseur à cause du blocage de leurs sites par le coke formé. En revanche la réaction catalytique des aldéhydes à 500 °C ne génère pas de coke.

Se basant sur les résultats d'analyse des produits liquides et gazeux et en s'appuyant sur les résultats de la littérature [242], [244], nous pouvons proposer un mécanisme réactionnel de la transformation du furfural sur le catalyseur Fe-HZSM-5 comme schématisé dans la figure (6.7) suivante :

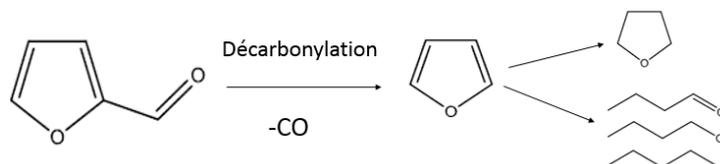


Figure 6.7 : Schéma réactionnel pour la transformation du Furfural sur une zéolithe Fe-HZSM-5.

6.3.4 Conversion catalytique des alcools

Le Propane-1,2-diol est la molécule représentante de la famille alcools. La figure (6.8) illustre Distribution des familles des produits liquides de la réaction de désoxygénation du Propane-1.2-diol en présence du catalyseur Fe-HZSM5.

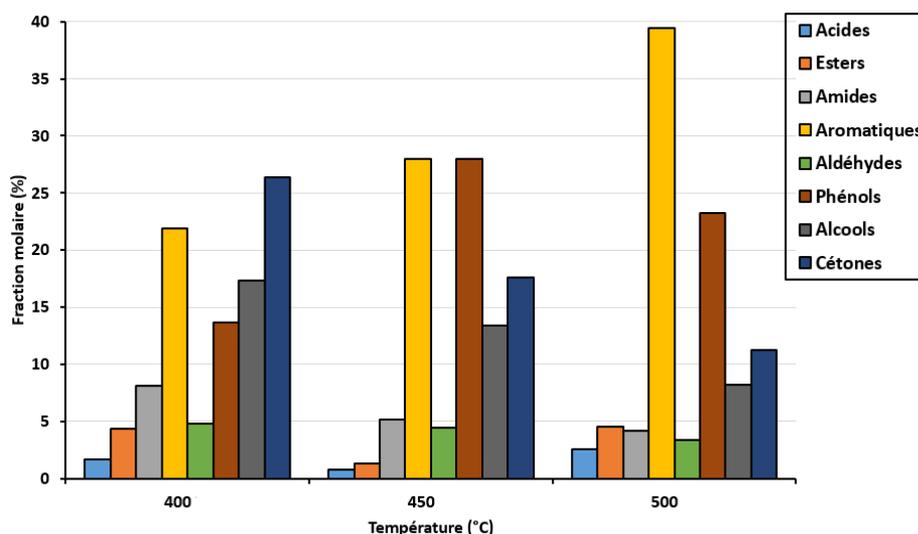


Figure 6.8 : Distribution des familles des produits liquides de la réaction de désoxygénation du Propane-1.2-diol en présence du catalyseur Fe-HZSM5.

CHAPITRE VI : CONVERSION CATALYTIQUE DES MOLÉCULES MODÈLES PRÉSENTES DANS LA BIOHUILE DE PYROLYSE

D'après la figure (6.8), La conversion catalytique du Propane 1,2-diol conduit à la formation de liquide constitué principalement d'aromatiques, phénols, alcools, esters et cétones. Il est constaté que l'augmentation de la température de 400 à 450 et 500 °C mène à une augmentation significative du rendement en aromatiques et phénols au détriment de la formation des esters, cétones et alcools. La température 500 °C est donc optimale pour la formation des aromatiques (39.43%) à partir du Propane-1,2-diol.

D'une part, les résultats d'analyse de GC-FID montrent que les hydrocarbures aromatiques prédominants produits sont : 2-propenyl-benzène, 1-butynyl-benzene, 1-ethyl-2,3-dihydro-1-méthyl-1H-indène, Indane, Anthracène, 1,2,3,4-tetrahydro-5,7-dimethyl-naphthalène. D'autre part, la composition du gaz récupéré lors de la réaction de Propane-1.2 diol génère un mélange riche en hydrocarbures légers (C_3H_6 , C_2H_4) avec des quantités importantes de CO_2 , CO et H_2 .

D'après la composition de gaz et de liquide produits, on peut conclure que la désoxygénation de l'alcool Propane-1,2-diol peut se faire selon les mécanismes suivants : la déshydratation, la déshydrogénation, la décarbonylation et la décarboxylation. Selon [133], la désoxygénation catalytique sur le catalyseur HZSM-5 du propanol produit en premier du propène. Ce dernier subit des réactions d'oligomérisation, d'alkylation, de transfert d'hydrogène, de cyclisation et d'isomérisation. Ce qui conduit à la formation de différents hydrocarbures. Gayubo et al[133] ont résumé la conversion d'alcool propanole sur le catalyseur HZSM-5 selon la figure suivante (6.9) :

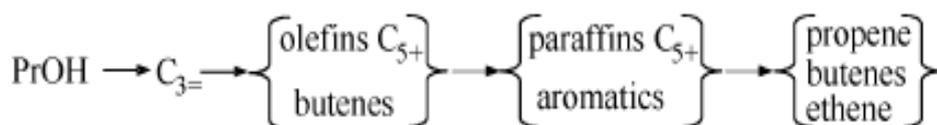


Figure 6.9 : Schéma réactionnel pour la transformation du Propanol sur le catalyseur HZSM-5, Gayubo [133].

6.3.5 Conversion catalytique des esters

Sans catalyseur, l'ester (Éthylpentanoate) introduit dans le réacteur reste stable et ne subit aucune conversion thermique. Comme il est présenté dans la figure (6.10), en présence de catalyseur, la distribution des produits liquides en fonction de la température montre que les aromatiques, les alcools, les cétones, les aldéhydes et les phénols sont les familles chimiques prédominantes.

CHAPITRE VI : CONVERSION CATALYTIQUE DES MOLÉCULES MODÈLES PRÉSENTES DANS LA BIOHUILE DE PYROLYSE

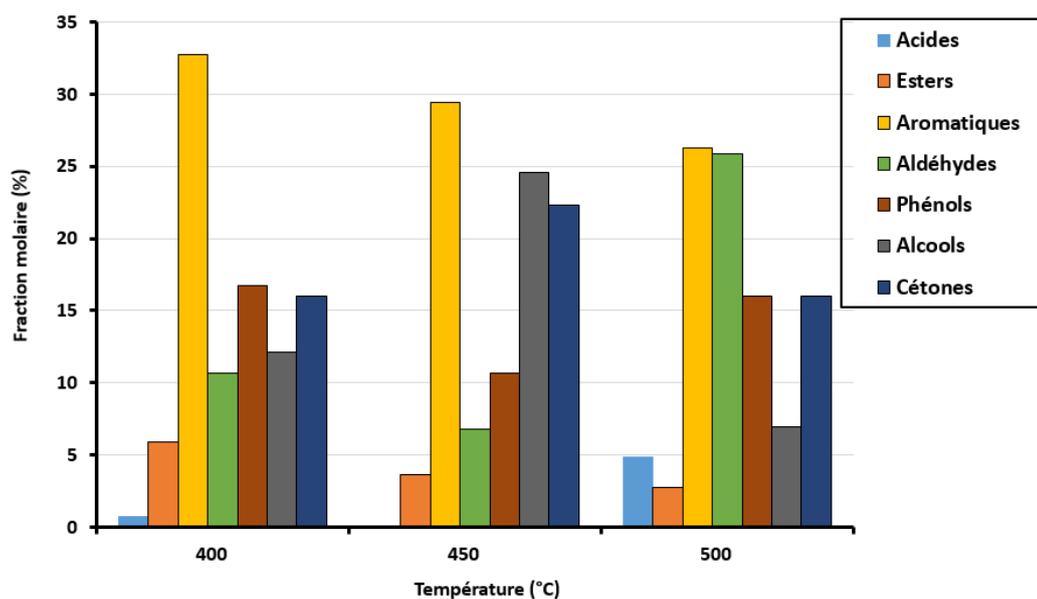


Figure 6.10 : Distribution des familles des produits liquides de la réaction de désoxygénation d'Éthylpentanoate en présence du catalyseur Fe-HZSM5.

L'effet de la température se traduit par une diminution du rendement en hydrocarbures aromatiques (26.30 %) et une augmentation du rendement en aldéhydes (25.88 %). En revanche, les alcools et les cétones passent par un optimum à 450 °C avec un pourcentage de 22.35 % et 24.61 %, respectivement. Les phénols ne montrent pas de changement significatif en fonction de la température. Parallèlement, l'analyse des gaz révèle que CO, C₂H₄ et C₃H₆ sont les principaux produits de la conversion de l'éthylpentanoate qui montre que la désoxygénation de l'Éthylpentanoate se fait par décarbonylation.

Les hydrocarbures aromatiques présents dans la phase liquide sont : o-xylène, 2-propenyl-benzène, 1-ethyl-2,3-dihydro-1-methyl-1H-Indène, 1-butynyl-benzène, 1,2-dihydro-3-methyl-naphthalène, 1,2,3-triphenyl-azulène.

Il est rapporté dans la littérature que la réactivité des acides et des esters est similaire [135] et que les composés ayant des groupes carboxyliques libèrent l'oxygène, principalement sous forme d'eau et de dioxyde de carbone lorsque des catalyseurs acides sont utilisés [245].

Adjaye and Bakhshi ont suggéré un mécanisme de conversion catalytique sur H-ZSM-5 de l'ester méthylique de l'acide acétique [109]. Il est rapporté que l'eau est libérée par la réaction de condensation aldolique [246]. La réaction de condensation aldolique produit ensuite des aldéhydes et des cétones contenant des groupes alkyles plus longs. Il est également suggéré que les groupes alkyles attachés aux principales molécules d'aldéhyde

CHAPITRE VI : CONVERSION CATALYTIQUE DES MOLÉCULES MODÈLES PRÉSENTES DANS LA BIOHUILE DE PYROLYSE

ou de cétone sont craqués sur le catalyseur HZSM-5. Les groupes alkyles existant sous forme d'oléfines sont responsables des réactions d'aromatization qui entraînent la formation de benzène. Ces réactions sont suivies d'une alkylation et d'une isomérisation pour produire des benzènes alkylés, tels que le méthylbenzène et les xylènes.

À la lumière de ce que Fuhse et Bandermann [135] ont présenté dans leur travail sur la conversion des composés organiques oxygénés et de leurs mélanges sur le catalyseur HZSM-5, l'Acétate de méthyle ne réagit pas sur HZSM-5, tandis que les esters des acides acétiques et des acides propénoïques sont d'abord décomposés en acides libres et en alcools correspondants. Par la suite, les acides sont transformés par cétonisation sur la zéolithe, en CO₂ et en cétones correspondants qui réagissent aux oléfines, paraffines et hydrocarbures aromatiques de la manière déjà décrite. Les esters d'acides supérieurs sont décomposés par décarbonylation en oléfines qui peuvent encore être converties sur le catalyseur.

Dans le travail de [113], l'Acétate d'éthyle a été sélectionné comme composé modèle de la famille des esters. Il a été trouvé que le liquide produit à 500 °C est constitué de phénols (75.2%, phénol, méthylphénol, etc.), d'hydrocarbures aromatiques, de cétones, d'aldéhydes et d'autres composés oxygénés minoritaires.

Dans cette étude, le H⁺ du catalyseur solide peut facilement être combiné avec l'éthyle et le propyle de carboxyle pour former un carbocation et rompre la liaison alpha et la liaison bêta pour former C₃H₆, C₂H₄, CO et CO₂ etc. La principale interaction catalyseur / ester se produit au niveau de l'oxygène du groupe carbonyle pour sa richesse en électrons. Il est très probable que l'oxygène du groupe carbonyle interagit avec des cations Fe⁺² et agissant comme des sites acides de Lewis forts [247], [248].

Le H⁺ conjugué à l'oxygène dans l'Éthylpentanoate est éliminé sous forme de H₂O. Un carbocation est ainsi formé avant de se transformer en cyclanes C₆ à la surface de catalyseur. Des hydrocarbures aromatiques se forment ensuite par déshydrogénation, tandis que d'autres qui contiennent encore de l'oxygène donnent du phénol et d'autres composés oxygénés [113].

Sur la base de ces discussions, on peut conclure que chaque molécule d'ester se convertit principalement des hydrocarbures aromatiques, cétones, aldéhydes, alcools et phénols. Cependant, le pourcentage de chaque famille dans le mélange change d'une expérience à l'autre selon les conditions opératoires utilisées.

CHAPITRE VI : CONVERSION CATALYTIQUE DES MOLÉCULES MODÈLES PRÉSENTES DANS LA BIOHUILE DE PYROLYSE

La comparaison entre nos résultats et la littérature [113], [135], nous conduit à penser qu'un mécanisme réactionnel de la conversion catalytique de l'Éthylpentanoate se fait selon le mécanisme dans figure (6.11) :

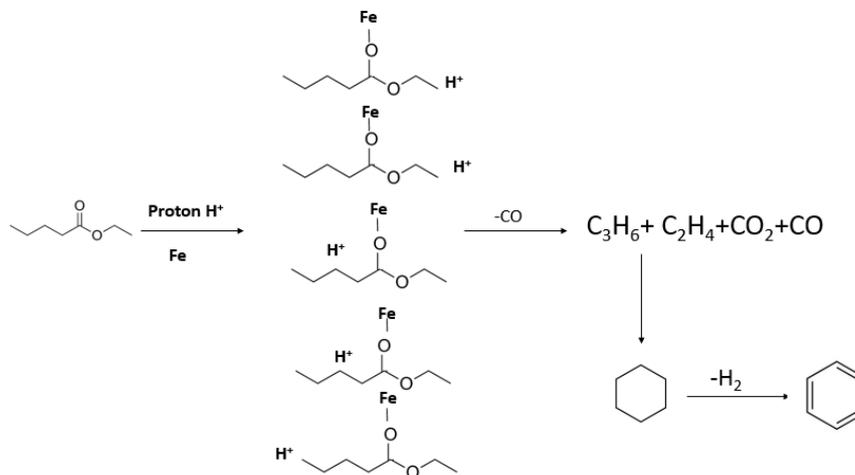


Figure 6.11 : Schéma réactionnel pour la transformation Éthylpentanoate sur le catalyseur Fe-HZSM-5.

6.3.6 Conversion catalytique des gäiacols

Plusieurs composés de la famille des gäiacols, notamment le gäiacol, la vanilline et l'eugénol sont généralement détectés dans la bio-huile. Le gäiacol est représentatif des espèces possédant un cycle aromatique substitué avec des groupements méthoxy, c'est-à-dire, des produits formés lors de la dégradation de la lignine de la biomasse. La molécule 4-Éthylgäiacol est choisie comme molécule modèle représentant la famille des gäiacols. La composition de la phase liquide produite lors de la conversion de la molécule 4-Éthylgäiacol est présentée dans la figure (6.12).

Il est à noter que, lors de la réaction catalytique de cette molécule, de la fumée blanche s'est produite au cours des expériences. D'après le tableau (6.2), le taux de conversion de 4-Éthylgäiacol est très faible aux températures 400 et 500 °C et, comme le montre la figure (6.12), la composition du liquide produit est très riche en gäiacols à ces deux températures. Ce résultat suggère que le catalyseur Fe-HZSM-5 se désactive probablement par cokéfaction au cours de la conversion du 4-Éthyl-gäiacol.

CHAPITRE VI : CONVERSION CATALYTIQUE DES MOLÉCULES MODÈLES PRÉSENTES DANS LA BIOHUILE DE PYROLYSE

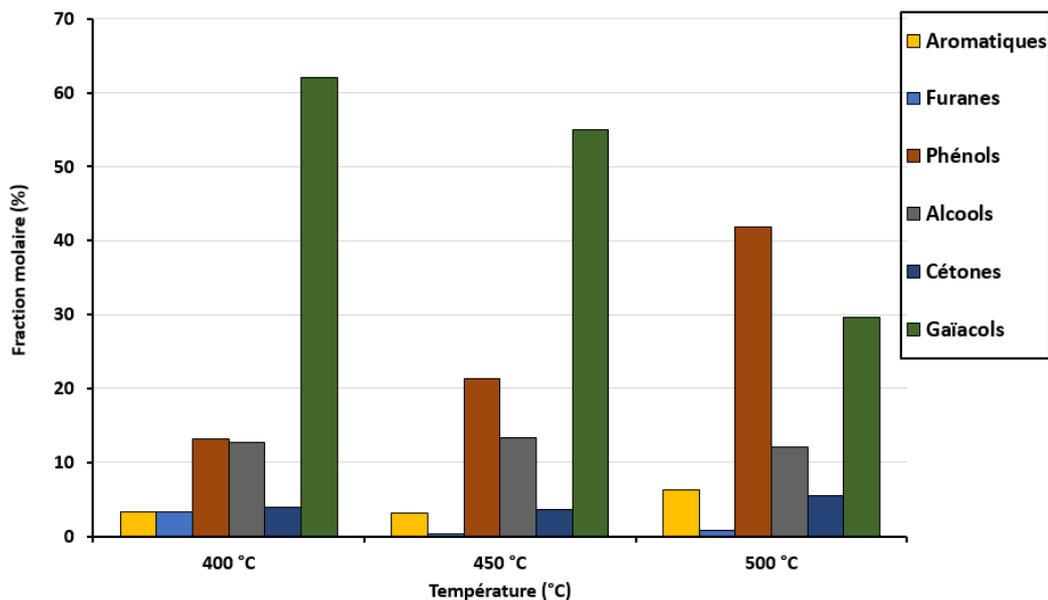


Figure 6.12 : Distribution des familles des produits liquides de la réaction de désoxygénation du 4-Éthylguaïacol en présence du catalyseur Fe-HZSM5.

À fort taux de conversion, les phénols sont les produits principaux de la conversion du gaïacol. Ce résultat est cohérent avec les travaux de [113], [249], [250]. Selon les conditions opératoires de Chen et al [113], la composition du liquide issu du craquage catalytique de gaïacol sur HZSM-5 s'est caractérisée par la forte présence des phénols (46%) suivie par un pourcentage élevé des aldéhydes et des aromatiques.

En parallèle avec l'intensification de la formation des phénols dans la fraction liquide, le pourcentage de CH₄ et H₂ dans la fraction gazeuse augmente avec la température pour atteindre 28.84% et 33.58% à 500 °C, respectivement. La forte production d'hydrogène à haute température confirme le mécanisme proposé par Chen [135]. La production de CH₄ serait certainement due à l'effet du fer du catalyseur Fe-HZSM-5.

Plusieurs recherches telles que celles de Jiang et wang [124], [251] ont noté une faible présence des oléfines concluant que les oléfines sont des intermédiaires qui subissent une aromatisation ultérieure sur les sites acides du catalyseur HZSM-5.

L'analyse des produits par GC-FID montre que les diméthylphénols et les triméthylphénols sont les principaux composés phénoliques. Bui *et al.*[249] soulignent que le groupement méthoxy est le plus réactif mais aussi le plus facile à casser car la liaison aryl-éther possède une énergie de liaison plus faible que celle du groupement hydroxy (figure 6.13)). L'autre produit de la déméthoxylation du guaiacol est un alcool, dont le 2-méthyl-3-(phenylmethoxy)- 1,2-Propanediol est l'alcool majoritaire.

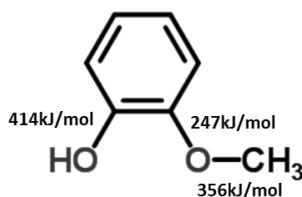


Figure 6.13 : Energie des liaisons C-O du guaiacol, Bui [249].

De plus, des traces de benzène ont été détectées ce qui montre que ce catalyseur est suffisamment efficace pour rompre les groupements hydroxy et méthoxy. Pour favoriser la désoxygénation des bio-huiles, le catalyseur doit être sélectif en phénol, méthylphénol et, idéalement, en hydrocarbures aromatiques.

L'oxygène est éliminé sous forme d'eau en début de réaction. Le proton fourni par le catalyseur Fe-HZSM-5, se combine ensuite au groupe méthoxy pour former des ions carbénium phénol. Finalement, le phénol donne des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) après de multiples réactions d'aromatisation [24].

Bien que les molécules à deux cycles aromatiques soient peu présentes, l'hypothèse de la formation d'oligomères au cours de la conversion du gaïacol est bien vérifiée. Il est probable que ces molécules lourdes puissent être des précurseurs du coke ce qui expliquerait la désactivation du catalyseur.

On conclue que la désoxygénation des gaïacols est partielle. La majeure partie de l'oxygène reste dans le produit liquide, sous forme de phénol et de ses dérivés. L'autre partie s'échappe sous la forme de CO et de CO₂ comme le montre l'analyse de gaz (Voir l'annexe E).

En se basant sur les résultats de l'analyse des produits liquides et gazeux, un schéma réactionnel peut-être proposé comme monté dans la figure (6.14).

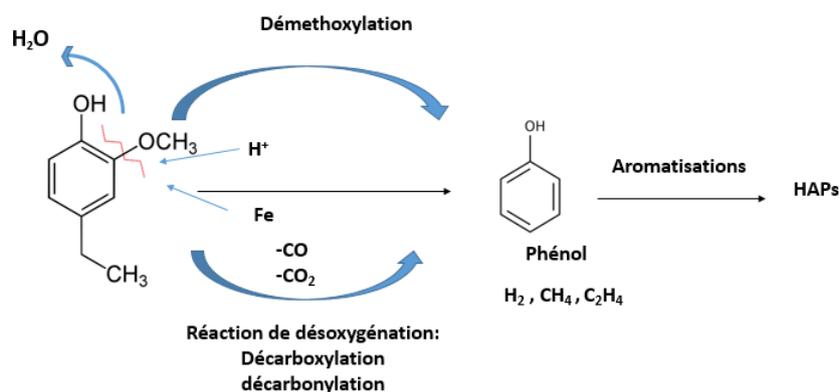


Figure 6.14 : Schéma réactionnel pour la transformation du 4-éthyl-gaïacol sur le Fe-HZSM-5.

6.3.7 Conversion catalytique des furanes

Les composés furaniques font partie des composés oxygénés généralement présents dans la bio-huile. Ils proviennent de la déshydratation de fragments de cellulose et d'hémicellulose [252]. Il est reporté que les mécanismes de désoxygénation des furanes dépendent des modes d'adsorption de la molécule furanique ainsi que de la nature du catalyseur [243]. La molécule 2-Méthylfurane est choisie comme molécule modèle de la famille des furanes.

La figure (6.15) représente la composition de la phase liquide des produits de la réaction de désoxygénation du 2-Méthylfurane à différentes températures. **Error! No text of specified style in document.**

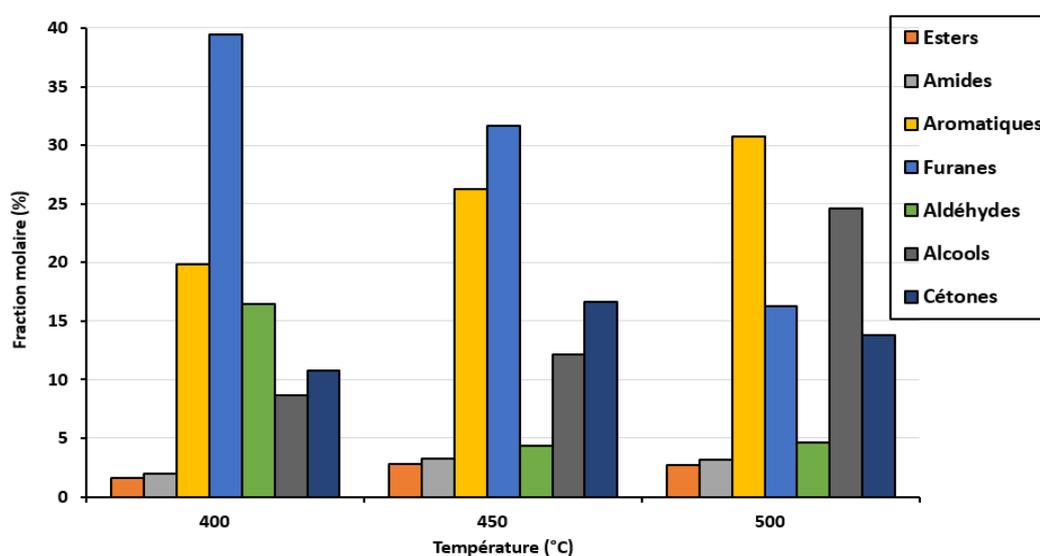


Figure 6.15 : Distribution des familles des produits liquides de la réaction de désoxygénation du 2-méthylfurane sur le catalyseur Fe-HZSM5.

CHAPITRE VI : CONVERSION CATALYTIQUE DES MOLÉCULES MODÈLES PRÉSENTES DANS LA BIOHUILE DE PYROLYSE

Globalement, il est bien clair que la phase liquide comporte des produits appartenant aux cinq familles : les furanes, les aromatiques, les aldéhydes, les alcools et les cétones, ainsi que quelques pourcents d'esters et des amides.

Les résultats montrent qu'une augmentation de température de 400 à 500 °C, diminue la production des furanes de 16.50 à 4.60% et aldéhydes de 39.42 à 16.27 %. Parallèlement, la production en aromatiques et en alcools augmente respectivement de 19.8 à 30.72% et de 8.66 à 28.25%.

À 400 °C, le 2-méthyl-4-octenal est majoritaire 95.97% par rapport aux autres aldéhydes et le 2,3-dihydrobenzofuran est le principal produit de la famille des furanes avec un pourcentage de 57.58% du total de furanes. D'après Cheng et Grandmaison [253], [254], le benzofurane est formé selon la réaction de Diels Alder de deux molécules de furane, puis converti en aromatiques, CO, et coke. Cependant, le rendement du 2-méthyl-4-octenal est réduit avec la réduction du rendement des aldéhydes mais reste prédominant. Par ailleurs, le 2,3-dihydrobenzofuran passe à 2.03% du total de furanes en augmentant la température à 500 °C. Cela suggère que le benzofurane et 2-méthyl-4-octenal ont subi une désoxygénation.

Les aromatiques présents dans les liquides obtenus sont : 1-ethyl-4-methyl-benzène, 2-propenyl-benzène, 1-butynyl-benzène, o-xylène, p-xylène, 1H-Indène, 1-méthyl-1,2-dihydro-3-méthyl-Naphthalène, Indane, Anthracène. Leur sélectivité ne change pas avec l'augmentation de température.

Dans des études antérieures [253], [255], il est noté que la furanne s'adsorbe verticalement sur le site catalytique, avec formation d'une liaison métal-oxygène transitoire. La scission directe de la liaison C-O du cycle furanique ne se fait pas facilement mais nécessite souvent une étape d'ouverture du cycle. Cette étape clé pour produire des intermédiaires paraffinés sur le catalyseur [255].

Contrairement aux réactions d'ouverture de cycle, la condensation aldolique est une étape de couplage C-C dans la désoxygénation furanique qui augmente la longueur de la chaîne carbonée des hydrocarbures désoxygénés. Les métaux de transition tels que Fe, Pt, le Ni et Pd interagissent fortement avec les cycles furaniques, conduisant à leur hydrogénation préférentielle. Le plus grand effet de délocalisation des électrons du benzène entraînerait une plus grande aromaticité et stabilité que le furane [243].

En complément des résultats d'analyse de liquide avec celle du gaz qu'est riche en CO, CO₂ et H₂, on peut conclure que l'oxygène a été extrait des oligomères de furanne par des

CHAPITRE VI : CONVERSION CATALYTIQUE DES MOLÉCULES MODÈLES PRÉSENTES DANS LA BIOHUILE DE PYROLYSE

réactions de déshydratation, de décarbonylation et de décarboxylation. Le schéma de la figure (6.16) présente un mécanisme réactionnel que nous proposons pour la conversion de 2-Méthylfuranee :

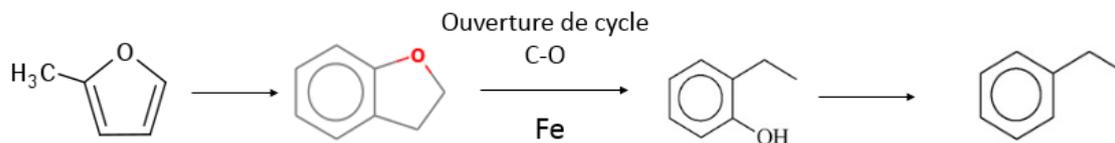


Figure 6.16 : Schéma réactionnel proposé pour la transformation du 2-Méthylfuranee sur le catalyseur Fe-HZSM-5.

6.3.8 Conversion catalytique des amides

La molécule Acétamide, N, N- diméthyle- est la molécule modèle représentante des familles amides. La composition de la phase liquide produite par la conversion catalytique de cette molécule est donnée dans la figure (6.17).

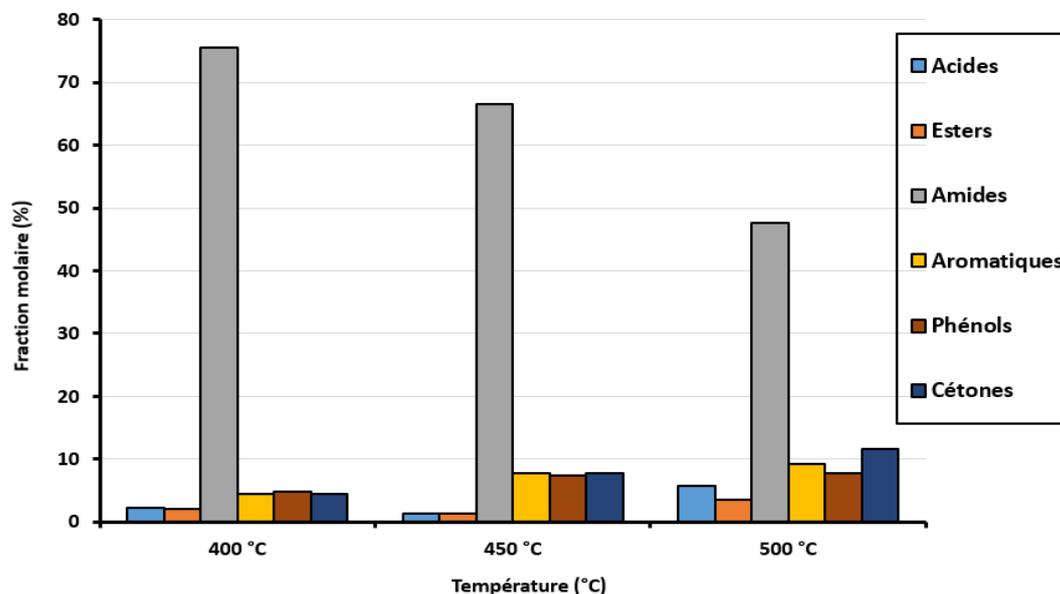


Figure 6.17 : Distribution des familles des produits liquides de la réaction de désoxygénation de l'Acétamide, N, N – diméthyle en présence du catalyseur Fe-HZSM-5.

Comme le montre la figure (6.17), le taux de conversion de l'acétamide N, N-diméthyle est relativement faible avec une certaine augmentation avec la température jusqu'à 52.32%. La phase liquide est constituée principalement de la molécule amide injectée avec certains pourcentages de cétones, aromatiques, alcools et phénols.

CHAPITRE VI : CONVERSION CATALYTIQUE DES MOLÉCULES MODÈLES PRÉSENTES DANS LA BIOHUILE DE PYROLYSE

La faible conversion de l'acétamide N, N-diméthyle est traduite par la stabilité de résonance de la liaison amide ; le clivage de la liaison C-N de l'amide reste toujours difficile et attire de nombreux intérêts [256].

D'après l'analyse de gaz, le CO₂ présente un pourcentage plus de 84%. Ceci signifie que la réaction catalytique de la conversion de l'acétamide N, N-diméthyle est essentiellement due à la décarboxylation.

6.4 Désoxygénation thermique et catalytique d'un échantillon de biohuile

Dans cette section, nous étudions la désoxygénation d'un échantillon de biohuile sans et avec la présence du catalyseur. La biohuile est obtenue par la pyrolyse de bois de hêtre dans un réacteur à chute (la caractérisation de l'échantillon est présentée dans le chapitre II). Dans cette section, l'effet du catalyseur Fe-HZSM-5 est comparé au traitement purement thermique de la biohuile. Il est à noter que les conditions opératoires sont identiques à celles mises en œuvre dans la section précédente.

6.4.1 Bilan de matière

La figure (6.18) compare l'effet de la présence du catalyseur Fe-HZSM-5 sur les fractions produites par rapport à la conversion thermique de l'échantillon de biohuile.

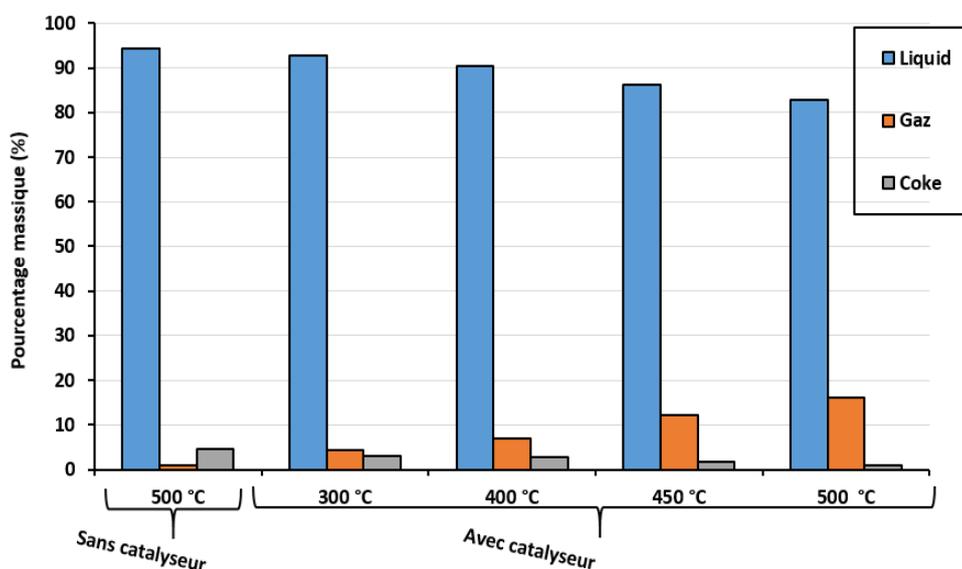


Figure 6.18 : Bilan de matière de la réaction de traitement de la biohuile : sans et avec le catalyseur Fe-HZSM-5.

**CHAPITRE VI : CONVERSION CATALYTIQUE DES MOLÉCULES MODÈLES
PRÉSENTES DANS LA BIOHUILE DE PYROLYSE**

D'après cette figure, on constate que les rendements en gaz et coke sont faibles lors du traitement thermique (sans catalyseur) alors que la fraction restant à l'état liquide représente plus de 94% de la quantité totale d'huile introduite. En présence du catalyseur Fe-HZSM-5, nous pouvons observer que le rendement en gaz augmente pour atteindre 16% à 500°C. A l'inverse, les rendements en liquide et en coke diminuent de 94.47% et 4.52, à 82.92% et 1.03% en présence du catalyseur respectivement.

Comme il est montré au chapitre III, l'augmentation de la température favorise le craquage thermique, ce qui entraîne la production de plus de composés volatiles et l'augmentation du rendement en gaz [111].

6.4.2 Distribution des produits liquides

La distribution des produits collectés dans la phase liquide classés en familles chimiques dans les différents cas de réaction est présentée dans la figure (6.19).

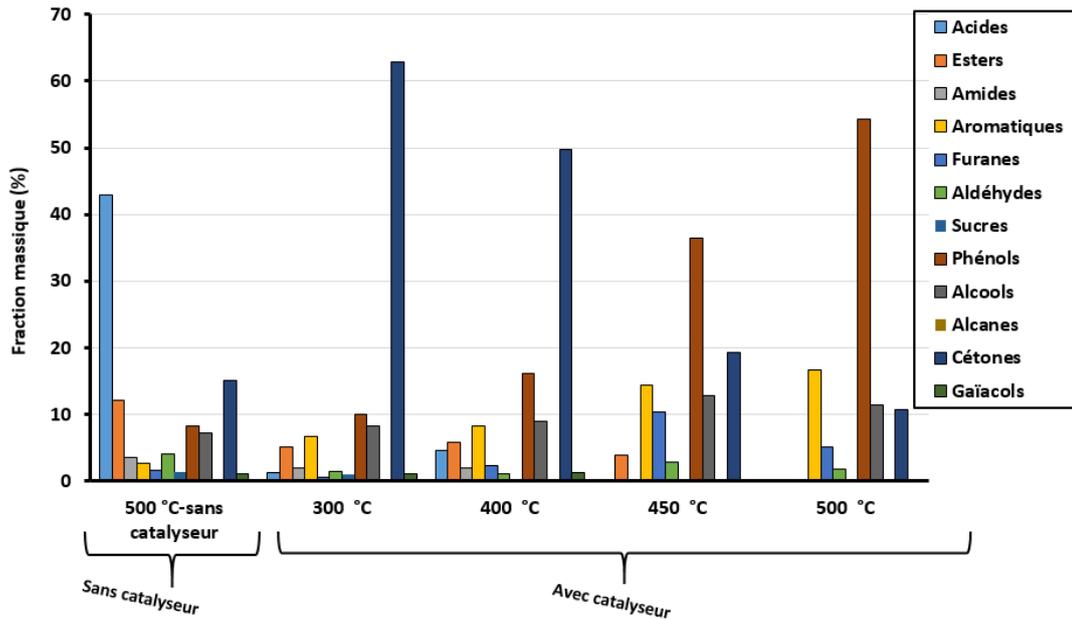


Figure 6.19 : Composition du liquide collecté lors du traitement de la biohuile : sans catalyseur et en présence du catalyseur Fe-HZSM-5.

Dans l'optique de compléter l'analyse de liquides, les différents taux de conversion ou de production des différentes familles chimiques présentes dans les échantillons de liquides ont été calculés de la même manière que les molécules modèles.

$$x_A = \left(\frac{x_{A1} - x_{A0}}{x_{A0}} \right) \times 100\%$$

*CHAPITRE VI : CONVERSION CATALYTIQUE DES MOLÉCULES MODÈLES
PRÉSENTES DANS LA BIOHUILE DE PYROLYSE*

Il est à noter qu'un signe négatif devant une valeur indique une réduction et un signe positif indique une augmentation ou une production. Le marquage «production» signifie que la famille chimique a été produite en raison du traitement catalytique alors qu'il n'était pas présent dans la biohuile d'origine.

Tableau 6.4 : Taux de conversion et de production des familles chimiques présentes dans les échantillons de bio-huile obtenus avec l'utilisation de catalyseur.

Famille chimique	Taux de conversion (signe «-») et de production (signe «+») (%)			
	300 °C	400 °C	450 °C	500 °C
Acides	-97	-90	-100	-100
Esters	-43	-37	-57	-98
Amides	-33	-27	-100	-100
Aromatiques	+104	+151	+342	+410
Furanes	-76	-9	+307	+99
Aldéhydes	-56	-68	-16	-46
Sucres	-54	-100	-100	-100
Phénols	-1	+62	+265	+443
Alcools	+1	+10	+57	+40
Alcanes	-100	-79	-100	-100
Cétones	+424	+315	+61	-12
Gaïacols	-13	-9	-100	-100

En premier lieu, comme le montre la figure (6.19), nous remarquons qu'il n'y a pratiquement pas de craquage thermique (sans catalyseur). La composition du liquide produit se caractérise par un fort pourcentage d'acides carboxyliques (42.92%) suivi par celui des cétones (15.07%) et les esters (12.06%). Cette composition est assez similaire à celle de la biohuile initiale.

En présence du catalyseur, à la température 300 °C, la composition de liquide se caractérise par la forte présence des cétones avec un pourcentage de 62,92%. Cependant, la fraction de 4,4-Dimethoxy-2-butanone présente 80.56% des cétones détectées. D'autre part, une conversion totale des acides carboxyliques de (-100%) est relevée. Les esters aussi ont montré une conversion réduisant leur fraction de 9 à 5.16% avec un taux de conversion de (-43%). Les autres familles chimiques sont peu impactées par le catalyseur Fe-HZSM-5.

Ces résultats révèlent qu'à des températures inférieures à 450°C, les acides carboxyliques se convertissent principalement en 4,4-Dimethoxy-2-butanone.

CHAPITRE VI : CONVERSION CATALYTIQUE DES MOLÉCULES MODÈLES PRÉSENTES DANS LA BIOHUILE DE PYROLYSE

Les résultats présentés sur la figure (4.30) et le tableau 4.4 soulignent que l'augmentation de la température au-delà de 300 °C réduit la formation des cétones (et principalement la formation de 4,4-Dimethoxy-2-butanone) à 10.61% en parallèle avec l'augmentation du rendement en phénols et aromatiques. A la température 500 °C, les phénols et les aromatiques sont fortement formés (conversion de +443 et +410 respectivement). Des comportements similaires ont été observés par [120], [127], [257]–[260].

Ces résultats sont particulièrement intéressants puisqu'ils montrent que la présence de catalyseur Fe-HZSM-5 à des hautes températures augmente la production de dérivés phénoliques - qui sont des espèces peu oxygénées.

De l'analyse de la distribution des produits liquides, il ressort que les composés phénoliques prédominants sont : 4-méthyl-phénol, 3,5-diméthyl-phénol, 2-méthyl-phénol et 3-éthyl-5-méthyl- phénol. Tandis que les composés aromatiques prédominants sont : o-Xylène ; p-Xylène ; 1, 2,3-triméthyl-benzène ; (2-méthyl-1-butenyl)-benzène ; 2-propenyl-benzène ; Indène ; 1,2-dihydro-3-méthyl-naphthalène. La molécule 1,2-dihydro-3-méthyl-naphthalène montre un pourcentage de 22.35% à la température 500 °C. Il est reporté par ailleurs que le fer peut affecter les réactions secondaires favorisant l'augmentation de la taille des molécules par une aromatisation plus poussée en naphthalènes par rapport à celles qui alkylent les benzènes formés initialement [127]. Ce comportement est opposé de ce qui est observé pour les catalyseurs HZSM-5 échangé au Ga qui favorise réactions d'alkylation [261].

En résumé, le catalyseur Fe-HZSM-5 permet de réduire la teneur en familles chimiques oxygénées comme les acides carboxyliques, les aldéhydes, les cétones et les sucres et permet d'accroître la production de composés phénoliques et des hydrocarbures aromatiques.

6.4.3 Distribution des produits gazeux

La figure (6.20) montre l'évolution de la composition de la fraction gazeuse issue de la conversion catalytique de l'échantillon de biohuile à différentes températures.

À des températures ≤ 400 °C, le CO est le principal produit avec des pourcentages variant entre 63.65 et 50.45%, ce qui suggère que le catalyseur semble favoriser la décarbonylation dans cet intervalle. Cependant, avec l'augmentation de la température, CO₂ et H₂ voient leur pourcentage croître au détriment de celui de CO qui chute à 27.68% à la température 500 °C.

CHAPITRE VI : CONVERSION CATALYTIQUE DES MOLÉCULES MODÈLES PRÉSENTES DANS LA BIOHUILE DE PYROLYSE

La production de CH_4 , C_2H_4 et C_3H_6 est faiblement affectée par la variation de la température. Elle passe néanmoins par un maximum à 400°C pour CH_4 (6.82%) et C_3H_6 (12.06%) et à 450°C pour C_2H_4 (10.48%).

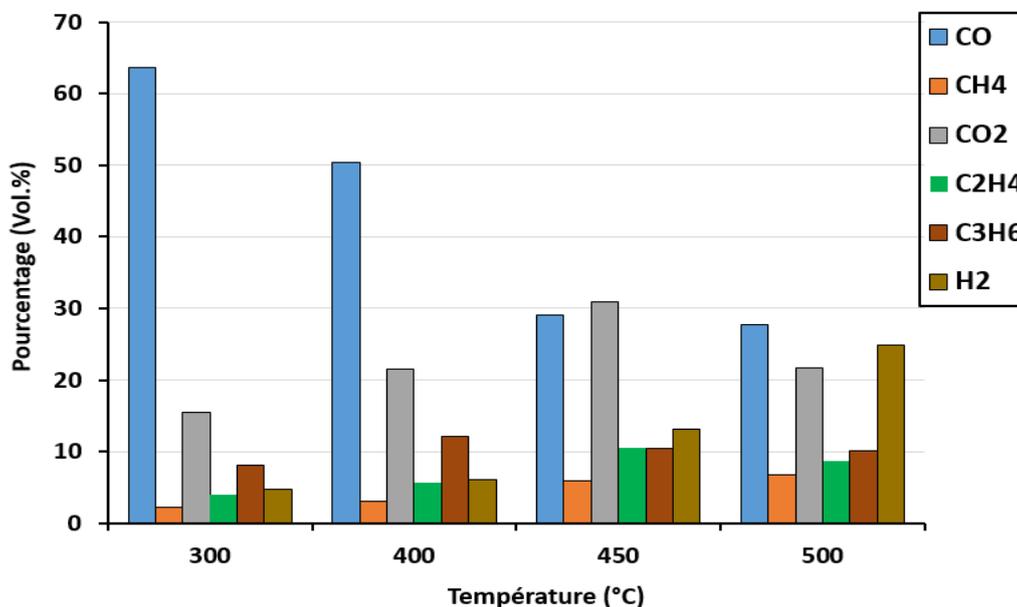


Figure 6.20 : Evolution de la distribution des produits gazeux de la désoxygénation de la biohuile en présence du catalyseur Fe-HZSM-5.

À titre de combinaison entre l'analyse de la composition de la fraction liquide et celle gazeuse, il est constaté que la forte production d' H_2 est en parallèle par la production maximale des hydrocarbures aromatiques et des phénols. Ceci est intéressant car cette tendance peut être liée aux réactions de déhydrogénation qui sont favorisées par l'augmentation de la température.

6.4.4 Teneur en eau dans les produits liquides

La teneur en eau de chaque expérience a été obtenue par titrage volumétrique Karl Fischer. Les résultats ont été détaillés dans la figure (6.21).

CHAPITRE VI : CONVERSION CATALYTIQUE DES MOLÉCULES MODÈLES PRÉSENTES DANS LA BIOHUILE DE PYROLYSE

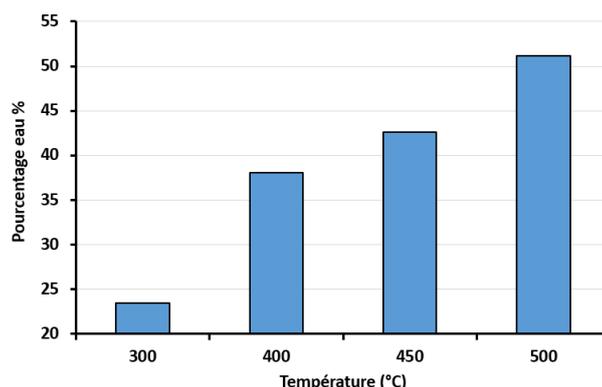


Figure 6.21 : Teneur en eau (% en poids) des produits liquides issus de la désoxygénation de la bio-huile obtenues à différentes températures.

On peut voir qu'une augmentation de la température conduit à une augmentation de la teneur en eau (valeur maximale : 51% à 500 °C), ce qui coïncide avec la diminution de production de certaines familles chimiques comme les acides carboxyliques, les aldéhydes et les sucres. Des observations similaires ont été notées dans la littérature [262]. Par conséquent, il peut être stipulé que l'augmentation de la température de réaction favorise la réaction de déshydratation des groupes chimiques susmentionnés.

6.5 Conclusion

La désoxygénation catalytique sur le catalyseur Fe-HZSM-5 de plusieurs molécules modèles représentatives de la composition de l'huile de la pyrolyse de la biomasse et un échantillon de biohuile ont été étudiés en utilisant un réacteur à lit fluidisé. Les résultats ont été comparés à ceux de la désoxygénation de la biohuile et au craquage thermique sans catalyseur :

- 1- En l'absence du catalyseur, la décomposition thermique (sans catalyseur) des molécules modèles reste très faible à la températures examinée dans ce travail et ne dépasse pas 6.9%.
- 2- En présence du catalyseur Fe-HZSM5, la majorité des molécules modèles examinées présentent un taux de conversion élevée atteignant 99% environ dès la température 400 °C, à l'exception des aldéhydes, gaïacols et amides. Le taux de conversion de ces dernières augmente avec la température et s'élève à 50.51%, 70.42% et 52.32% à 500°C pour les aldéhydes, les gaïacols et les amides, respectivement.

*CHAPITRE VI : CONVERSION CATALYTIQUE DES MOLÉCULES MODÈLES
PRÉSENTES DANS LA BIOHUILE DE PYROLYSE*

- 3- La teneur en eau formée lors de la réaction varie en fonction de la nature de la molécule modèle ainsi que de la température. Par exemple, la désoxygénation de l'acide acétique présente la plus forte teneur d'eau formée avec un pourcentage de 57% suivie par le propan-1,2-diol avec un pourcentage de 42.6%.
- 4- De manière globale, l'utilisation du catalyseur permet de favoriser les trois voies réactionnelles de désoxygénation : déshydratation, décarbonylation et décarboxylation.
- 5- Les différents liquides produits par la conversion catalytiques des molécules modèles présentent de différentes compositions avec différents rendements en aromatiques. Ce résultat souligne que ces composés peuvent être convertis à l'aide d'un catalyseur en molécules intéressantes pour des applications énergétiques comme des biocarburants. Egalement, cette étude montre l'importance de la température lors des réactions de désoxygénation des molécules modèles.
- 6- Dans le cas de la biohuile, il est constaté que les principaux composants de la bio-huile (les acides carboxyliques) ont subi une conversion complète sous traitement catalytique pour produire principalement des composés aromatiques non oxygénés, des phénols et des gaz comme CO, CO₂ et H₂.

CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES

Conclusion générale

Ce travail de thèse s'est articulé autour des procédés de conversion thermochimique de la biomasse. Dans le cadre de ces travaux, une analyse thermogravimétrique (ATG) a été menée pour prévoir le comportement thermique sous atmosphère inerte de cinq biomasses, Ciste de Montpellier, Noyaux des dattes, Noyaux d'olive, Coques de pin d'Alep et la paille de blé. Le comportement thermique sous atmosphère oxydante de la biomasse Ciste de Montpellier et des trois principaux constituants de la biomasse ligneuse (cellulose, hémicellulose et lignine) a aussi été exploré. Un réacteur semi-continu a été utilisé pour une caractérisation détaillée des produits de la pyrolyse des cinq biomasses et pour étudier la gazéification sous air de la biomasse Ciste de Montpellier et des trois composants de la biomasse. La désoxygénation catalytique d'une charge réelle de biohuile et de quelques molécules modèles représentatives de la biohuile a été examinée dans le cadre de l'amélioration de ses propriétés.

Premièrement, une étude cinétique de la pyrolyse des biomasses a été menée en utilisant l'analyse thermogravimétrique. L'énergie d'activation et le facteur pré-exponentiel de la constante de vitesse ont été déterminés selon Les modèles cinétiques de Kissinger, Kissinger-Akahira-Sunose (KAS), Coats Redfern, DAEM et NLSM.

Nous avons également utilisé un réacteur à pyrolyse semi-continu dans l'objectif d'étudier l'effet de la température sur la pyrolyse des différentes biomasses utilisées et optimiser le rendement en biohuile. Dans cette partie, La température a été variée entre 400 et 550 °C.

Les résultats de l'étude de la pyrolyse des différentes biomasses montrent que :

- Globalement, l'énergie d'activation reste essentiellement comprise entre 150 et 200 kJ.mol⁻¹. Sauf la méthode Coats-Redfern, qui donne une valeur proche de celle de la lignine déterminée par la méthode NLSM, elle est d'environ 70 kJ.mol⁻¹.
- Les rendements maximaux en bio-huile à la température optimale de différentes biomasses sont compris entre 58.68 et 67.23%. Les composés chimiques présents dans les différents échantillons de la biohuile sont les mêmes pour les différentes

CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES

biomasses. Cependant, la composition change d'une biomasse à une autre. La principale famille est celle des acides carboxyliques (26.58-39.96%) suivis par les phénols (13.34-28.24%), puis les cétones (12.01-24.94%) et les esters (6.62-15.94%). Les hydrocarbures aromatiques se trouvent dans les échantillons des bio-huile à moins de 2%. Globalement, la différence de pourcentage des familles d'une biomasse à l'autre est inférieure à 5%.

- Les principaux produits gazeux obtenus sont CO₂, CO et CH₄ alors que des hydrocarbures légers (C₂H₄, C₃H₆...) sont présents à très faible concentration.
- La température de début de pyrolyse est globalement comprise entre 171 et 215 °C.

La biomasse Ciste de Montpellier (CM) a été sélectionnée parmi les cinq biomasses pour la réalisation de l'étude de la gazéification avec l'air comme agent de gazéification et pour la comparaison avec celle des constituants de la biomasse lignocellulosique : la cellulose, l'hémicellulose et la lignine.

L'effet de la fraction air (0, 4, 8, 12, 24 et 48%) et de la température (750 - 900°C) a été examiné. Les résultats obtenus montrent que :

- L'augmentation de la température et de la fraction d'air augmente la production des gaz durant la gazéification de la biomasse et des biopolymères.
- Les gaz CO, H₂, CO₂, et CH₄ sont les principaux gaz produits lors de la gazéification de différents échantillons.
- Au cours de la gazéification du CM, l'augmentation de la température entraîne une hausse significative des teneurs en CO et en H₂, et une diminution des teneurs en CH₄ et en CO₂. Alors que l'augmentation de la fraction d'air de 0 à 48 % dans le milieu de gazéification réduit les teneurs en CO et en H₂ du gaz de synthèse et augmente la concentration en CO₂.
- La fraction de 4 % d'air est la valeur optimale pour la gazéification du CM, c'est pourquoi elle a été sélectionnée pour la gazéification des principaux composants de la biomasse.
- Le pourcentage le plus élevé de CO est de 51.79 % est obtenu par la gazéification de la cellulose dans un milieu inerte à 850 °C.
- La lignine produit plus d'hydrogène que la cellulose et l'hémicellulose avec une valeur maximale de 43.34 % dans le cas de pyrolyse. Les quantités élevées de CO₂ sont produites durant la gazéification de la lignine et de l'hémicellulose. Le

CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES

rendement en CH₄ obtenu à partir de la lignine est inférieur à ceux obtenus à partir de la cellulose et l'hémicellulose.

- La température et la fraction d'air jouent un rôle significatif dans l'amélioration des réactions de reformage du goudron durant le processus de pyrolyse et gazéification, ce qui se traduit par une évolution importante dans la composition des produits goudronneux. Les Composés aromatiques AC, les composés aromatiques hétérogènes HAC, les hydrocarbures aromatiques polycycliques légers LAPH, les naphtalènes et les phénols sont les produits prédominants., leur distribution dans le goudron est influencée par l'augmentation de la température et la fraction d'air.

L'étude, par analyse thermogravimétrique, de la combustion de la biomasse Ciste de Montpellier et des trois composants de la biomasse ainsi que de leurs bio-charbons a permis de déterminer les paramètres cinétiques sur la base de l'approche de Coats-Redfern et de conclure comme suit :

- La biomasse présente un comportement différent de celui des mono-constituants purs.
- La biomasse avec une teneur en cellulose plus élevée présente une réactivité plus importante et une biomasse avec une teneur élevée en hémicellulose présente un T_i plus faible. Tandis que la biomasse avec une forte teneur en lignine présente une E_a une et un T_f plus élevé.
- Les charbons produits à partir de la cellulose et l'hémicellulose ont le même comportement thermique et cinétique. Cependant, le charbon obtenu par la pyrolyse de la lignine se comporte différemment de ceux de la biomasse et des pseudo-composants holocellulosiques.

Concernant la désoxygénation catalytique des biohuiles, les expériences ont été menés à l'aide d'un réacteur à lit fluidisé en utilisant le catalyseur Fe-HZSM-5. L'objectif de ce travail était donc de mieux comprendre le mode conversion de la biohuile en passant par l'étude des composés oxygénés modèles représentatifs de ces biohuiles (acides carboxyliques, cétones, aldéhydes...). Les résultats obtenus montrent que :

- Le taux de conversion des molécules et de la biohuile est presque négligeable en absence de catalyseur. Ce taux augmente en présence du catalyseur pour atteindre 99% dès la température 400 °C pour les familles : acides carboxyliques, cétones,

CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES

esters, alcools. En revanche, pour les familles aldéhydes, gaïacols et amides, le taux de conversion n'atteint que 50.51, 70.42 et 52.32 % à la température la plus élevée (500 °C) pour les aldéhydes, les gaïacols et les amides, respectivement.

- En plus de la réduction de la teneur en oxygène des molécules modèles, la formation d'aromatiques est obtenue, ce qui montre que ces molécules peuvent être converties à l'aide d'un catalyseur en molécules intéressantes pour des applications énergétiques comme des biocarburants.
- La conversion catalytique de la biohuile résulte une réduction de pourcentage des familles chimiques indésirables tels que les acides carboxyliques, les aldéhydes, les cétones et les sucres et d'accroître la formation de composés phénoliques et des hydrocarbures aromatiques.

Perspectives :

Les perspectives de ces travaux s'inscrivent dans plusieurs directions :

1. Pour l'amélioration de la qualité des biohuiles, il s'agira d'approfondir l'étude de la désoxygénation en examinant d'autres catalyseurs afin d'optimiser la formulation. Cette étude permettra aussi d'étudier la stabilité dans le temps du catalyseur et sa résistance à la formation de dépôt de coke. La cinétique de la réaction et éventuellement de la désactivation du catalyseur pourra aussi être abordée.
2. Une étude de modélisation sous Aspen Plus (ou autre) du procédé de pyrolyse avec l'utilisation des mécanismes réactionnels proposés pour la conversion des molécules modèles de la biohuile.
3. Comme il est mentionné dans le chapitre IV, les gaz issus de la gazéification de la biomasse contiennent des goudrons qu'il s'agit de les éliminer avant l'utilisation des gaz dans des turbines (production d'électricité) ou comme gaz de synthèse. Par conséquent, il serait intéressant d'approfondir cette partie pour étudier la conversion des vapeurs condensables par craquage thermique et craquage catalytique.

RÉFÉRENCES

- [1] S. Carnot, « Réflexions sur la puissance motrice du feu et sur les machines propres à développer cette puissance », Bachelier Libraire, Paris, France, 1824.
- [2] C. Perrin, « Les mirages de la révolution industrielle », *Le Monde diplomatique*, 2014.
- [3] Key World Energy Statistics 2007, International energy agency, Head of Communication and Information, Paris, France.
- [4] N. Damanik, H. C. Ong, C. W. Tong, T. M. I. Mahlia, et A. S. Silitonga, « A review on the engine performance and exhaust emission characteristics of diesel engines fueled with biodiesel blends », *Environ Sci Pollut Res*, vol. 25, p. 15[07-15325, 2018.
- [5] S. Dharma *et al.*, « Optimization of biodiesel production process for mixed *Jatropha curcas*–*Ceiba pentandra* biodiesel using response surface methodology », *Energy Conversion and Management*, vol. 115, p. 178-190.
- [6] M. Jahirul, M. Rasul, A. Chowdhury, et N. Ashwath, « Biofuels Production through Biomass Pyrolysis —A Technological Review », *Energies*, vol. 5, n° 12, p. 4952-5001, 2012.
- [7] F. Kusumo, A. S. Silitonga, H. H. Masjuki, H. C. Ong, J. Siswanto, et T. M. I. Mahlia, « Optimization of transesterification process for *Ceiba pentandra* oil: A comparative study between kernel-based extreme learning machine and artificial neural networks », *Energy*, vol. 134, p. 24-34, 2017.
- [8] I. E. Gordon *et al.*, « The HITRAN2016 molecular spectroscopic database », *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, vol. 203, p. 3-69, 2017.
- [9] P. Basu, *Combustion and Gasification in Fluidized Beds*. CRC Press, 2006.
- [10] J. G. G. Rincón, J. A. Toscano, et G. G. Gómez, « análisis exergético de un horno de lecho fijo en la producción de panela », *revista colombiana de tecnologías de avanzada (RCTA)*, vol. 1, 2017.
- [11] A. Damien, *La biomasse énergie : Définitions, ressources et modes de transformation*, 2013.
- [12] A. Anca-Couce, « Reaction mechanisms and multi-scale modelling of lignocellulosic biomass pyrolysis », *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 53, p. 41-79, 2016.
- [13] P. McKendry, « Energy production from biomass (part 1): overview of biomass », *Bioresource Technology*, vol. 83, n° 1, p. 37-46, 2002.
- [14] M. G. Groenli, « A theoretical and experimental study of the thermal degradation of biomass », Docteur Ingénierie, Université des sciences et de la technologie de Trondheim, Norvège, 1996.
- [15] W.-H. Chen, J. Peng, et X. T. Bi, « A state-of-the-art review of biomass torrefaction, densification and applications », *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 44, p. 847-866, 2015.

RÉFÉRENCES

- [16] Y. Lee *et al.*, « Comparison of biochar properties from biomass residues produced by slow pyrolysis at 500°C », *Bioresource Technology*, vol. 148, p. 196-201, 2013.
- [17] S. D. Stefanidis, K. G. Kalogiannis, E. F. Iliopoulou, C. M. Michailof, P. A. Pilavachi, et A. A. Lappas, « A study of lignocellulosic biomass pyrolysis via the pyrolysis of cellulose, hemicellulose and lignin », *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 105, p. 143-150, 2014.
- [18] A. Brandt, J. Gräsvik, J. P. Hallett, et T. Welton, « Deconstruction of lignocellulosic biomass with ionic liquids », *Green Chem.*, vol. 15, p. 550, 2013.
- [19] Y. Habibi, L. A. Lucia, et O. J. Rojas, « Cellulose Nanocrystals: Chemistry, Self-Assembly, and Applications », *Chem. Rev.*, vol. 110, p. 3479-3500, 2010.
- [20] J.-L. Wertz, « Les hémicelluloses », *Document ValBiom Gembloux Agro-Bio Tech, Université de Liège, France, 2011.*
- [21] S. Irmak, M. Kurtuluş, A. Hasanoğlu (Hesenov), et O. Erbatur, « Gasification efficiencies of cellulose, hemicellulose and lignin fractions of biomass in aqueous media by using Pt on activated carbon catalyst », *Biomass and Bioenergy*, vol. 49, p. 102-108, 2013.
- [22] H. V. Scheller et P. Ulvskov, « Hemicelluloses », *Annu. Rev. Plant Biol.*, vol. 61, p. 263-289, 2010.
- [23] D. Fengel et G. Wegener, « Wood—chemistry, ultrastructure, reactions, Walter de Gruyter, Berlin, New York, 1983.
- [24] H. Chen, « Chemical Composition and Structure of Natural Lignocellulose », *Biotechnology of Lignocellulose: Theory and Practice*, p. 25-71. Dordrecht: Springer Netherlands, 2014.
- [25] X. Wang, S. R. A. Kersten, W. Prins, et W. P. M. van Swaaij, « Biomass Pyrolysis in a Fluidized Bed Reactor. Part 2: Experimental Validation of Model Results », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 44, p. 8786-8795, 2005.
- [26] O. Condassamy, « Valorisation d'une lignine alcaline industrielle : vers le développement de nouveaux synthons et oligomères bio-sourcés issus de la lignine », École Doctorale des Sciences Chimiques, Université de Bordeaux, France, 2015.
- [27] T. Liitiä, S. L. Maunu, J. Sipilä, et B. Hortling, « Application of Solid-State ¹³C NMR Spectroscopy and Dipolar Dephasing Technique to Determine the Extent of Condensation in Technical Lignins », *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, vol. 21, p. 171-186, 2002.
- [28] P. Jodin, « *Le Bois : matériau d'ingénierie* », Nancy : Arbolor, 1994.
- [29] A. Badea et C. Gheorghe, « l'influence des propriétés physiques du bois et des paramètres du processus sur les produits de pyrolyse », *.P.B. Sci. Bull., Series C*, Vol. 70, p. 104-110, 2008.
- [30] L. T. Fan, Y.-H. Lee, et M. M. Gharpuray, « The nature of lignocellulosics and their pretreatments for enzymatic hydrolysis », in *Microbial Reactions*, vol. 23, Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1982, p. 157-187.
- [31] A. Oasmaa, E. Kuoppala, S. Gust, et Y. Solantausta, « Fast Pyrolysis of Forestry Residue. 1. Effect of Extractives on Phase Separation of Pyrolysis Liquids », *Energy Fuels*, vol. 17, p. 1-12, 2003.

RÉFÉRENCES

- [32] S. Willför, J. Hemming, M. Reunanen, C. Eckerman, et B. Holmbom, « Lignans and Lipophilic Extractives in Norway Spruce Knots and Stemwood », *Holzforschung*, vol. 57, p. 27-36, 2003.
- [33] R. Fahmi, A. V. Bridgwater, I. Donnison, N. Yates, et J. M. Jones, « The effect of lignin and inorganic species in biomass on pyrolysis oil yields, quality and stability », *Fuel*, vol. 87, p. 1230-1240, 2008.
- [34] S. N. Naik, V. V. Goud, P. K. Rout, et A. K. Dalai, « Production of first and second generation biofuels: A comprehensive review », *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 14, p. 578-597, 2010.
- [35] K. K. Pant et P. Mohanty, « Biomass, Conversion Routes and Products - An Overview », in *Transformation of Biomass*, A. Hornung, Éd. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2014, p. 1-30.
- [36] « Biocarburant : différentes générations pour produire du bioéthanol, biodiesel », <https://www.connaissancedesenergies.org/fiche-pedagogique/biocarburant>, 2010.
- [37] « Production de biocarburant et surface agricole pour l'alimentation », <https://www.connaissancedesenergies.org/la-production-de-biocarburant-utilise-t-elle-la-surface-agricole-destinee-a-l-alimentation>, 2011.
- [38] Triantafyllidis, S. Kostas, A. A. Lappas et M. Stöcker. « A General Introduction to Biomass Utilization Possibilities ». In *Role of catalysis for the sustainable production of bio-fuels and bio-chemicals*. Elsevier, Oxford, RU. 2013.p. 1-25.
- [39] P. E. A. Debiagi *et al.*, « Detailed kinetic mechanism of gas-phase reactions of volatiles released from biomass pyrolysis », *Biomass and Bioenergy*, vol. 93, p. 60-71, 2016.
- [40] C. Lindfors, E. Kuoppala, A. Oasmaa, Y. Solantausta, et V. Arpiainen, « Fractionation of Bio-Oil », *Energy Fuels*, vol. 28, p. 5785-5791, 2014.
- [41] M. N. Uddin *et al.*, « An Overview of Recent Developments in Biomass Pyrolysis Technologies », *Energies*, vol. 11, p. 3115, 2018.
- [42] Adem, « Pyrolyse et gazéification de la biomasse pour la production d'électricité - Procédés et acteurs », 2001.
- [43] S. Sinha, A. Jhalani, M. R. Ravi, et A. Ray, « Modelling of Pyrolysis in Wood: A Review », p. 17.
- [44] F.-X. Collard et J. Blin, « A review on pyrolysis of biomass constituents: Mechanisms and composition of the products obtained from the conversion of cellulose, hemicelluloses and lignin », *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 38, p. 594-608, 2014.
- [45] X. Hu et M. Gholizadeh, « Biomass pyrolysis: A review of the process development and challenges from initial researches up to the commercialisation stage », *Journal of Energy Chemistry*, vol. 39, p. 109-143, 2019.
- [46] M. Lanzetta et C. Di Blasi, « Pyrolysis kinetics of wheat and corn straw », *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 44, p. 181-192, 1998.
- [47] A. V. Bridgwater, « Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading », *Biomass and Bioenergy*, vol. 38, p. 68-94, 2012.
- [48] A. Dufour, « Thermochemical Conversion of Biomass for the Production of Energy and Chemicals », Focus Series, ed. Alain Dollet, Great Britain, 2016, p. 190.
- [49] M. Bajus, « PYROLYSIS OF WOODY MATERIAL », p. 8, 2010.

RÉFÉRENCES

- [50] L. Fagbemi, L. Khezami, et R. Capart, « Pyrolysis products from different biomasses », *Applied Energy*, vol. 69, p. 293-306, 2001.
- [51] J. A. Garcia-Nunez *et al.*, « Historical Developments of Pyrolysis Reactors: A Review », *Energy Fuels*, vol. 31, p. 5751-5775, 2017.
- [52] J. Jiang, J. Xu, et Z. Song, « Review of the direct thermochemical conversion of lignocellulosic biomass for liquid fuels », *Frontiers of Agricultural Science and Engineering*, vol. 2, 2015.
- [53] F. Ronsse, « Biochar Production », in *Biochar*, V. J. Bruckman, E. Apaydin Varol, B. B. Uzun, et J. Liu, , Éd. Cambridge: Cambridge University Press, 2016, p. 199-226.
- [54] S. Hameed, A. Sharma, V. Pareek, H. Wu, et Y. Yu, « A review on biomass pyrolysis models: Kinetic, network and mechanistic models », *Biomass and Bioenergy*, vol. 123, p. 104-122, 2019.
- [55] J. E. White, W. J. Catallo, et B. L. Legendre, « Biomass pyrolysis kinetics: A comparative critical review with relevant agricultural residue case studies », *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 91, p. 1-33, 2011.
- [56] S. Papari et K. Hawboldt, « A review on the pyrolysis of woody biomass to bio-oil: Focus on kinetic models », *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 52, p. 1580-1595, 2015.
- [57] K. Hashimoto, I. Hasegawa, J. Hayashi, et K. Mae, « Correlations of kinetic parameters in biomass pyrolysis with solid residue yield and lignin content », *Fuel*, vol. 90, p. 104-112, 2011.
- [58] A. Broido, « Kinetics of solide-phase cellulose pyrolysis », in *Thermal Uses and Properties of Carbohydrates and Lignins*, F. Shafizadeh, K. V. Sarkanen, et D. A. Tillman, Éd. Academic Press, 1976, p. 19-36.
- [59] A. G. W. Bradbury, Y. Sakai, et F. Shafizadeh, « A kinetic model for pyrolysis of cellulose », *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 23, p. 3271-3280, 1979.
- [60] C. A. Koufopoulos, N. Papayannakos, G. Maschio, et A. Lucchesi, « Modelling of the pyrolysis of biomass particles. Studies on kinetics, thermal and heat transfer effects », *Can. J. Chem. Eng.*, vol. 69, p. 907-915, 1991.
- [61] E. Ranzi *et al.*, « Chemical Kinetics of Biomass Pyrolysis », *Energy Fuels*, vol. 22, p. 4292-4300, 2008.
- [62] A. Sharma, V. Pareek, S. Wang, Z. Zhang, H. Yang, et D. Zhang, « A phenomenological model of the mechanisms of lignocellulosic biomass pyrolysis processes », *Computers & Chemical Engineering*, vol. 60, p. 231-241, 2014.
- [63] W.-C. R. Chan, M. Kelbon, et B. B. Krieger, « Modelling and experimental verification of physical and chemical processes during pyrolysis of a large biomass particle », *Fuel*, vol. 64, p. 1505-1513, 1985.
- [64] Z. Sun *et al.*, « Methane Cracking over a Bituminous Coal Char », *Energy Fuels*, vol. 21, p. 1601-1605, 2007.
- [65] Y. Zhang, J. Wu, et D. Zhang, « Cracking of Simulated Oil Refinery Off-Gas over a Coal Char, Petroleum Coke, and Quartz », *Energy Fuels*, vol. 22, p. 1142-1147, 2008.

RÉFÉRENCES

- [66] C. D. Blasi, « Analysis of Convection and Secondary Reaction Effects Within Porous Solid Fuels Undergoing Pyrolysis », *Combustion Sc. & Tech.*, vol. 90, p. 315-340, 1993.
- [67] H. Lu, E. Ip, J. Scott, P. Foster, M. Vickers, et L. L. Baxter, « Effects of particle shape and size on devolatilization of biomass particle », *Fuel*, vol. 89, p. 1156-1168, 2010.
- [68] C. Guizani, S. Valin, J. Billaud, M. Peyrot, et S. Salvador, « Biomass fast pyrolysis in a drop tube reactor for bio oil production: Experiments and modeling », *Fuel*, vol. 207, p. 71-84, 2017.
- [69] L. Abdelouahed, S. Leveneur, L. Vernieres-Hassimi, L. Balland, et B. Taouk, « Comparative investigation for the determination of kinetic parameters for biomass pyrolysis by thermogravimetric analysis », *J Therm Anal Calorim*, vol. 129, p. 1201-1213, 2017.
- [70] K. G. Burra, M. S. Hussein, R. S. Amano, et A. K. Gupta, « Syngas evolutionary behavior during chicken manure pyrolysis and air gasification », *Applied Energy*, vol. 181, p. 408-415, 2016.
- [71] S. Consonni, R. E. Katofsky, et E. D. Larson, « A gasification-based biorefinery for the pulp and paper industry », *Chemical Engineering Research and Design*, vol. 87, p. 1293-1317, 2009.
- [72] A. F. Kirkels et G. P. J. Verbong, « Biomass gasification: Still promising? A 30-year global overview », *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 15, p. 471-481, 2011.
- [73] K.-Q. Tran, H.-H. Bui, A. Luengnaruemitchai, L. Wang, et Ø. Skreiberg, « Isothermal and non-isothermal kinetic study on CO₂ gasification of torrefied forest residues », *Biomass and Bioenergy*, vol. 91, p. 175-185, 2016.
- [74] Z. Hu, X. Ma, et L. Li, « The synergistic effect of co-pyrolysis of oil shale and microalgae to produce syngas », *Journal of the Energy Institute*, vol. 89, p. 447-455, 2016.
- [75] P. Hunpinoy, P. Cheali, P. Narataruksa, S. Tungkamani, et N. Chollacoop, « Alternative route of process modification for biofuel production by embedding the Fischer-Tropsch plant in existing stand-alone power plant (10 MW) based on biomass gasification – Part I: A conceptual modeling and simulation approach (a case study in Thailand) », *Energy Conversion and Management*, vol. 88, p. 1179-1192, 2014.
- [76] G. Wang *et al.*, « Experimental and modeling studies on CO₂ gasification of biomass chars », *Energy*, vol. 114, p. 143-154, 2016.
- [77] C. Dupont, T. Nocquet, J. A. Da Costa, et C. Verne-Tournon, « Kinetic modelling of steam gasification of various woody biomass chars: Influence of inorganic elements », *Bioresource Technology*, vol. 102, p. 9743-9748, 2011.
- [78] C. Lang, « Développement de catalyseurs pour la réaction de conversion du gaz à l'eau dans le cadre de la production d'hydrogène par vapogazéification de la biomasse », phdthesis, Université de Strasbourg, France, 2016.
- [79] K. Raveendran, « Pyrolysis characteristics of biomass and biomass components », *Fuel*, vol. 75, p. 987-998, 1996.

RÉFÉRENCES

- [80] C. Hognon, C. Dupont, M. Grateau, et F. Delrue, « Comparison of steam gasification reactivity of algal and lignocellulosic biomass: Influence of inorganic elements », *Bioresource Technology*, vol. 164, p. 347-353, 2014.
- [81] M. Lajili, C. Guizani, F. J. Escudero Sanz, et M. Jeguirim, « Fast pyrolysis and steam gasification of pellets prepared from olive oil mill residues », *Energy*, vol. 150, p. 61-68, 2018.
- [82] J. Ren, J.-P. Cao, X.-Y. Zhao, F.-L. Yang, et X.-Y. Wei, « Recent advances in syngas production from biomass catalytic gasification: A critical review on reactors, catalysts, catalytic mechanisms and mathematical models », *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 116, p. 109426, 2019.
- [83] A. V. Bridgwater, « Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass », *Chemical Engineering Journal*, vol. 91, p. 87-102, 2003.
- [84] T. Hanaoka, S. Inoue, S. Uno, T. Ogi, et T. Minowa, « Effect of woody biomass components on air-steam gasification », *Biomass and Bioenergy*, vol. 28, p. 69-76, 2005.
- [85] T. Tian, Q. Li, R. He, Z. Tan, et Y. Zhang, « Effects of biochemical composition on hydrogen production by biomass gasification », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 42, p. 19723-19732, 2017.
- [86] D. López-González, M. Fernandez-Lopez, J. L. Valverde, et L. Sanchez-Silva, « Gasification of lignocellulosic biomass char obtained from pyrolysis: Kinetic and evolved gas analyses », *Energy*, vol. 71, p. 456-467, 2014.
- [87] C. Wu, Z. Wang, J. Huang, et P. T. Williams, « Pyrolysis/gasification of cellulose, hemicellulose and lignin for hydrogen production in the presence of various nickel-based catalysts », *Fuel*, vol. 106, p. 697-706, 2013.
- [88] C. K. W. Ndiema, P. N. Manga, et C. R. Ruttoh, « Influence of die pressure on relaxation characteristics of briquetted biomass », *Energy Conversion and Management*, vol. 43, p. 2157-2161, 2002.
- [89] J. W. Cumming et J. McLaughlin, « The thermogravimetric behaviour of coal », *Thermochimica Acta*, vol. 57, p. 253-272, 1982.
- [90] M. Horio, A. Suri, J. Asahara, S. Sagawa, et C. Aida, « Development of Biomass Charcoal Combustion Heater for Household Utilization », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 48, p. 361-372, 2009.
- [91] J.B. Fressoz, « La longue marche de la crise écologique », *manuel_d'histoire_critique*, 2014.
- [92] T. Nussbaumer et J. E. Hustad, « Overview of Biomass Combustion », in *Developments in Thermochemical Biomass Conversion: Volume 1 / Volume 2*, A. V. Bridgwater et D. G. B. Boocock, Éd. Dordrecht: Springer Netherlands, 1997. p. 1229-1243.
- [93] B. Piriou, G. Vaitilingom, B. Veyssiere, B. Cuq, et X. Rouau, « Potential direct use of solid biomass in internal combustion engines », *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 39, p. 169-188, 2013.
- [94] J.-C. GOUDEAU, « Combustion de mélanges, combustibles classiques/biomasse. Etude des modifications induites au niveau de la composition des fumées et des cendres », p. 64, RECORD 00-0219/1A, 2001.

RÉFÉRENCES

- [95] C. Mohabeer, L. Abdelouahed, S. Marcotte, et B. Taouk, « Comparative analysis of pyrolytic liquid products of beech wood, flax shives and woody biomass components », *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 127, p. 269-277, 2017.
- [96] D. Chiaramonti, A. Oasmaa, et Y. Solantausta, « Power generation using fast pyrolysis liquids from biomass », *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 11, p. 1056-1086, 2007.
- [97] S. Czernik et A. V. Bridgwater, « Overview of Applications of Biomass Fast Pyrolysis Oil », *Energy Fuels*, vol. 18, p. 590-598, 2004.
- [98] M. C. Samolada, W. Baldauf, et I. A. Vasalos, « Production of a bio-gasoline by upgrading biomass flash pyrolysis liquids via hydrogen processing and catalytic cracking », *Fuel*, vol. 77, p. 1667-1675, 1998.
- [99] Y. Solantausta, « Co-processing of Upgraded Bio-Liquids in Standard Refinery Units - BIOCOUP », European conference on biorefinery research, 2006.
- [100] M. E. Sánchez *et al.*, « Effect of pyrolysis temperature on the composition of the oils obtained from sewage sludge », *Biomass and Bioenergy*, vol. 33, p. 933-940, 2009.
- [101] M. Ikura, S. Mirmiran, M. Stanciulescu, et H. Sawatzky, « Pyrolysis liquid-in-diesel oil microemulsions », US5820640A, 13, 1998.
- [102] Q. Zhang, J. Chang, T. Wang, et Y. Xu, « Review of biomass pyrolysis oil properties and upgrading research », *Energy Conversion and Management*, vol. 48, p. 87-92, 2007.
- [103] J. D. Adjaye, R. K. Sharma, et N. N. Bakhshi, « Characterization and stability analysis of wood-derived bio-oil », *Fuel Processing Technology*, vol. 31, p. 241-256, 1992.
- [104] S. Hosokai *et al.*, « Spontaneous Generation of Tar Decomposition Promoter in a Biomass Steam Reformer », *Chemical Engineering Research and Design*, vol. 83, p. 1093-1102, 2005.
- [105] R. V. Pindoria, A. Megaritis, A. A. Herod, et R. Kandiyoti, « A two-stage fixed-bed reactor for direct hydrotreatment of volatiles from the hydrolysis of biomass: effect of catalyst temperature, pressure and catalyst ageing time on product characteristics », *Fuel*, vol. 77, p. 1715-1726.
- [106] R. V. Pindoria, J.-Y. Lim, J. E. Hawkes, M.-J. Lazaro, A. A. Herod, et R. Kandiyoti, « Structural characterization of biomass pyrolysis tars/oils from eucalyptus wood waste: effect of H₂ pressure and sample configuration », *Fuel*, vol. 76, p. 1013-1023, 1997.
- [107] E. G. Baker et D. C. Elliott, « Catalytic Hydrotreating of Biomass-Derived Oils », in *Pyrolysis Oils from Biomass*, vol. 376, E. J. Soltes et T. A. Milne, Éd. Washington, DC: American Chemical Society, 1988, p. 228-240.
- [108] C. Zhao, Y. Kou, A. A. Lemonidou, X. Li, et J. A. Lercher, « Highly Selective Catalytic Conversion of Phenolic Bio-Oil to Alkanes », *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 48, p. 3987-3990, 2009.
- [109] J. D. Adjaye et N. N. Bakhshi, « Catalytic conversion of a biomass-derived oil to fuels and chemicals I: Model compound studies and reaction pathways », *Biomass and Bioenergy*, vol. 8, p. 131-149, 1995.

RÉFÉRENCES

- [110] T. Dickerson et J. Soria, « Catalytic Fast Pyrolysis: A Review », *Energies*, vol. 6, p. 514-538, 2013.
- [111] P. M. Mortensen, J.-D. Grunwaldt, P. A. Jensen, K. G. Knudsen, et A. D. Jensen, « A review of catalytic upgrading of bio-oil to engine fuels », *Applied Catalysis A: General*, vol. 407, p. 1-19, 2011.
- [112] C. H. Ko, S. H. Park, J.-K. Jeon, D. J. Suh, K.-E. Jeong, et Y.-K. Park, « Upgrading of biofuel by the catalytic deoxygenation of biomass », *Korean J. Chem. Eng.*, vol. 29, p. 1657-1665, 2012.
- [113] G. Chen *et al.*, « Catalytic cracking of model compounds of bio-oil over HZSM-5 and the catalyst deactivation », *Science of The Total Environment*, vol. 631-632, p. 1611-1622, 2018.
- [114] Y. S. Choi, Y. Elkasabi, P. C. Tarves, C. A. Mullen, et A. A. Boateng, « Catalytic cracking of fast and tail gas reactive pyrolysis bio-oils over HZSM-5 », *Fuel Processing Technology*, vol. 161, p. 132-138, 2017.
- [115] J. Wang *et al.*, « Catalytic upgrading of bio-oil: Hydrodeoxygenation study of acetone as molecule model of ketones », *Can J Chem Eng*, p. cjce.23909, 2020.
- [116] E. Furimsky, « Catalytic hydrodeoxygenation », *Applied Catalysis A: General*, vol. 199, p. 147-190, 2000.
- [117] S. Echeandia, P. L. Arias, V. L. Barrio, B. Pawelec, et J. L. G. Fierro, « Synergy effect in the HDO of phenol over Ni-W catalysts supported on active carbon: Effect of tungsten precursors », *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 101, . p. 1-12, 2010.
- [118] D. C. Elliott *et al.*, « Catalytic Hydroprocessing of Fast Pyrolysis Bio-oil from Pine Sawdust », *Energy Fuels*, vol. 26, p. 3891-3896, 2012.
- [119] C. Mohabeer *et al.*, « Pyrolysis of Beech Wood in A Continuous Drop Tube Reactor in Comparison to A Batch Reactor », *Advances in Science, Technology and Engineering Systems Journal*, vol. 5, p. 441-451, 2020.
- [120] C. Mohabeer *et al.*, « Production of liquid bio-fuel from catalytic de-oxygenation: Pyrolysis of beech wood and flax shives », *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, vol. 47, p. 153-166, 2019.
- [121] E. Pütün, B. B. Uzun, et A. E. Pütün, « Fixed-bed catalytic pyrolysis of cotton-seed cake: Effects of pyrolysis temperature, natural zeolite content and sweeping gas flow rate », *Bioresource Technology*, vol. 97, p. 701-710, 2006.
- [122] R. French et S. Czernik, « Catalytic pyrolysis of biomass for biofuels production », *Fuel Processing Technology*, vol. 91, p. 25-32, janv. 2010.
- [123] T. L. Chew et S. Bhatia, « Effect of catalyst additives on the production of biofuels from palm oil cracking in a transport riser reactor », *Bioresource Technology*, vol. 100, p. 2540-2545, 2009.
- [124] Y. Wang et J. Wang, « Multifaceted effects of HZSM-5 (Proton-exchanged Zeolite Socony Mobil-5) on catalytic cracking of pinewood pyrolysis vapor in a two-stage fixed bed reactor », *Bioresource Technology*, vol. 214, p. 700-710, 2016.
- [125] A. Veses, B. Puértolas, M. S. Callén, et T. García, « Catalytic upgrading of biomass derived pyrolysis vapors over metal-loaded ZSM-5 zeolites: Effect of different metal

RÉFÉRENCES

- cations on the bio-oil final properties », *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 209, p. 189-196, 2015.
- [126] P. Li, D. Li, H. Yang, X. Wang, et H. Chen, « Effects of Fe-, Zr-, and Co-Modified Zeolites and Pretreatments on Catalytic Upgrading of Biomass Fast Pyrolysis Vapors », *Energy Fuels*, vol. 30, p. 3004-3013, 2016.
- [127] C. A. Mullen et A. A. Boateng, « Production of Aromatic Hydrocarbons via Catalytic Pyrolysis of Biomass over Fe-Modified HZSM-5 Zeolites », *ACS Sustainable Chem. Eng.*, vol. 3, p. 1623-1631, 2015.
- [128] L. Sun, X. Zhang, L. Chen, B. Zhao, S. Yang, et X. Xie, « Comparison of catalytic fast pyrolysis of biomass to aromatic hydrocarbons over ZSM-5 and Fe/ZSM-5 catalysts », *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 121, p. 342-346, . 2016.
- [129] L. Gueudré *et al.*, « Coke chemistry under vacuum gasoil/bio-oil FCC co-processing conditions », *Catalysis Today*, vol. 257, p. 200-212, 2015
- [130] K. L. Hew, A. M. Tamidi, S. Yusup, K. T. Lee, et M. M. Ahmad, « Catalytic cracking of bio-oil to organic liquid product (OLP) », *Bioresource Technology*, vol. 101, p. 8855-8858, 2010.
- [131] J. Peng, P. Chen, H. Lou, et X. Zheng, « Catalytic upgrading of bio-oil by HZSM-5 in sub- and super-critical ethanol », *Bioresource Technology*, vol. 100, p. 3415-3418, 2009.
- [132] Y. Xu, X. Zheng, H. Yu, et X. Hu, « Hydrothermal liquefaction of *Chlorella pyrenoidosa* for bio-oil production over Ce/HZSM-5 », *Bioresource Technology*, vol. 156, p. 1-5, 2014.
- [133] A. G. Gayubo, A. T. Aguayo, A. Atutxa, R. Aguado, et J. Bilbao, « Transformation of Oxygenate Components of Biomass Pyrolysis Oil on a HZSM-5 Zeolite. I. Alcohols and Phenols », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 43, p. 2610-2618, 2004.
- [134] A. G. Gayubo, A. T. Aguayo, A. Atutxa, R. Aguado, M. Olazar, et J. Bilbao, « Transformation of Oxygenate Components of Biomass Pyrolysis Oil on a HZSM-5 Zeolite. II. Aldehydes, Ketones, and Acids », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 43, p. 2619-2626, 2004.
- [135] J. Fuhse et F. Bandermann, « Conversion of organic oxygen compounds and their mixtures on H-ZSM-5 », *Chem. Eng. Technol.*, vol. 10, p. 323-329, 1987
- [136] M. Van de Velden, J. Baeyens, A. Brems, B. Janssens, et R. Dewil, « Fundamentals, kinetics and endothermicity of the biomass pyrolysis reaction », *Renewable Energy*, vol. 35, p. 232-242, 2010.
- [137] C. Mohabeer, L. Abdelouahed, S. Marcotte, et B. Taouk, « Comparative analysis of pyrolytic liquid products of beech wood, flax shives and woody biomass components », *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 127, p. 269-277, 2017.
- [138] A. Aho *et al.*, « Catalytic upgrading of woody biomass derived pyrolysis vapours over iron modified zeolites in a dual-fluidized bed reactor », *Fuel*, vol. 89, p. 1992-2000, 2010.

RÉFÉRENCES

- [139] S. Dorge, M. Jeguirim, et G. Trouvé, « Thermal degradation of Miscanthus pellets: kinetics and aerosols characterization », *Waste Biomass Valor*, vol. 2, p. 149-155, 2011.
- [140] J. J. M. Orfão, F. J. A. Antunes, et J. L. Figueiredo, « Pyrolysis kinetics of lignocellulosic materials—three independent reactions model », *Fuel*, vol. 78, p. 349-358, 1999.
- [141] TA Instruments, Q SERIES™ THERMAL ANALYZERS.
- [142] R. García, C. Pizarro, A. G. Lavín, et J. L. Bueno, « Biomass proximate analysis using thermogravimetry », *Bioresource Technology*, vol. 139, p. 1-4, 2013.
- [143] S. A. Channiwala et P. P. Parikh, « A unified correlation for estimating HHV of solid, liquid and gaseous fuels », *Fuel*, vol. 81, p. 1051-1063, 2002.
- [144] R. C. Deka, « Acidity in zeolites and their characterization by different spectroscopic methods », *Indian J. Chem. Technol*, Vol. 5, p. 109-123, 1998.
- [145] D. Topaloğlu Yazıcı et C. Bilgiç, « Determining the surface acidic properties of solid catalysts by amine titration using Hammett indicators and FTIR-pyridine adsorption methods », *Surf. Interface Anal.*, vol. 42, p. 959-962, 2010.
- [146] E. Kastanaki et D. Vamvuka, « A comparative reactivity and kinetic study on the combustion of coal–biomass char blends », *Fuel*, vol. 85, p. 1186-1193, 2006.
- [147] Y. El may, M. Jeguirim, S. Dorge, G. Trouvé, et R. Said, « Study on the thermal behavior of different date palm residues: Characterization and devolatilization kinetics under inert and oxidative atmospheres », *Energy*, vol. 44, p. 702-709, 2012.
- [148] J. Garcia Torrent, N. Fernandez Anez, L. Medic Pejic, et L. Montenegro Mateos, « Assessment of self-ignition risks of solid biofuels by thermal analysis », *Fuel*, vol. 143, p. 484-491, 2015.
- [149] M. V. Gil, D. Casal, C. Pevida, J. J. Pis, et F. Rubiera, « Thermal behaviour and kinetics of coal/biomass blends during co-combustion », *Bioresource Technology*, vol. 101, p. 5601-5608, 2010.
- [150] H. Haykırı-Açma, « Combustion characteristics of different biomass materials », *Energy Conversion and Management*, vol. 44, p. 155-162, 2003.
- [151] L. Jiang *et al.*, « Pyrolysis and combustion kinetics of sludge–camphor pellet thermal decomposition using thermogravimetric analysis », *Energy Conversion and Management*, vol. 106, p. 282-289, 2015.
- [152] S. Munir, S. S. Daood, W. Nimmo, A. M. Cunliffe, et B. M. Gibbs, « Thermal analysis and devolatilization kinetics of cotton stalk, sugar cane bagasse and shea meal under nitrogen and air atmospheres », *Bioresource Technology*, vol. 100, p. 1413-1418, 2009.
- [153] H. H. Sait, A. Hussain, A. A. Salema, et F. N. Ani, « Pyrolysis and combustion kinetics of date palm biomass using thermogravimetric analysis », *Bioresource Technology*, vol. 118, p. 382-389, 2012.
- [154] L. Abdelouahed, S. Leveneur, L. Vernieres-Hassimi, L. Balland, et B. Taouk, « Comparative investigation for the determination of kinetic parameters for biomass pyrolysis by thermogravimetric analysis », *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 129, p. 1201-1213, 2017.

RÉFÉRENCES

- [155] A. Anca-Couce, A. Berger, et N. Zobel, « How to determine consistent biomass pyrolysis kinetics in a parallel reaction scheme », *Fuel*, vol. 123, p. 230-240, 2014.
- [156] M. G. Grønli, G. Várhegyi, et C. Di Blasi, « Thermogravimetric analysis and devolatilization kinetics of wood », *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 41, p. 4201-4208, 2002.
- [157] H. E. Kissinger, « Reaction kinetics in differential thermal analysis », *Analytical chemistry*, vol. 29, p. 1702-1706, 1957.
- [158] N. E. Gordina, V. Y. Prokof'ev, N. N. Smirnov, et A. P. Khramtsova, « The study of the thermal behavior of solid mixtures of metakaolin and sodium hydroxide by isoconversional model-free analyzes », *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 110, p. 297-306, 2017.
- [159] K. Mansaray et A. Ghaly, « Kinetics of the thermal degradation of rice husks in nitrogen atmosphere », *Energy Sources*, vol. 21, p. 773-784, 1999.
- [160] A. Chandrasekaran, S. Ramachandran, et S. Subbiah, « Determination of kinetic parameters in the pyrolysis operation and thermal behavior of *Prosopis juliflora* using thermogravimetric analysis », *Bioresource Technology*, vol. 233, p. 413-422, 2017.
- [161] A. Álvarez, C. Pizarro, R. García, J. L. Bueno, et A. G. Lavín, « Determination of kinetic parameters for biomass combustion », *Bioresource Technology*, vol. 216, p. 36-43, 2016.
- [162] S. Y. Yorulmaz et A. Atimtay, « Investigation of Combustion Kinetics of Five Waste Wood Samples with Thermogravimetric Analysis », in *Survival and Sustainability: Environmental concerns in the 21st Century*, H. Gökçekus, U. Türker, et J. W. LaMoreaux, Éd. Berlin, Heidelberg: Springer, 2011, p. 511-520.
- [163] A. W. Coats et J. P. Redfern, « Kinetic Parameters from Thermogravimetric Data », *Nature*, vol. 201, p. 68-69, 1964.
- [164] Md. A. Islam, M. Auta, G. Kabir, et B. H. Hameed, « A thermogravimetric analysis of the combustion kinetics of karanja (*Pongamia pinnata*) fruit hulls char », *Bioresource Technology*, vol. 200, p. 335-341, 2016.
- [165] K. Miura et T. Maki, « A Simple Method for Estimating $f(E)$ and $k_0(E)$ in the Distributed Activation Energy Model », *Energy Fuels*, vol. 12, p. 864-869, 1998.
- [166] S.-S. Kim, J. Kim, Y.-H. Park, et Y.-K. Park, « Pyrolysis kinetics and decomposition characteristics of pine trees », *Bioresource Technology*, vol. 101, p. 9797-9802, 2010.
- [167] L. Wilson, W. Yang, W. Blasiak, G. R. John, et C. F. Mhilu, « Thermal characterization of tropical biomass feedstocks », *Energy Conversion and Management*, vol. 52, p. 191-198, janv. 2011.
- [168] S. Munir, S. Daood, W. Nimmo, A. Cunliffe, et B. Gibbs, « Thermal analysis and devolatilization kinetics of cotton stalk, sugar cane bagasse and shea meal under nitrogen and air atmospheres », *Bioresource Technology*, vol. 100, p. 1413-1418, 2009.

RÉFÉRENCES

- [169] Y. El may, M. Jeguirim, S. Dorge, G. Trouvé, et R. Said, « Study on the thermal behavior of different date palm residues: Characterization and devolatilization kinetics under inert and oxidative atmospheres », *Energy*, vol. 44, p. 702-709, 2012.
- [170] Khalideh Al bkoor Alrawashdeh, Katarzyna Slopicka, Abdullah A. Alshorman, Pietro Bartocci, et Francesco Fantozzi, « Pyrolytic Degradation of Olive Waste Residue (OWR) by TGA: Thermal Decomposition Behavior and Kinetic Study », *JEPE*, vol. 11, 2017.
- [171] J. Cai et L. Bi, « Kinetic analysis of wheat straw pyrolysis using isoconversional methods », *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 98, p. 325-330, 2009.
- [172] S. S. Idris, N. A. Rahman, K. Ismail, A. B. Alias, Z. A. Rashid, et M. J. Aris, « Investigation on thermochemical behaviour of low rank Malaysian coal, oil palm biomass and their blends during pyrolysis via thermogravimetric analysis (TGA) », *Bioresource Technology*, vol. 101, p. 4584-4592, 2010.
- [173] A. K. Varma et P. Mondal, « Pyrolysis of sugarcane bagasse in semi batch reactor: Effects of process parameters on product yields and characterization of products », *Industrial Crops and Products*, vol. 95, p. 704-717, 2017.
- [174] I. Fonts, G. Gea, M. Azuara, J. Ábrego, et J. Arauzo, « Sewage sludge pyrolysis for liquid production: A review », *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 16, p. 2781-2805, . 2012.
- [175] B. Biswas, N. Pandey, Y. Bisht, R. Singh, J. Kumar, et T. Bhaskar, « Pyrolysis of agricultural biomass residues: Comparative study of corn cob, wheat straw, rice straw and rice husk », *Bioresource technology*, vol. 237, p. 57-63, 2017.
- [176] T. Imam et S. Capareda, « Characterization of bio-oil, syn-gas and bio-char from switchgrass pyrolysis at various temperatures », *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 93, p. 170-177, janv. 2012.
- [177] P. Sun, M. Heng, S.-H. Sun, et J. Chen, « Analysis of liquid and solid products from liquefaction of paulownia in hot-compressed water », *Energy Conversion and Management*, vol. 52, . p. 924-933, févr. 2011.
- [178] C. Mohabeer, L. Abdelouahed, S. Marcotte, et B. Taouk, « Comparative analysis of pyrolytic liquid products of beech wood, flax shives and woody biomass components », *Journal of analytical and applied pyrolysis*, vol. 127, p. 269-277, 2017.
- [179] Z. Hu, E. Jiang, et X. Ma, « The effect of oxygen carrier content and temperature on chemical looping gasification of microalgae for syngas production », *Journal of the Energy Institute*, vol. 92, p. 474-487, 2019.
- [180] L. Wei, S. Xu, L. Zhang, C. Liu, H. Zhu, et S. Liu, « Steam gasification of biomass for hydrogen-rich gas in a free-fall reactor », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 32, p. 24-31, 2007.
- [181] N. Nipattummakul, I. I. Ahmed, S. Kerdsuwan, et A. K. Gupta, « Hydrogen and syngas production from sewage sludge via steam gasification », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 35, p. 11738-11745, 2010.
- [182] J. Li, Y. Yin, X. Zhang, J. Liu, et R. Yan, « Hydrogen-rich gas production by steam gasification of palm oil wastes over supported tri-metallic catalyst », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 34, p. 9108-9115, 2009.

RÉFÉRENCES

- [183] I. Ahmed et A. K. Gupta, « Syngas yield during pyrolysis and steam gasification of paper », *Applied Energy*, vol. 86, p. 1813-1821, 2009.
- [184] V. Kirubakaran, V. Sivaramakrishnan, R. Nalini, T. Sekar, M. Premalatha, et P. Subramanian, « A review on gasification of biomass », *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 13, p. 179-186, 2009.
- [185] J. Zhou *et al.*, « Biomass–oxygen gasification in a high-temperature entrained-flow gasifier », *Biotechnology Advances*, vol. 27, p. 606-611, 2009.
- [186] H. Karatas et F. Akgun, « Experimental results of gasification of walnut shell and pistachio shell in a bubbling fluidized bed gasifier under air and steam atmospheres », *Fuel*, vol. 214, p. 285-292, 2018.
- [187] X. Ku, H. Jin, et J. Lin, « Comparison of gasification performances between raw and torrefied biomasses in an air-blown fluidized-bed gasifier », *Chemical Engineering Science*, vol. 168, p. 235-249, 2017.
- [188] M. Widyawati, T. L. Church, N. H. Florin, et A. T. Harris, « Hydrogen synthesis from biomass pyrolysis with in situ carbon dioxide capture using calcium oxide », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 36, p. 4800-4813, 2011.
- [189] A. Almeida, P. Neto, I. Pereira, A. Ribeiro, et R. Pilão, « Effect of temperature on the gasification of olive bagasse particles », *Journal of the Energy Institute*, vol. 92, p. 153-160, 2019.
- [190] W. Li, Q. Li, R. Chen, Y. Wu, et Y. Zhang, « Investigation of hydrogen production using wood pellets gasification with steam at high temperature over 800 °C to 1435 °C », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 39, p. 5580-5588, 2014.
- [191] A. S. Al-Rahbi et P. T. Williams, « Hydrogen-rich syngas production and tar removal from biomass gasification using sacrificial tyre pyrolysis char », *Applied Energy*, vol. 190, p. 501-509, 2017.
- [192] M. L. Valderrama Rios, A. M. González, E. E. S. Lora, et O. A. Almazán del Olmo, « Reduction of tar generated during biomass gasification: A review », *Biomass and Bioenergy*, vol. 108, p. 345-370, 2018.
- [193] P. Rutkowski, « Pyrolysis of cellulose, xylan and lignin with the K₂CO₃ and ZnCl₂ addition for bio-oil production », *Fuel Processing Technology*, vol. 92, p. 517-522, 2011.
- [194] C. Quan, N. Gao, et Q. Song, « Pyrolysis of biomass components in a TGA and a fixed-bed reactor: Thermochemical behaviors, kinetics, and product characterization », *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 121, p. 84-92, 2016.
- [195] H. Yang, R. Yan, H. Chen, D. H. Lee, et C. Zheng, « Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis », *Fuel*, vol. 86, n° 12-13, p. 1781-1788, août 2007, doi: 10.1016/j.fuel.2006.12.013.
- [196] H. C. Yoon, P. Pozivil, et A. Steinfeld, « Thermogravimetric Pyrolysis and Gasification of Lignocellulosic Biomass and Kinetic Summative Law for Parallel Reactions with Cellulose, Xylan, and Lignin », *Energy Fuels*, vol. 26, n° 1, p. 357-364, janv. 2012.

RÉFÉRENCES

- [197] C. Wu, Z. Wang, V. Dupont, J. Huang, et P. T. Williams, « Nickel-catalysed pyrolysis/gasification of biomass components », *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 99, p. 143-148, 2013.
- [198] S. Jiang *et al.*, « Oxidative pyrolysis of mallee wood biomass, cellulose and lignin », *Fuel*, vol. 217, p. 382-388, 2018.
- [199] T. Yoshida, Y. Oshima, et Y. Matsumura, « Gasification of biomass model compounds and real biomass in supercritical water », *Biomass and Bioenergy*, vol. 26, p. 71-78, 2004.
- [200] H. Yu, Z. Zhang, Z. Li, et D. Chen, « Characteristics of tar formation during cellulose, hemicellulose and lignin gasification », *Fuel*, vol. 118, p. 250-256, 2014.
- [201] S. Wang, X. Guo, K. Wang, et Z. Luo, « Influence of the interaction of components on the pyrolysis behavior of biomass », *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 91, p. 183-189, 2011.
- [202] C. Couhert, J.-M. Commandre, et S. Salvador, « Is it possible to predict gas yields of any biomass after rapid pyrolysis at high temperature from its composition in cellulose, hemicellulose and lignin? », *Fuel*, vol. 88, p. 408-417, 2009.
- [203] P. Fu *et al.*, « FTIR study of pyrolysis products evolving from typical agricultural residues », *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 88, p. 117-123, 2010.
- [204] V. Pasangulapati, K. D. Ramachandriya, A. Kumar, M. R. Wilkins, C. L. Jones, et R. L. Huhnke, « Effects of cellulose, hemicellulose and lignin on thermochemical conversion characteristics of the selected biomass », *Bioresource Technology*, vol. 114, p. 663-669, 2012.
- [205] C. Zhao, E. Jiang, et A. Chen, « Volatile production from pyrolysis of cellulose, hemicellulose and lignin », *Journal of the Energy Institute*, vol. 90, p. 902-913, 2017.
- [206] D. Lv, M. Xu, X. Liu, Z. Zhan, Z. Li, et H. Yao, « Effect of cellulose, lignin, alkali and alkaline earth metallic species on biomass pyrolysis and gasification », *Fuel Processing Technology*, vol. 91, p. 903-909, 2010.
- [207] Q. Liu, S. Wang, Y. Zheng, Z. Luo, et K. Cen, « Mechanism study of wood lignin pyrolysis by using TG-FTIR analysis », *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 82, p. 170-177, 2008.
- [208] A. M. A. Nada et M. L. Hassan, « Thermal behavior of cellulose and some cellulose derivatives », *Polymer Degradation and Stability*, vol. 67, p. 111-115, 2000.
- [209] N. Boukaous, L. Abdelouahed, M. Chikhi, A.-H. Meniai, C. Mohabeer, et B. Taouk, « Combustion of Flax Shives, Beech Wood, Pure Woody Pseudo-Components and Their Chars: A Thermal and Kinetic Study », *Energies*, vol. 11, p. 2146, 2018.
- [210] L. Abdelouahed, S. Leveneur, L. Vernieres-Hassimi, L. Balland, et B. Taouk, « Comparative investigation for the determination of kinetic parameters for biomass pyrolysis by thermogravimetric analysis », *J Therm Anal Calorim*, p. 1-13, 2017.
- [211] D. Vamvuka, E. Kastanaki, et M. Lasithiotakis, « Devolatilization and Combustion Kinetics of Low-Rank Coal Blends from Dynamic Measurements », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 42, p. 4732-4740, 2003.

RÉFÉRENCES

- [212] H. Zhou, Y. Long, A. Meng, S. Chen, Q. Li, et Y. Zhang, « A novel method for kinetics analysis of pyrolysis of hemicellulose, cellulose, and lignin in TGA and macro-TGA », *RSC Advances*, vol. 5, p. 26509-26516, 2015.
- [213] T. Hosoya, H. Kawamoto, et S. Saka, « Cellulose–hemicellulose and cellulose–lignin interactions in wood pyrolysis at gasification temperature », *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 80, p. 118-125, 2007.
- [214] J. Yu, N. Paterson, J. Blamey, et M. Millan, « Cellulose, xylan and lignin interactions during pyrolysis of lignocellulosic biomass », *Fuel*, vol. 191, p. 140-149, 2017.
- [215] C. Gai, Z. Liu, G. Han, N. Peng, et A. Fan, « Combustion behavior and kinetics of low-lipid microalgae via thermogravimetric analysis », *Bioresource Technology*, vol. 181, p. 148-154, 2015,
- [216] M. G. Grønli, G. Varhegyi, et C. Di Blasi, « Thermogravimetric analysis and devolatilization kinetics of wood », *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 41, p. 4201-4208, 2002.
- [217] Q. Li, C. Zhao, X. Chen, W. Wu, et Y. Li, « Comparison of pulverized coal combustion in air and in O₂/CO₂ mixtures by thermo-gravimetric analysis », *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 85, p. 521-528, 2009.
- [218] F. Meng, J. Yu, A. Tahmasebi, et Y. Han, « Pyrolysis and Combustion Behavior of Coal Gangue in O₂/CO₂ and O₂/N₂ Mixtures Using Thermogravimetric Analysis and a Drop Tube Furnace », *Energy Fuels*, vol. 27, p. 2923-2932, 2013.
- [219] Z. Wang, W. Lin, W. Song, et X. Wu, « Pyrolysis of the lignocellulose fermentation residue by fixed-bed micro reactor », *Energy*, vol. 43, p. 301-305, 2012.
- [220] N. A. Liu, W. Fan, R. Dobashi, et L. Huang, « Kinetic modeling of thermal decomposition of natural cellulosic materials in air atmosphere », *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 63, p. 303-325, 2002.
- [221] S. Y. Yorulmaz et A. T. Atimtay, « Investigation of combustion kinetics of treated and untreated waste wood samples with thermogravimetric analysis », *Fuel Processing Technology*, vol. 90, p. 939-946, 2009.
- [222] R. Capart, L. Khezami, et A. K. Burnham, « Assessment of various kinetic models for the pyrolysis of a microgranular cellulose », *Thermochimica Acta*, vol. 417, p. 79-89, 2004,
- [223] S. Vyazovkin, A. K. Burnham, J. M. Criado, L. A. Pérez-Maqueda, C. Popescu, et N. Sbirrazzuoli, « ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data », *Thermochimica Acta*, vol. 520, p. 1-19, 2011.
- [224] E. Biagini, F. Lippi, L. Petarca, et L. Tognotti, « Devolatilization rate of biomasses and coal–biomass blends: an experimental investigation », *Fuel*, vol. 81, p. 1041-1050, 2002,
- [225] J. Cai, Y. Wang, L. Zhou, et Q. Huang, « Thermogravimetric analysis and kinetics of coal/plastic blends during co-pyrolysis in nitrogen atmosphere », *Fuel Processing Technology*, vol. 89, p. 21-27, 2008.

RÉFÉRENCES

- [226] K. Jayaraman et I. Gökalp, « Pyrolysis, combustion and gasification characteristics of miscanthus and sewage sludge », *Energy Conversion and Management*, vol. 89, p. 83-91, janv. 2015.
- [227] W. Su, H. Ma, Q. Wang, J. Li, et J. Ma, « Thermal behavior and gaseous emission analysis during co-combustion of ethanol fermentation residue from food waste and coal using TG-FTIR », *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 99, p. 79-84, janv. 2013.
- [228] O. Senneca, « Kinetics of pyrolysis, combustion and gasification of three biomass fuels », *Fuel Processing Technology*, vol. 88, p. 87-97, janv. 2007.
- [229] S. G. Sahu, P. Sarkar, N. Chakraborty, et A. K. Adak, « Thermogravimetric assessment of combustion characteristics of blends of a coal with different biomass chars », *Fuel Processing Technology*, vol. 91, p. 369-378, 2010.
- [230] A. Kumar, L. Wang, Y. A. Dzenis, D. D. Jones, et M. A. Hanna, « Thermogravimetric characterization of corn stover as gasification and pyrolysis feedstock », *Biomass and Bioenergy*, vol. 32, p. 460-467, 2008.
- [231] R. Hurt, J.-K. Sun, et M. Lunden, « A Kinetic Model of Carbon Burnout in Pulverized Coal Combustion », *Combustion and Flame*, vol. 113, n° 1, p. 181-197, 1998.
- [232] B. Biswas, N. Pandey, Y. Bisht, R. Singh, J. Kumar, et T. Bhaskar, « Pyrolysis of agricultural biomass residues: Comparative study of corn cob, wheat straw, rice straw and rice husk », *Bioresource Technology*, vol. 237, p. 57-63, 2017.
- [233] A. Oasmaa, D. C. Elliott, et J. Korhonen, « Acidity of Biomass Fast Pyrolysis Bio-oils », *Energy Fuels*, vol. 24, p. 6548-6554, 2010.
- [234] J. D. Adjaye et N. N. Bakhshi, « Production of hydrocarbons by catalytic upgrading of a fast pyrolysis bio-oil. Part II: Comparative catalyst performance and reaction pathways », *Fuel Processing Technology*, vol. 45, p. 185-202, 1995.
- [235] N. Y. Chen, D. E. Walsh, et L. R. Koenig, « Fluidized-Bed Upgrading of Wood Pyrolysis Liquids and Related Compounds », in *Pyrolysis Oils from Biomass*, vol. 376, E. J. Soltes et T. A. Milne, Éd. Washington, DC: American Chemical Society, 1988. p. 277-289.
- [236] G. J. Hutchings, P. Johnston, D. F. Lee, et C. D. Williams, « Acetone conversion to isobutene in high selectivity using zeolite β catalyst », *Catal Lett*, vol. 21, p. 49-53, mars 1993.
- [237] T. Tago *et al.*, « Selective production of isobutylene from acetone over alkali metal ion-exchanged BEA zeolites », *Catalysis Today*, vol. 164, p. 158-162, 2011.
- [238] C. Chang, « The conversion of methanol and other O-compounds to hydrocarbons over zeolite catalysts », *Journal of Catalysis*, vol. 47, p. 249-259, 1977.
- [239] G. J. Hutchings, P. Johnston, D. F. Lee, A. Warwick, C. D. Williams, et M. Wilkinson, « The Conversion of Methanol and Other O-Compounds to Hydrocarbons over Zeolite β », *Journal of Catalysis*, vol. 147, n° 1, p. 177-185, 1994.
- [240] H. Kosslick, G. Lischke, B. Parlitz, W. Storek, et R. Fricke, « Acidity and active sites of Al-MCM-41 », *Applied Catalysis A: General*, vol. 184, p. 49-60, 1999.

RÉFÉRENCES

- [241] R. Aguado, M. Olazar, M. J. San José, G. Aguirre, et J. Bilbao, « Pyrolysis of Sawdust in a Conical Spouted Bed Reactor. Yields and Product Composition », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 39, . p. 1925-1933, 2000.
- [242] Z. He et X. Wang, « Hydrodeoxygenation of model compounds and catalytic systems for pyrolysis bio-oils upgrading », *Catalysis for Sustainable Energy*, vol. 1, 2012.
- [243] A. N. Kay Lup, F. Abnisa, W. M. A. W. Daud, et M. K. Aroua, « A review on reaction mechanisms of metal-catalyzed deoxygenation process in bio-oil model compounds », *Applied Catalysis A: General*, vol. 541, p. 87-106, 2017.
- [244] S. Sitthisa et D. E. Resasco, « Hydrodeoxygenation of Furfural Over Supported Metal Catalysts: A Comparative Study of Cu, Pd and Ni », *Catal Lett*, vol. 141, p. 784-791, 2011.
- [245] J. Diebold et J. Scahill, « Biomass to Gasoline: Upgrading Pyrolysis Vapors to Aromatic Gasoline with Zeolite Catalysis at Atmospheric Pressure », in *Pyrolysis Oils from Biomass*, vol. 376, E. J. Soltes et T. A. Milne, Éd. Washington, DC: American Chemical Society, 1988, p. 264-276.
- [246] M. E. Davis, « Shape selective catalysis in industrial applications By N. Y. Chen, William E. Garwood, and Francis G. Dwyer, Marcel Dekker, New York, 1989, 320 pp. », *AIChE J.*, vol. 37, p. 310-310, 1991.
- [247] G. Busca, « Acid Catalysts in Industrial Hydrocarbon Chemistry », *Chem. Rev.*, vol. 107, p. 5366-5410, 2007.
- [248] T. K. Phung, A. A. Casazza, B. Aliakbarian, E. Finocchio, P. Perego, et G. Busca, « Catalytic conversion of ethyl acetate and acetic acid on alumina as models of vegetable oils conversion to biofuels », *Chemical Engineering Journal*, vol. 215-216, p. 838-848, 2013.
- [249] V. N. Bui, D. Laurenti, P. Afanasiev, et C. Geantet, « Hydrodeoxygenation of guaiacol with CoMo catalysts. Part I: Promoting effect of cobalt on HDO selectivity and activity », *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 101, p. 239-245, 2011.
- [250] W. Chen, Z. Luo, C. Yu, Y. Yang, G. Li, et J. Zhang, « Catalytic conversion of guaiacol in ethanol for bio-oil upgrading to stable oxygenated organics », *Fuel Processing Technology*, vol. 126, p. 420-428, 2014.
- [251] X. Jiang, J. Zhou, J. Zhao, et D. Shen, « Catalytic conversion of guaiacol as a model compound for aromatic hydrocarbon production », *Biomass and Bioenergy*, vol. 111, p. 343-351, 2018.
- [252] D. E. Resasco et S. P. Crossley, « Implementation of concepts derived from model compound studies in the separation and conversion of bio-oil to fuel », *Catalysis Today*, vol. 257, p. 185-199, nov. 2015.
- [253] Y.-T. Cheng et G. W. Huber, « Chemistry of Furan Conversion into Aromatics and Olefins over HZSM-5: A Model Biomass Conversion Reaction », *ACS Catal.*, vol. 1, p. 611-628, 2011.
- [254] J.-L. Grandmaison, P. D. Chantal, et S. C. Kaliaguine, « Conversion of furanic compounds over H-ZSM-5 zeolite », *Fuel*, vol. 69, p. 1058-1061, 1990

RÉFÉRENCES

- [255] E. Furimsky, « Mechanism of catalytic hydrodeoxygenation of tetrahydrofuran », *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, vol. 22, n° 1, p. 31-34, 1983.
- [256] L. Hie *et al.*, « Conversion of amides to esters by the nickel-catalysed activation of amide C–N bonds », *Nature*, vol. 524, p. 79-83, 2015.
- [257] J. Jae, R. Coolman, T. J. Mountziaris, et G. W. Huber, « Catalytic fast pyrolysis of lignocellulosic biomass in a process development unit with continual catalyst addition and removal », *Chemical Engineering Science*, vol. 108, p. 33-46, 2014.
- [258] C. A. Mullen, A. A. Boateng, D. J. Mihalcik, et N. M. Goldberg, « Catalytic Fast Pyrolysis of White Oak Wood in a Bubbling Fluidized Bed », *Energy Fuels*, vol. 25, p. 5444-5451, 2011
- [259] C. A. Mullen et A. A. Boateng, « Accumulation of Inorganic Impurities on HZSM-5 Zeolites during Catalytic Fast Pyrolysis of Switchgrass », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 52, p. 17156-17161, 2013.
- [260] P. T. Williams et N. Nugranad, « Comparison of products from the pyrolysis and catalytic pyrolysis of rice husks », *Energy*, vol. 25, p. 493-513, 2000.
- [261] Y.T. Cheng, Z. Wang, C. J. Gilbert, W. Fan, et G. W. Huber, « Production of *p* - Xylene from Biomass by Catalytic Fast Pyrolysis Using ZSM-5 Catalysts with Reduced Pore Openings », *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 51, p. 11097-11100, 2012.
- [262] J. Lehto, A. Oasmaa, Y. Solantausta, et D. Chiaramonti « Fuel oil quality and combustion of fast pyrolysis bio-oils », *Applied Energy*, Vol. 116, p. 178-190, 2014.

LISTE DES ANNEXES

Annexe A

Cette annexe est liée au chapitre I et présente les différentes technologies des réacteurs de pyrolyse et de gazéifications

A.1 Technologies des réacteurs de pyrolyse

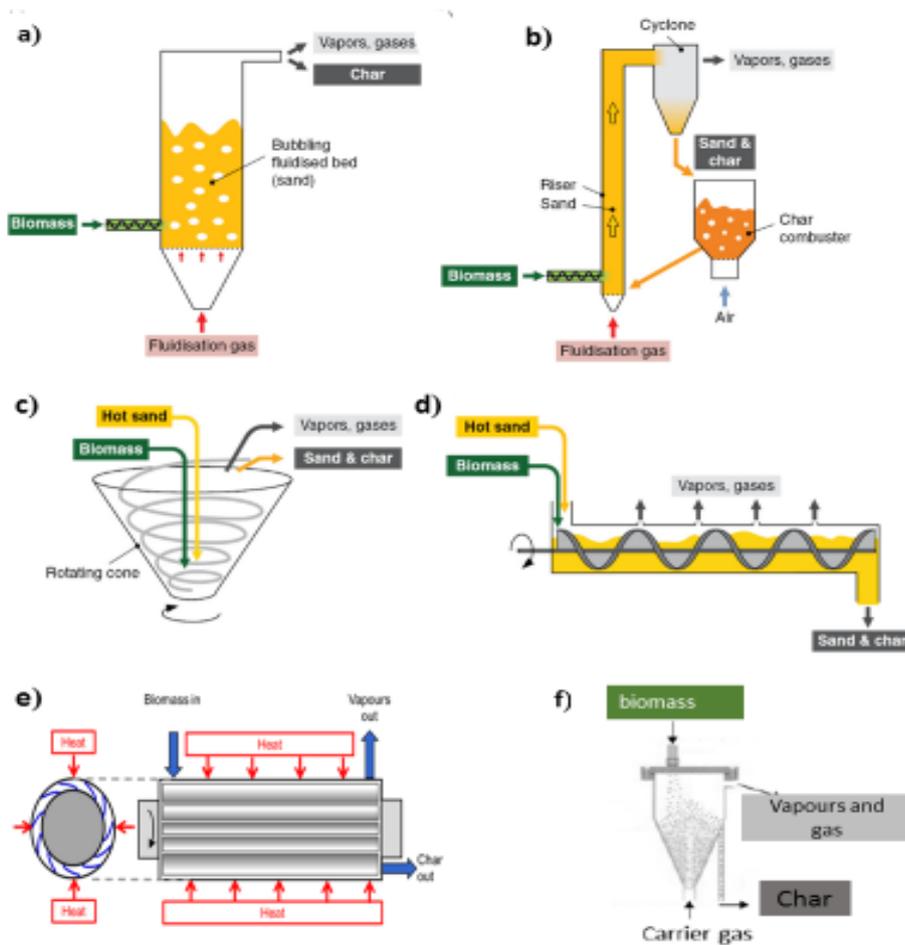


Figure A.1 : Réacteurs : a) et b) à lit fluidisé (bouillonnant, circulant), c) à cône rotatif, d) Auger, e) ablatif, f) à lit conique [1], [2].

Tableau A.1 : comparaison entre les différents types de réacteurs de pyrolyse

Type de réacteur (gamme des températures utilisées)	Caractéristiques et avantages	Références
Lit fluidisé bouillonnant (500-800 °C)	<ul style="list-style-type: none"> - Très bon transfert thermique - Chauffage rapide des particules - Abrasion limitée du char - Très bon mélange du solide - Particules fines à l'entrée (< 2 mm) - Construction simplifiée du réacteur 	[3]–[5]
Lit fluidisé circulant (450-800 °C)	<ul style="list-style-type: none"> - Transfert de chaleur favorable - L'abrasion de la biomasse et l'érosion du charbon provoque l'augmentation du taux de charbon - Nécessite la séparation du solide - Nécessite un recyclage du solide, entraînant une complexité accrue du 	[3], [4], [6]

	<p>système</p> <ul style="list-style-type: none"> - Accepte une large taille de particules jusqu'à 6mm - Possibilité de craquage du liquide par les particules solides chaudes - Activité catalytique possible du char chaud 	
Réacteur à cône rotatif (300-600 °C)	<ul style="list-style-type: none"> - Faible usure de l'équipement - Procédé complexe - Ne peut être utilisé qu'à petite échelle - Ne peut traiter que des particules de petite taille 	[3], [7]
Réacteur Auger (400-600 °C)	<ul style="list-style-type: none"> - Procédé compact - Pas d'utilisation de gaz transporteur - Nécessite des températures moins élevées - Pièces mobiles généralement présentes dans les zones chaudes - Transfert de chaleur approprié uniquement à petite échelle. 	[3], [4], [7], [8]
Réacteur ablatif (500-700 °C)	<ul style="list-style-type: none"> - Granulométrie importante possible - flux de gaz inerte n'est pas toujours nécessaire - Grande abrasion mécanique du char à partir de la biomasse - Procédé compact - Complexe, limité par la puissance thermique délivrée (apport d'énergie) 	[3]

	<p>et montée en échelle difficile</p> <ul style="list-style-type: none"> - Gaz de transport de chaleur n'est pas nécessaire 	
<p>Réacteur à lit conique (350-700 °C)</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Simplicité de construction et de conception - Faible perte de charge - Contact vigoureux entre les particules - Transfert de chaleur et de masse élevé entre les phases - Faible temps de séjour du gaz - Facilité de l'opération en régime continu avec des solides 	<p>[3], [9], [10]</p>

A.2 Technologies de la gazéification

Tableau A.3 : Comparaison des différents types de de réacteurs [11]

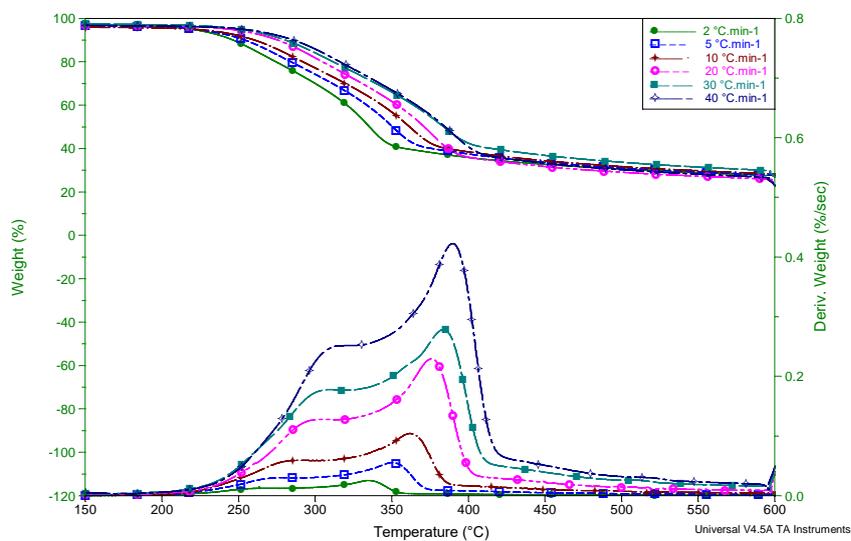
		Avantages	Inconvénients
Lit fixe	Co-courant	<ul style="list-style-type: none"> - Conception simple et prouvé pour certains combustibles. -Taux de conversion élevé. -Gaz relativement propre si le combustible est approprié. 	<ul style="list-style-type: none"> -Taille des installations très limitée (350 kWe). -Possibilité de fusions des cendres dans la grille du réacteur avec blocage. -Faible humidité des biomasses nécessaires. -Coût de maintenance élevé (usure).
	Contre-courant	<ul style="list-style-type: none"> -Construction simple et robuste. -Rendement thermique élevé. -Plus grande souplesse vis-à-vis de l'humidité de la matière première. 	<ul style="list-style-type: none"> -Température des gaz faible en sortie avec risque de condensation. -Gaz très chargé en goudrons. -Inadapté à la production d'électricité.
Lit fluidisé	Dense	<ul style="list-style-type: none"> -Bon contrôle des températures. -Vitesses de réactions élevées. -Bon contact solide/gaz. -Construction relativement simple. -Traitement catalytique possible dans le lit 	<ul style="list-style-type: none"> -Taille minimale pour être économique (20 MWe). -Taux élevé de particules dans les gaz. -Pertes de C avec les cendres par entraînement limitant les rendements. -Nécessite des particules de faible taille. -Humidité faible (< 20%) -Sensible à la répartition granulométrique. -Taux de goudrons modéré/élevé.
		<ul style="list-style-type: none"> -Bon contrôle de la température et de la vitesse de réaction. -Grande tolérance par rapport 	<ul style="list-style-type: none"> - Taux de particules dans les gaz élevé. -Humidité faible (< 20%) -Taille minimale pour être

	Circulant	<p>au combustible (type, taille).</p> <ul style="list-style-type: none"> -Taux modérés de goudrons dans les gaz. -Taux de conversion élevé. 	<p>économique (20 MWe).</p> <ul style="list-style-type: none"> -Pertes de C avec les cendres. -Nécessite des particules de faible taille pour bénéfice optimal des propriétés.
À flux entraîné	Entraîné	<ul style="list-style-type: none"> -Bon contact gaz-solide et bon mélangeage. -Vitrification des cendres. -Pas de limite de taille. -Taux de conversion élevé. -Gaz propre par rapport aux goudrons. 	<ul style="list-style-type: none"> -Coût biomasse élevé. -Haute température, production de gaz de qualité, mais faible PCI. -Inventaire des combustibles limité. -Installation forcément de grande taille (> 50 MWe)

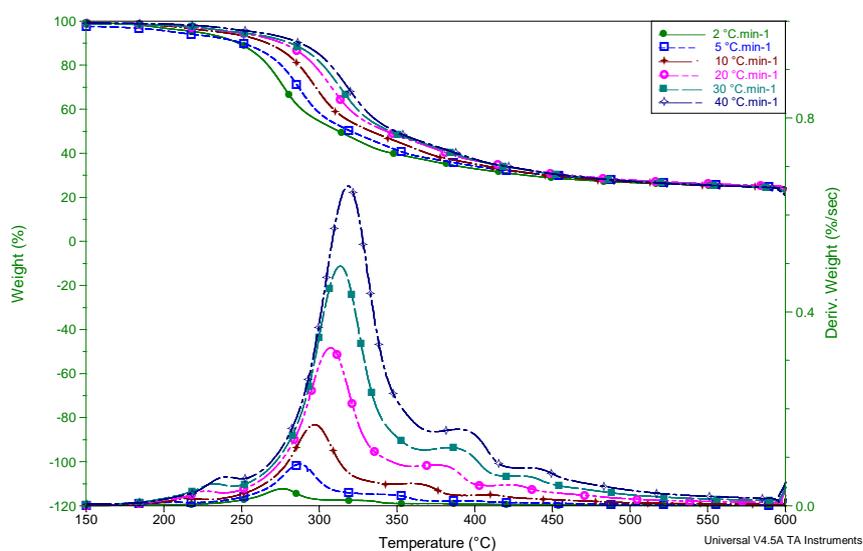
Annexe B

Cette partie présente les différents tableaux et graphiques qui sont liés aux différents résultats discutés dans le chapitre III et qui n'ont pu pas être inclus :

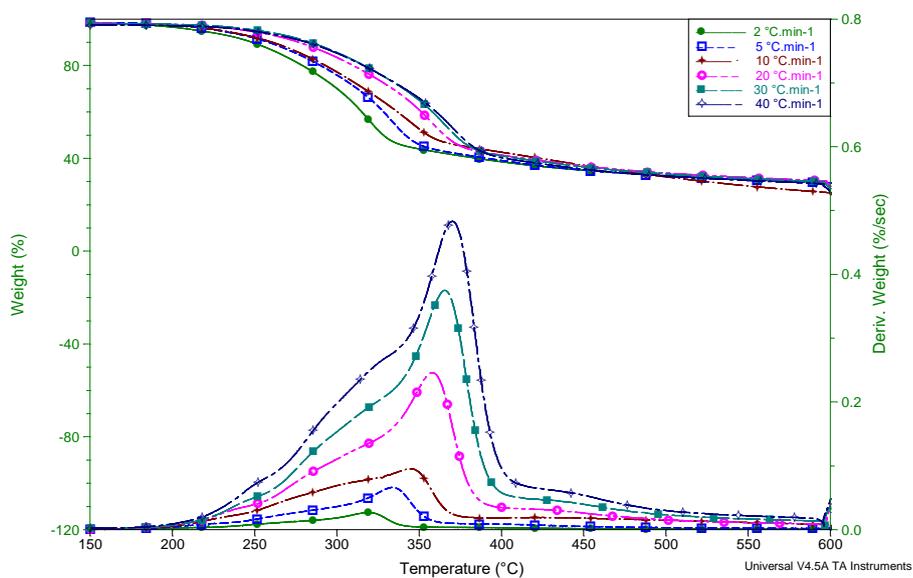
Les profils TG-DTG obtenus par les différentes expériences thermogravimétriques des cinq biomasses à différentes vitesses de chauffe :



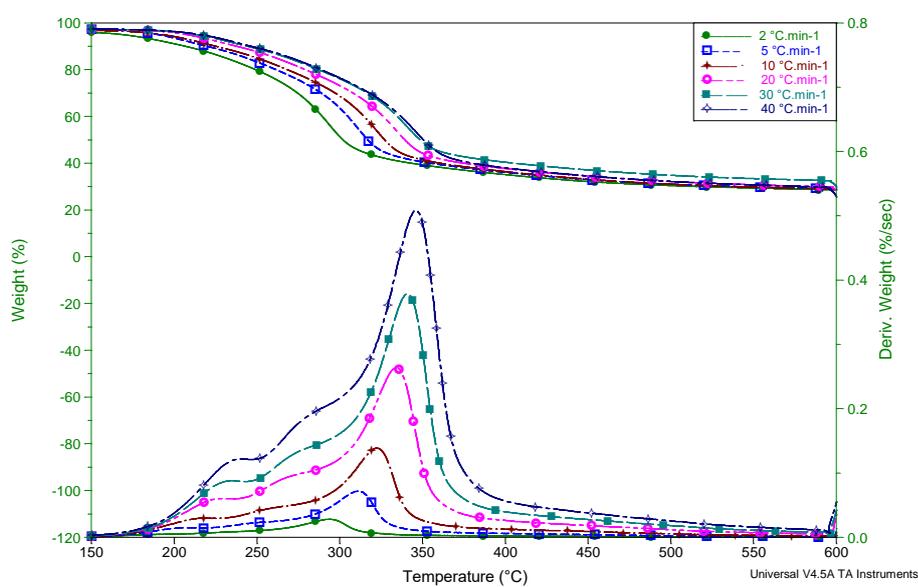
a) Biomasse CM



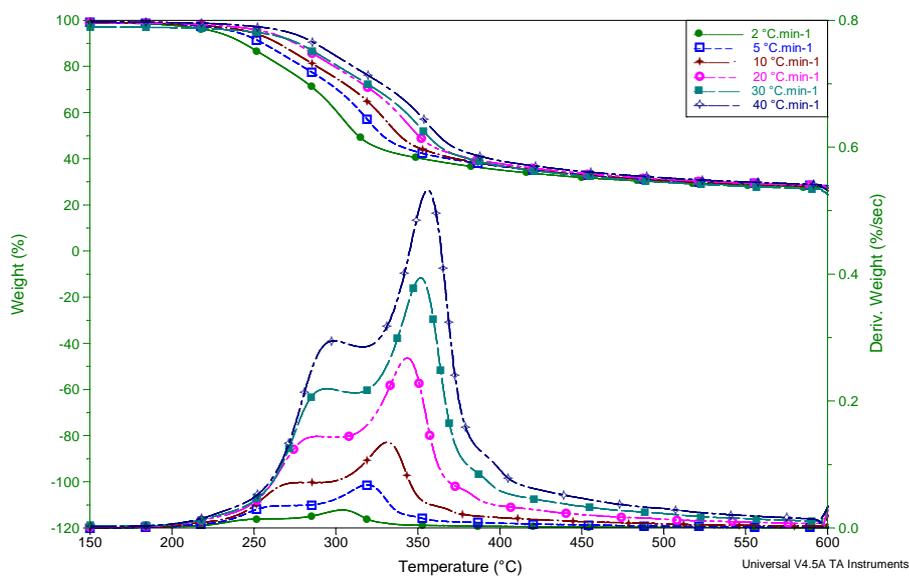
b) Biomasse DK



c) Biomasse APH



d) Biomasse WS



d) Biomasse OK

Figure B.1 : (a, b, c, d, e) : Les profils TG -DTG des cinq biomasses à différentes vitesses de chauffe.

Tableau B.1 : Caractéristiques thermiques de la pyrolyse des différentes biomasses par la mesure thermogravimétrique à différentes vitesses de chauffe.

Biomasse	B (°C .min ⁻¹)	T _i (°C)	T _{max} (°C)	T _f (°C)	R _{max} (% min ⁻¹)
Ciste de Montpellier CM	2	200	334.88	361	0.25
	5	206	350.03	375	0.44
	10	210	359.95	395	0.98
	20	215	376.09	405	2.6
	30	224	383.69	430	2.3
	40	229	390.34	436	3.9
Noyaux d'olive OK	2	200	304.42	350	0.29
	5	209	318.18	375	0.51
	10	215	330.52	400	1.26
	20	221	343.81	425	2.88
	30	236	350.46	435	3.72
	40	240	356.16	441	4.46
Coke de pin d'alpe APH	2	185	318.01	349	0.25
	5	198	333.37	375	0.64
	10	200	344.21	395	0.73
	20	205	358.06	405	2.83
	30	215	364.7	419	3.36
	40	219	371.35	440	4.75
Paille de blé WS	2	160	293.49	335	0.27
	5	165	310.58	365	0.71
	10	171	322.92	375	1.42
	20	370	334.32	365	2.44
	30	180	340.02	385	3.34
	40	185	345.71	395	5.45
Noyaux de datte DK	2	165	276.4	410	0.28
	5	171	285.9	447	0.48
	10	174	296.34	463	1.58
	20	190	306.78	474	3.41
	30	198	313.43	489	4.47
	40	210	318.1	495	7.14

Tableau B.2 : L'énergie d'activation et le facteur pré-exponentiel de différentes biomasses selon la méthode Kissinger.

Biomasse	E_a (kJ mol ⁻¹)	A (s ⁻¹)	R ²
CM	169.62	7.37E+08	0.9956156
OK	163.19	1.18E+09	0.9991946
APH	168.74	1.61E+09	0.9990508
WS	159.10	8.64E+08	0.9953877
DK	180.41	3.79E+11	0.9956156

Tableau B.3 : L'énergie d'activation et le facteur pré-exponentiel de différentes biomasses selon la méthode KAS.

α (-)	CM			OK	R ²	APH			WS	R ²	DK				
	E _a (kJ mol ⁻¹)	A (s ⁻¹)	R ²			E _a (kJ mol ⁻¹)	A (s ⁻¹)	R ²			E _a (kJ mol ⁻¹)	A (s ⁻¹)	R ²	E _a (kJ mol ⁻¹)	A (s ⁻¹)
0.05	193.03	1.31E+22	0.960	1.75E+02	2.39E+20	0.999	183.7	3.23E+21	0.987	164.2	4.17E+20	0.995	142.67	4.04E+17	0.876
0.1	187.28	8.19E+20	0.971	1.77E+02	1.21E+20	1.000	190.02	1.98E+21	0.978	187.64	1.98E+22	0.986	173.25	5.33E+19	0.973
0.15	183.93	1.67E+20	0.984	1.81E+02	1.59E+20	0.999	197.02	2.95E+21	0.981	191.9	1.15E+22	0.988	181.92	1.37E+20	0.989
0.2	189.38	2.61E+20	0.987	1.89E+02	5.01E+20	0.999	199.45	2.04E+21	0.985	194.19	6.16E+21	0.991	191.44	5.84E+20	0.995
0.25	190.88	1.85E+20	0.989	1.97E+02	1.35E+21	0.999	202.92	1.99E+21	0.986	200.11	8.45E+21	0.991	193.02	5.46E+20	0.997
0.3	194.31	1.93E+20	0.991	2.02E+02	2.48E+21	0.999	205.42	1.78E+21	0.987	201.16	4.64E+21	0.998	198	1.11E+21	0.996
0.35	196.31	1.57E+20	0.991	2.02E+02	1.37E+21	1.000	203.64	7.05E+20	0.984	196.76	9.08E+20	0.996	200.82	1.49E+21	0.996
0.4	196.98	9.82E+19	0.990	2.05E+02	1.45E+21	1.000	201.86	2.97E+20	0.988	190.21	1.33E+20	0.999	197.72	6.13E+20	0.996
0.45	200.95	1.24E+20	0.993	1.98E+02	2.29E+20	1.000	202.6	2.21E+20	0.995	191.22	1.05E+20	0.999	198.63	5.55E+20	0.997

0.5	199.68	6.01E+19	0.995	1.98E+02	1.66E+20	1.000	200.35	9.63E+19	0.997	187.85	3.67E+19	0.999	198.74	4.28E+20	0.995
0.55	197.2	2.46E+19	0.996	1.98E+02	1.08E+20	1.000	200.64	7.21E+19	0.998	185.63	1.75E+19	0.998	206.48	1.37E+21	0.995
0.6	198.81	1.61E+19	0.997	2.01E+02	1.17E+20	1.000	202.15	5.01E+19	0.997	187.46	1.37E+19	0.999	215.24	2.94E+21	0.991
0.65	195	5.78E+18	0.999	2.02E+02	9.97E+19	1.000	205.29	6.68E+19	0.993	186.4	8.59E+18	0.999	211.96	7.48E+20	0.989
0.7	194.59	4.02E+18	0.990	2.10E+02	3.60E+20	1.000	203.14	3.04E+19	0.951	187.65	8.34E+18	0.998	201.95	4.83E+19	0.991
0.75	193.99	1.89E+18	0.997	2.21E+02	1.26E+21	1.000	160.92	5.62E+15	0.681	200.09	4.29E+19	0.991	191.54	2.21E+18	0.996
0.8	187.2	4.92E+17	0.988	2.56E+02	6.31E+23	0.997	122.82	3.23E+12	0.383	190.31	4.24E+18	0.955	198.89	4.77E+18	0.982
0.85	177.14	2.26E+16	0.933	3.41E+02	7.59E+29	0.997	135.97	1.05E+13	0.427	163.8	7.26E+15	0.886	211.91	1.09E+19	0.967
0.9	154.34	8.49E+13	0.919	4.95E+02	1.39E+40	0.976	135.14	2.21E+12	0.428	137.33	1.23E+13	0.846	193.91	9.52E+16	0.908
0.95	134.05	4.47E+11	0.869	7.14E+02	1.34E+53	0.981	120.7	3.85E+10	0.465	101.22	5.57E+9	0.823	121.98	1.20E+11	0.811

Paramètres cinétiques détaillés selon la méthode Coats Redfern :

L'énergie d'activation et le facteur pré-exponentiel selon la méthode de Coats et Redfern sont indiqués dans les tableaux B.4 et B.5. La variation de la valeur d' E_a avec les différentes vitesses de chauffe peut être expliquée par l'erreur expérimentale d'une part, et par les limitations du transfert de chaleur, qui tentent à augmenter avec des vitesses de chauffe élevées, d'autre part.

Tableau B.4 : Paramètres cinétiques détaillés selon la méthode Coats Redfern.

	B (°C .min ⁻¹)	E _a (kJ.mol ⁻¹)	logA (s ⁻¹)	R ²
CM	2	73.92	10.00	0.979
	5	70.95	8.49	0.982
	10	73.21	7.94	0.979
	20	76.64	7.56	0.988
	30	69.95	5.81	0.988
	40	75.67	6.38	0.990
OK	2	75.87	10.29	0.971
	5	73.33	9.40	0.977
	10	71.83	8.41	0.977
	20	76.15	8.02	0.983
	30	73.04	7.02	0.978
	40	74.27	6.72	0.981
WS	2	53.93	6.98	0.981
	5	50.81	5.27	0.987
	10	50.01	4.23	0.986
	20	51.62	3.67	0.989
	30	50.24	2.88	0.986

	40	51.37	2.72	0.988
APH	2	67.42	8.84	0.996
	5	64.19	7.42	0.996
	10	60.67	6.15	0.988
	20	67.52	6.21	0.996
	30	68.12	5.80	0.995
	40	66.84	5.19	0.996
DK	2	61.36	7.91	0.926
	5	58.10	6.13	0.941
	10	63.47	6.21	0.951
	20	64.87	5.63	0.969
	30	66.80	5.52	0.976
	40	69.76	5.66	0.974

L'erreur sur E_a et A selon la méthode de Coats Redfern rapportée dans le tableau A.4 a été calculée par rapport aux différentes vitesses de chauffe.

Tableau B.5 : résumé des paramètres cinétiques selon la méthode Coats Redfern

	E_a (kJ mol ⁻¹)	Rel. error (%)	A (s ⁻¹)	Rel. error (%)
CM	73.39	4.69	2201.70	29.93
OK	74.08	3.04	4065.62	23.77
APH	65.80	7.79	736.27	33.83
WS	51.33	5.07	73.21	62.69
DK	64.06	9.30	481.05	28.07

Tableau B.6 : L'énergie d'activation et le facteur pré-exponentiel de différentes biomasses selon la méthode DAEM.

α	CM		OK		APH		WS		DK	
	Ea (kJ.mol ⁻¹)	A (s ⁻¹)								
0.1	212.62	5.65E+18	163.45	1.24E+14	186.63	2.59E+16	254.79	6.17E+24	179.81	5.10E+15
0.2	221.50	6.63E+18	173.04	3.28E+14	186.63	2.59E+16	229.45	6.17E+20	187.11	5.74E+15
0.3	240.79	9.06E+19	184.26	1.29E+15	186.63	2.59E+16	226.62	4.21E+19	191.67	7.60E+15
0.4	261.99	1.64E+21	187.01	8.39E+14	186.63	2.59E+16	208.31	1.80E+17	194.43	8.06E+15
0.5	273.82	4.10E+21	186.67	3.39E+14	186.63	2.59E+16	195.87	4.86E+15	194.42	4.73E+15
0.6	273.80	1.22E+21	181.94	7.03E+13	186.63	2.59E+16	183.93	2.10E+14	215.45	1.94E+17
0.7	265.36	9.16E+19	186.42	1.03E+14	186.63	2.59E+16	189.11	3.60E+14	259.01	3.70E+20
0.8	266.52	5.04E+19	216.01	1.84E+16	186.63	2.59E+16	223.05	1.75E+17	244.63	2.88E+18
0.9	372.25	4.68E+27	448.80	2.40E+34	186.63	2.59E+16	631.07	1.06E+50	463.38	7.65E+34

Tableau B.7 : Les Composés les plus abondants dans chaque famille chimique dans les biohuiles pyrolytiques dans cette étude.

Familles chimiques	Les Composés les plus abondants dans les familles chimiques								
Cétones	C ₄ H ₄ O ₂	C ₅ H ₆ O ₂	C ₆ H ₆ O ₃	C ₆ H ₁₆ O ₃	C ₇ H ₁₀ O ₂	C ₇ H ₁₂ O	C ₈ H ₁₆ O ₃	C ₁₁ H ₁₂ O	C ₁₄ H ₁₈ O ₈
Alcools	C ₄ H ₁₀ O	C ₅ H ₆ O ₂	C ₆ H ₆ O ₃	C ₇ H ₈ O ₂	C ₈ H ₁₂ O ₃	C ₉ H ₁₈ O			
Phénols	C ₆ H ₆ O	C ₈ H ₁₀ O	C ₉ H ₁₂ O	C ₁₀ H ₁₄ O					
Furanes	C ₇ H ₁₀ O	C ₇ H ₁₂ O	C ₈ H ₈ O	C ₉ H ₈ O ₂					
Aldéhydes	C ₅ H ₄ O ₂	C ₆ H ₄ O ₃	C ₉ H ₁₂ O ₂						
Esters	C ₅ H ₁₀ O ₄	C ₇ H ₁₄ O ₄	C ₈ H ₁₆ O ₂						
Guaiacols	C ₈ H ₁₂ O ₂	C ₉ H ₁₂ O ₂							
Sucres	C ₆ H ₁₀ O ₅	C ₇ H ₁₄ O ₇							
Acids carboxyliques	C ₂ H ₄ O ₂	C ₃ H ₆ O ₂							
Alcanes	C ₁₂ H ₂₆								
Alcènes	C ₈ H ₁₄								
Amides	C ₈ H ₁₇ NO								

Tableau B.8 : Composition des bio-huile produites à différentes température

	CM				DK				OK				APH				WS			
Température (°C)	400	450	500	550	400	450	500	550	400	450	500	550	400	450	500	550	400	450	500	550
Acides Carboxyliques	32.46	34.78	30.91	26.58	27.94	35.32	30.04	33.74	34.18	38.21	39.96	27.93	28.55	36.56	35.82	35.46	37.16	37.91	39.94	31.12
Alcanes	0.41	0.00	0.00	0.49	0.00	0.00	0.00	0.00	0.26	0.34	0.36	0.84	0.00	0.00	0.57	0.75	0.00	0.00	0.91	0.44
Alcènes	0.73	0.91	0.62	1.10	0.72	0.37	0.59	1.48	0.97	0.45	0.22	0.88	0.94	0.33	0.38	1.73	0.63	0.40	0.25	1.24
Alcools	6.85	6.77	5.05	9.83	5.80	5.16	7.35	7.24	5.87	4.09	4.22	7.91	6.65	5.90	6.24	6.33	4.97	5.58	4.98	5.66
Aldéhydes	5.24	5.25	3.77	4.83	3.63	2.69	3.27	4.10	5.31	3.94	4.29	7.78	3.55	3.22	2.90	3.37	4.23	2.73	1.95	2.18
Amides	2.02	1.76	2.44	4.42	0.68	0.68	0.59	0.46	0.62	1.18	1.20	3.57	1.13	0.57	0.57	2.69	1.98	1.44	1.59	1.23
Cétones	16.46	21.44	17.66	14.27	19.49	20.53	20.66	18.50	16.82	19.74	15.75	13.32	24.14	24.94	23.32	12.01	20.17	21.14	22.71	15.92
Esters	8.18	8.34	9.47	15.94	9.19	6.62	6.27	7.52	9.57	10.10	8.21	9.83	10.72	7.34	9.52	10.19	9.17	8.47	7.53	9.61
Furanes	2.33	2.49	0.53	1.96	4.84	4.46	4.39	3.88	1.78	1.69	2.14	2.59	2.99	4.13	4.74	2.31	4.73	5.03	4.76	4.38
Guaiacols	0.00	0.00	0.00	0.00	2.46	2.51	2.18	2.10	0.00	0.00	0.00	0.73	0.71	0.00	0.00	0.63	0.00	0.00	0.00	0.82
Phénols	18.77	15.48	28.24	19.50	21.80	19.36	21.66	18.24	21.04	18.24	20.22	21.88	16.97	15.03	14.08	23.03	14.33	14.57	13.34	26.61
Sucres	6.55	2.77	1.32	1.08	3.45	2.29	3.00	2.74	3.58	2.02	3.43	2.73	3.64	1.97	1.87	1.50	2.62	2.72	2.04	0.78

Tableau B.9 : Compositions des gaz produits à différentes températures.

	CM				DK				OK				APH				WS			
Temperature (°C)	400	450	500	550	400	450	500	550	400	450	500	550	400	450	500	550	400	450	500	550
CO	29.08	32.88	38.92	41.86	24.93	27.38	32.03	35.52	30.65	33.6	31.83	34.27	33.94	34.35	36.63	39.15	30.89	30.98	30.82	46.1
CO ₂	66.98	57.88	46.49	38.46	72.56	66.93	55.72	44.66	64.9	56.38	51.42	45.35	60.99	57.23	49.98	40.48	66.5	63.21	54.35	34.67
CH ₄	2.67	6.89	10.2	11.92	1.43	3.36	7.02	9.42	3.1	7.33	10.87	8.99	3.29	6.88	10.19	13.2	1.48	3.44	6.85	12.45
C ₂ H ₄	0.26	0.35	1.38	2.45	0.31	0.77	1.59	3.88	0.28	0.66	1.5	3.72	0.28	0.6	1.05	1.97	0.22	0.54	1.02	2.47
C ₂ H ₆	0.24	0.87	0.97	1.16	0.32	1.08	1.66	1.86	0.34	0.89	1.49	1.96	0.24	0.74	1.03	1.2	0.26	0.79	1.33	1.02
C ₃ H ₄	0.21	0.52	1.61	2.86	0.42	0.47	1.25	2.49	0.01	0.01	0.05	0	0.06	0.01	0.01	0	0	0	0.01	0
H ₂	0	0.13	0.02	0	0.01	0	0.09	0	0.34	0.72	1.59	2.95	0.21	0.52	1	3.08	0.37	0.41	1.23	2.06

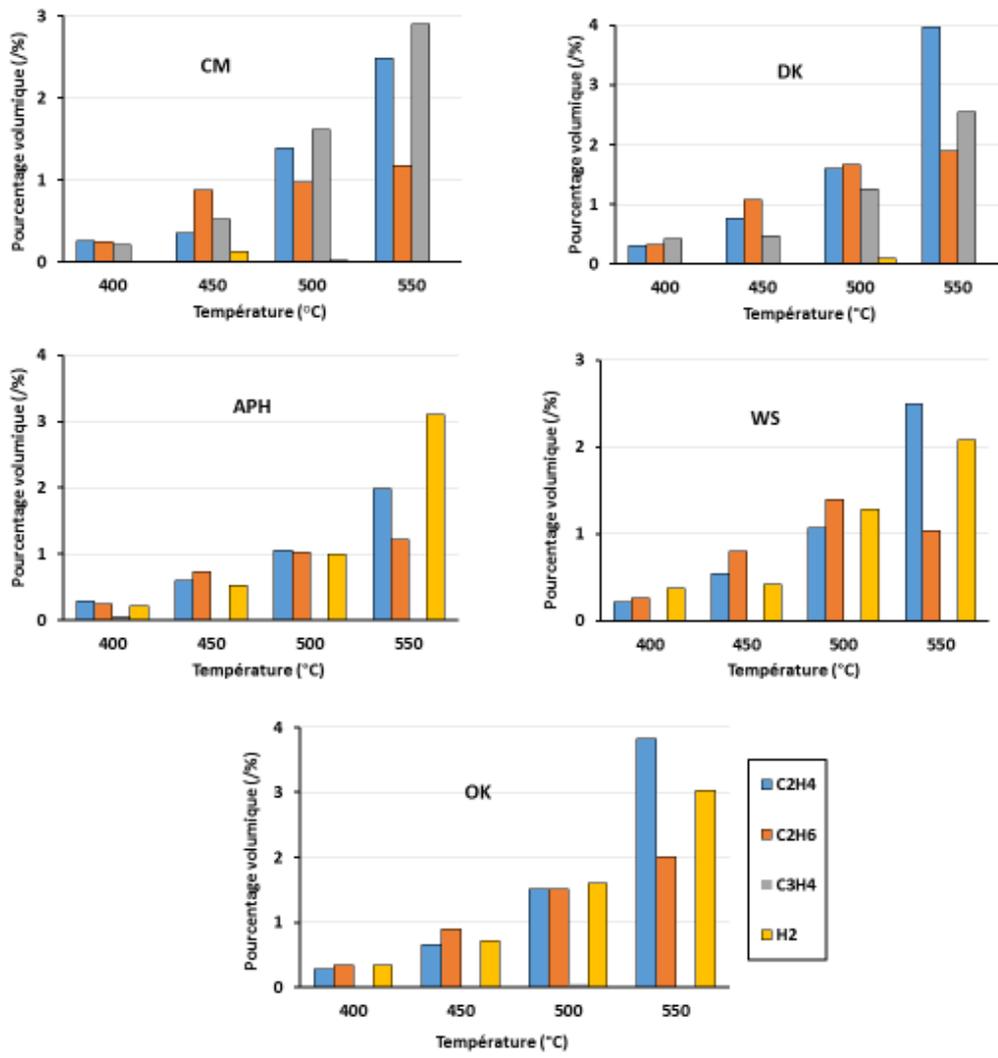


Figure B.2 : Pourcentage de C₂H₄, C₂H₆, C₃H₄ et H₂ à différentes températures.

Annexe C

Tableau C.1 : Compositions des gaz produits par la gazéification de la biomasse Ciste de Montpellier CM

T (°C)	La biomasse CM															
	0% air				4% air								12% air			
	750	800	850	900	750	800	850	900	750	800	850	900	750	800	850	900
CO	30.11	39.63	41.77	42.35	36.13	41.39	43.21	48.91	34.51	37.38	41.88	48.79	36.39	32.62	35.16	42.65
CH ₄	18.93	14.36	13.41	10.44	13.22	10.84	9.28	8.75	11.54	13.08	11.59	7.68	13.10	12.59	11.17	9.35
CO ₂	22.48	19.31	16.19	14.97	28.75	21.01	19.51	10.75	31.56	27.92	23.52	18.10	34.04	33.28	29.38	23.57
C ₂ H ₂	0.21	0.23	0.29	0.22	0.09	0.07	0.27	1.20	0.09	0.13	0.25	0.13	0.10	0.11	0.03	0.18
C ₂ H ₄	5.70	3.84	1.09	0.51	3.69	1.49	2.14	0.00	3.22	3.03	2.30	0.39	3.41	2.67	0.89	0.64
C ₂ H ₆	0.93	0.20	0.17	0.01	0.51	0.09	0.07	0.00	0.21	0.29	0.09	0.01	0.22	0.18	0.10	0.02
C ₃ H ₄	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.36	0.00	0.00	0.00
C ₃ H ₆	0.52	0.06	0.05	0.00	0.24	0.02	0.02	0.00	0.21	0.21	0.09	0.00	0.81	0.03	0.03	0.01
C ₃ H ₈	0.03	0.00	0.00	0.00	0.10	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.81	0.03	0.03	0.01
H ₂	21.09	22.37	27.03	31.49	17.27	25.09	25.50	30.39	18.65	17.96	20.27	24.91	0.03	0.00	0.00	0.00

	Biomasse CM	
T (°C)	900	
Air (%)	24	48
CO	36.46	30.58
CH ₄	7.40	5.26
CO ₂	33.97	45.27
C ₂ H ₂	0.21	0.15
C ₂ H ₄	0.21	0.37
C ₂ H ₆	0.86	0.01
C ₃ H ₄	0.00	0.00
C ₃ H ₆	0.02	0.00
C ₃ H ₈	0.00	0.00
H ₂	20.88	18.36

Tableau C.2 : Compositions des gaz produits par la gazéification de cellulose

T (°C)	Cellulose							
	0% air				4% air			
	750	800	850	900	750	800	850	900
CO	48.04	48.34	51.79	51.26	47.79	44.44	45.09	47.62
CH ₄	12.59	12.90	9.56	12.82	12.93	13.28	11.96	10.74
CO ₂	12.63	11.92	9.06	8.21	17.26	20.06	18.61	17.88
C ₂ H ₂	0.20	0.61	0.20	0.57	0.19	0.26	0.32	0.38
C ₂ H ₄	4.95	1.68	2.29	2.24	5.16	5.04	4.13	1.58
C ₂ H ₆	1.22	0.16	0.11	0.07	1.16	0.57	0.09	0.05
C ₃ H ₄	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
C ₃ H ₆	0.65	0.03	0.04	0.02	0.41	0.07	0.05	0.02
C ₃ H ₈	0.12	0.00	0.01	0.00	0.09	0.00	0.00	0.00
H ₂	19.59	24.36	26.95	24.82	15.02	16.27	19.24	21.73

Tableau C.3 : Compositions des gaz produits par la gazéification d'hémicellulose

T (°C)	Hémicellulose							
	0% air				4% air			
	750	800	850	900	750	800	850	900
CO	42.40	43.17	48.26	42.79	40.07	39.52	36.28	46.49
CH ₄	11.94	9.98	11.46	8.19	10.83	10.71	10.98	5.83
CO ₂	16.37	17.94	12.84	14.81	25.65	27.76	27.25	19.14
C ₂ H ₂	0.17	0.17	0.35	0.00	0.00	0.00	0.40	0.19
C ₂ H ₄	4.70	3.66	4.00	0.11	4.40	3.94	2.38	0.56
C ₂ H ₆	0.91	0.35	0.33	0.00	0.85	0.46	0.09	0.02
C ₃ H ₄	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
C ₃ H ₆	0.36	0.07	0.10	0.00	0.36	0.16	0.02	0.04
C ₃ H ₈	0.05	0.00	0.00	0.00	0.04	0.01	0.00	0.00
H ₂	23.10	24.67	22.68	34.09	17.79	17.43	22.62	27.73

Tableau C.4 : Compositions des gaz produits par la gazéification de lignine

T (°C)	Lignine							
	0% air				4% air			
	750	800	850	900	750	800	850	900
CO	32.64	38.15	42.79	45.34	38.87	45.70	48.74	50.43
CH ₄	6.84	5.59	4.90	3.33	4.19	3.08	2.87	2.66
CO ₂	16.69	13.69	15.40	11.32	30.44	24.85	22.68	14.67
C ₂ H ₂	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
C ₂ H ₄	0.33	0.37	0.27	0.09	0.21	0.16	0.09	0.00
C ₂ H ₆	0.16	0.05	0.02	0.00	2.03	0.02	0.01	0.00
C ₃ H ₄	0.00	0.00	0.00	0.00	0.04	0.00	0.00	0.00
C ₃ H ₆	0.00	0.01	0.01	0.01	0.02	0.00	0.00	0.00
C ₃ H ₈	0.00	0.04	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
H ₂	43.34	42.10	33.60	39.91	24.21	26.20	27.91	32.24

Tableau C.5 : Compositions des goudrons produits par la gazéification la biomasse Ciste de Montpellier CM

	La biomasse CM																24% air
	0% air				4% air				8% air				12% air				
T (°C)	750	800	850	900	750	800	850	900	750	800	850	900	750	800	850	900	900°C
AC	15.46	32.04	24.07	24.41	28.20	26.41	26.30	33.61	37.64	47.04	17.09	55.79	21.52	16.11	8.69	45.52	36.38
LPAH	39.55	16.88	39.27	0.00	38.00	0.00	46.09	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	10.83	0.00	15.93	0.00	0.00
Naphtalènes	35.73	51.08	23.71	32.71	33.81	14.05	16.25	14.73	12.44	15.27	50.14	44.21	21.24	18.18	11.42	16.02	17.75
HAC	9.26	0.00	0.00	28.47	0.00	15.97	11.37	51.66	0.00	37.69	32.77	0.00	6.04	18.41	10.11	7.13	45.87
Phénols	0.00	0.00	12.95	14.40	0.00	43.57	0.00	0.00	49.92	0.00	0.00	0.00	40.37	47.30	53.84	31.34	0.00

Tableau C.6 : Compositions des goudrons produits par la gazéification de cellulose

	Cellulose							
	0% air				4% air			
T (°C)	750	800	850	900	750	800	850	900
AC	43.97	47.55	30.32	0.00	22.05	48.93	27.36	0.00
LPAH	29.80	0.00	32.02	23.37	49.02	23.63	51.26	30.77
Naphtalènes	26.24	30.29	37.66	0.00	12.44	0.00	21.37	0.00
HAC	0.00	22.15	0.00	76.63	16.49	27.44	0.00	69.23
Phénols	0.00	0.00	0.00	0.00	16.49	0.00	0.00	0.00
Acides	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

Tableau C.7 : Compositions des goudrons produits par la gazéification d'hémicellulose

	Hémicellulose							
	0% air				4% air			
	750	800	850	900	750	800	850	900
T (°C)	750	800	850	900	750	800	850	900
AC	19.61	21.83	23.61	21.44	42.81	38.70	29.85	20.13
LPAH	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	19.26	0.00
Naphtalènes	10.63	25.28	17.26	25.10	22.52	23.49	13.47	22.58
HAC	21.95	52.88	59.13	53.46	34.67	37.81	37.42	57.29
Phénols	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Acides	47.81	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

Tableau C.8 : Compositions des goudrons produits par la gazéification de lignine

	Lignine							
	0% air				4% air			
	750	800	850	900	750	800	850	900
T (°C)	750	800	850	900	750	800	850	900
AC	25.07	18.02	0.00	0.00	21.62	0.00	0.00	0.00
LPAH	37.23	25.32	57.13	57.73	0.00	0.00	0.00	0.00
Naphtalènes	20.96	27.67	21.75	21.49	27.05	0.00	0.00	0.00
HAC	16.73	0.00	21.12	20.79	0.00	0.00	0.00	0.00
Phénols	0.00	28.99	0.00	0.00	51.33	0.00	0.00	0.00
Acides	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

Annexe D

L'évolution des paramètres thermiques en fonction de la vitesse de chauffe obtenue à partir des courbes DTG de la combustion des matériaux bruts et des biocharbons est résumée dans les Tableaux (D.1) et (D.2). La déviation est évaluée en se basant sur la reproductibilité des expériences et s'est révélée entre 2.68 et 5.53%. Une déviation nette a été constatée aux températures élevées, ceci qui est probablement dû à la très faible masse d'échantillon (5-10 mg) introduite dans le creuset.

Tableau D.1 : Résultats expérimentaux détaillés pour la combustion des matières premières

	β ($^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$)	Première étape				Deuxième étape				t_R (min)
		T_i ($^{\circ}\text{C}$)	T_f ($^{\circ}\text{C}$)	T_{\max} ($^{\circ}\text{C}$)	R_{\max} ($\%.s^{-1}$)	T_i ($^{\circ}\text{C}$)	T_f ($^{\circ}\text{C}$)	T_{\max} ($^{\circ}\text{C}$)	R_{\max} ($\%.s^{-1}$)	
Biomasse CM	10	213	344	324	0.187	389	483	419	0.087	13.80
	20	233	364	341	0.378	410	504	420	0.032	9.40
	30	241	378	360	0.519	424	531	463	0.185	5.87
	40	244	390	363	0.516	419	554	440	0.187	4.58
Hémicellulose	10	207	314	291	0.132	448	561	515	0.046	35.40
	20	216	329	305	0.317	464	585	531	0.081	18.45
	30	225	337	311	0.492	475	600	549	0.108	12.50
	40	231	345	316	0.682	483	614	557	0.124	9.58
Cellulose	10	297	335	323	0.491					3.80
	20	312	352	337	0.734					2.00
	30	317	364	345	0.87					1.57
	40	318	372	350	0.915					1.35
Lignine	10	227	346	314	0.043	806	837	823	0.389	61.00
	20	247	368	324	0.079	801	851	831	0.413	30.20
	30	248	374	325	0.113	798	859	833	0.556	20.37
	40	253	384	330	0.138	797	868	835	0.585	15.38

Tableau D.2 : Résultats expérimentaux détaillés pour la combustion des biocharbons

	β (°C.min ⁻¹)	T _i (°C)	T _f (°C)	T _{max} (°C)	R _{max} (%.s ⁻¹)	t _R (min)
Biocharbon/ Biomass CM	10	374	562	533	0.208	18.48
	20	393	521	572	0.274	10.83
	30	411	705	648	0.338	9.23
	40	419	754	661	0.267	8.38
Biocharbon/ Hemicellulose	10	532	620	587	0.208	8.800
	20	548	655	636	0.303	5.350
	30	532	688	643	0.347	5.200
	40	548	702	674	0.399	3.850
Biocharbon/ Cellulose	10	513	627	587	0.235	11.400
	20	541	680	608	0.325	6.950
	30	535	711	619	0.389	5.867
	40	541	763	634	0.433	5.550
Biocharbon/ Lignine	10	748	801	784	0.279	5.300
	20	754	841	801	0.331	4.350
	30	752	877	815	0.362	4.167
	40	767	956	828	0.296	4.725

Un tableau détaillé des paramètres cinétiques pour les matières premières et les biocharbons est présenté dans le tableau (D.3).

La déviation de la régression de l'énergie d'activation E_a et le facteur pré-exponentiel A rapportée dans le tableau (D.3) a été estimée par rapport aux différentes vitesses de chauffe. Par conséquent, la variation de la valeur d' E_a avec les différentes vitesses de chauffe peut être expliquée par l'erreur expérimentale d'une part, et d'autre part, par les limitations du transfert de chaleur, qui tendent à augmenter avec les vitesses de chauffe élevées.

Tableau D.3 : Paramètres cinétiques détaillés de différents échantillons

	β (°C.min ⁻¹)	Matériaux bruts						Biocharbons		
		Première étape			Deuxième étape			E_a (kJ.mol ⁻¹)	$\log A$ (s ⁻¹)	R^2
		E_a (kJ.mol ⁻¹)	$\log A$ (s ⁻¹)	R^2	E_a (kJ.mol ⁻¹)	$\log A$ (s ⁻¹)	R^2			
Biomasse CM	10	83.28	10.92	0.990	64.69	2.54	0.994	94.82	3.80E+03	0.997
	20	79.65	11.47	0.988	59.47	2.83	0.982	95.69	4.54E+03	0.997
	30	79.28	11.76	0.986	41.98	2.87	0.954	82.07	3.62E+02	1.000
	40	73.19	11.86	0.981	32.32	2.90	0.964	78.40	1.70E+02	0.999
Hémicellulose	10	156.92	23.04	0.931	63.08	1.59	0.941	195.58	30.39	0.995
	20	165.02	23.19	0.946	64.49	1.74	0.907	192.41	29.69	0.995
	30	185.24	26.63	0.947	68.34	1.75	0.963	165.25	31.34	0.961
	40	182.14	25.33	0.957	68.40	1.60	0.949	168.02	29.36	0.967
Cellulose	10	206.92	34.93	0.997				224.20	23.15	0.999
	20	220.44	34.41	0.998				221.81	21.32	0.998
	30	216.44	33.25	0.998				216.19	19.57	0.998
	40	205.04	31.14	1.000				211.25	18.14	0.997
Lignine	10	45.15	1.31	0.998	364.00	27.00	0.986	296.41	23.44	0.998
	20	46.10	1.30	0.896	354.11	29.15	0.984	243.10	22.95	0.998
	30	46.72	1.37	0.919	336.44	26.84	0.955	263.91	19.14	0.964
	40	45.92	1.48	0.922	339.16	17.38	0.955	252.24	16.61	0.967

Tableau D.4 : l'énergie d'activation de la combustion des biomasses trouvé dans la littérature

Biomass	E _a (kJ.mol ⁻¹)		Références
	First stage		
Pine	102.3		[12]
	236.1		
Sludge pellet	157.47-159.13		[13]
Camphor pellet	129.61-126.97		
Pine	123-136		[14]
Date palm residue	9.04-30.95		[15]
Sewage sludge	86-99		[16]
Strawdust	91.12		[17]
Wheat straw 1	109.3		
Wheat straw 2	88.2		
B sewage sludge	70.1		[18]
F sewage sludge	62.3		
S sewage sludge	40.9		
Sewage sludge	143		[19]
Date palm leaflets	58.9		[20]
Date palm rachis	49.6		
Date palm trunk	67.6		
Date stones	57.7		
Fruitstalk prunings	110.7		
Cotton stalk	113		[21],[10]
Shea meal	108		
Sugarcane bagasse 1	75		
Sugarcane bagasse 2	116		
Sawdust	107.8		[22]
Corn stover	57.32		[23]
Corn stalks skins	126		[24]
Cornstalks cores	101		
Chlorella pyrenoidosa	65.15		[25]
Spirulina platensis	84.29		
Robinia pseudoacacia	130		[26]
Waste wood	110		
Saw dust	32.8		[27]
Rice husk	25.2		
Wood chips	24		[26]
Olive husk	35		
Pine seed shells	26		
Cellulosic paper	160		[28]
Cellulose	212		[29]
Lignin	69.5		

Tableau D.5 : Énergie d'activation de la combustion de la biomasse trouvée dans la littérature.

Origin of char	E_a (kJ.mol ⁻¹)	Références
Wood**	145.3	[30]
Cotton residue	149.9	
Forest residue	130.0	
Strawdust	52.8	[17]
Wheat straw 1	171.1	
Wheat straw 2	154.2	
Pine wood	125	[31]
Cellulosic paper	160	[28]

** L'auteur n'a pas précisé le type de bois.

Annexe E

Tableau E.1 : Composition des liquides produits à différentes températures

	Acide acétique				Acétone			
Température (°C)	500 -sans catalyseur	400	450	500	500 -sans catalyseur	400	450	500
Acides	86.29	4.25	3.87	1.12	0.00	0.00	0.30	0.97
Esters	10.09	14.34	10.39	5.18	0.00	11.53	10.20	3.53
Amides	0.08	0.71	0.94	0.45	0.00	5.44	4.31	4.18
Aromatiques	1.05	38.55	42.98	46.59	0.00	39.70	45.99	52.55
Furanes	0.32	0.56	1.03	1.42	0.00	2.11	3.98	2.47
Aldéhydes	0.20	0.15	1.30	0.96	0.00	11.66	7.69	10.17
Sucres	0.00	0.75	1.26	0.09	0.00	0.00	0.00	0.67
Phénols	0.42	15.33	19.39	28.37	0.00	5.41	2.91	5.71
Alcools	0.97	8.13	4.72	3.62	0.00	9.56	11.68	7.17
Alcanes	0.08	0.07	0.00	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00
Cétones	0.50	16.22	13.23	11.78	100.00	13.29	12.94	11.93
Gaïacols	0.00	0.93	0.89	0.39	0.00	1.30	0.00	0.65
	Furfural				Propane-1,2-diol			
Température (°C)	500 -sans catalyseur	400	450	500	500 -sans catalyseur	400	450	500
Acides	0.00	3.14	1.79	3.02	0.61	1.69	0.78	2.54
Esters	0.03	0.87	0.86	1.85	0.24	4.37	1.33	4.52
Amides	0.00	0.31	3.07	1.06	0.00	8.13	5.15	4.15
Aromatiques	0.02	1.63	5.77	9.24	2.63	21.86	27.95	39.44
Furanes	0.07	3.62	6.62	13.49	0.00	1.77	0.58	0.64
Aldéhydes	98.75	82.07	73.31	49.49	0.18	4.79	4.45	3.41
Sucres	0.00	0.00	0.00	0.00	0.80	0.00	0.00	0.00
Phénols	0.13	1.16	1.18	1.46	1.33	13.65	27.99	23.22
Alcools	0.55	2.60	9.04	12.85	93.12	17.34	13.39	8.17
Alcanes	0.00	0.62	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Cétones	0.31	3.98	7.51	6.92	0.98	26.41	17.62	11.20
Gaïacols	0.15	0.00	0.86	0.62	0.10	0.00	0.76	2.71
	Éthylpentanoate				4-Éthylgaïacol			
Température (°C)	500 -sans catalyseur	400	450	500	500 -sans catalyseur	400	450	500
Acides	0.15	0.73	0.00	4.90	0.17	0.03	1.09	0.96
Esters	87.39	5.93	3.65	2.77	1.34	0.22	1.07	0.83
Amides	0.57	0.00	0.00	0.00	0.00	0.56	0.15	0.74
Aromatiques	1.91	32.73	29.46	26.30	0.61	3.23	3.07	6.23
Furanes	0.48	1.37	0.00	0.00	0.30	3.26	0.35	0.87
Aldéhydes	0.82	10.69	6.81	25.88	1.41	0.95	1.15	1.41
Sucres	0.00	2.23	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

Phénols	0.63	16.77	10.63	15.98	1.91	13.14	21.32	41.87
Alcools	2.50	12.10	24.61	6.95	6.84	12.65	13.27	12.02
Alcanes	0.00	0.00	0.00	0.00	0.04	0.00	0.00	0.00
Cétones	5.38	15.97	22.35	16.02	3.59	3.93	3.60	5.49
Gaiacols	0.17	1.48	2.49	1.20	83.80	62.02	54.93	29.58
	2-Méthylfurane				Acétamide, N, N-diméthyl-			
Température (°C)	500 -sans catalyseur	400	450	500	500 -sans catalyseur	400	450	500
Acides	1.00	0.00	0.00	0.00	0.05	2.19	1.42	5.78
Esters	1.30	1.58	2.79	2.68	0.41	2.03	1.30	3.61
Amides	0.03	1.97	3.23	3.14	96.21	75.48	66.61	47.68
Aromatiques	0.51	19.81	24.07	29.01	0.23	4.50	7.69	9.29
Furanes	90.26	39.42	31.32	16.29	0.09	0.64	0.41	2.62
Aldéhydes	0.71	16.50	4.33	4.60	0.00	1.40	0.72	1.82
Sucres	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.69
Phénols	0.63	0.73	0.97	0.88	0.28	4.92	7.46	7.81
Alcools	3.79	8.66	14.92	28.26	1.32	4.19	6.26	8.51
Alcanes	0.09	0.00	0.30	0.31	0.08	0.00	0.00	0.00
Cétones	1.68	10.81	16.44	13.84	1.07	4.44	7.69	11.61
Gaiacols	0.00	0.52	1.63	0.99	0.30	0.20	0.44	0.58
	Biohuile							
Température (°C)	500 -sans catalyseur	300	400	450	500			
Acides	42.92	1.18	4.50	0.00	0.00			
Esters	12.06	5.16	5.71	3.89	0.22			
Amides	3.43	1.85	2.02	0.00	0.00			
Aromatiques	2.66	6.66	8.16	14.38	16.60			
Furanes	1.63	0.60	2.31	10.37	5.07			
Aldéhydes	4.09	1.45	1.05	2.79	1.79			
Sucres	1.39	1.00	0.00	0.00	0.00			
Phénols	8.19	9.91	16.19	36.49	54.35			
Alcools	7.27	8.17	8.98	12.75	11.37			
Alcanes	0.25	0.00	0.12	0.00	0.00			
Cétones	15.07	62.92	49.81	19.33	10.61			
Gaiacols	1.04	1.10	1.15	0.00	0.00			

Tableau E.2 : Composition des gaz produits à différentes températures.

Température (°C)	Acide acétique				Acétone			
	500 -sans catalyseur	400	450	500	500 -sans catalyseur	400	450	500
CO	3.75	1.44	3.76	4.08	15.23	2.26	3.15	2.20
CH ₄	4.89	0.15	2.35	11.77	5.07	2.27	2.89	2.54
CO ₂	91.36	97.82	90.98	65.98	79.70	57.28	51.48	37.27
C ₂ H ₂	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
C ₂ H ₄	0.00	0.17	1.12	4.80	0.00	10.76	8.75	5.48
C ₂ H ₆	0.00	0.00	0.00	0.33	0.00	0.00	0.00	0.00
C ₃ H ₄	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
C ₃ H ₆	0.00	0.42	1.34	8.70	0.00	23.96	25.44	35.41
C ₃ H ₈	0.00	0.00	0.45	1.03	0.00	1.80	5.84	14.23
H ₂	0.00	0.00	0.00	3.30	0.00	1.66	2.45	2.87
	Furfural				Propane-1,2-diol			
Température (°C)	500 -sans catalyseur	400	450	500	500 -sans catalyseur	400	450	500
CO	91.60	97.61	95.84	84.56	3.28	14.63	13.41	17.67
CH ₄	7.44	0.07	0.19	1.14	1.51	0.72	1.30	2.32
CO ₂	0.00	1.81	1.84	5.39	2.44	20.42	21.13	15.06
C ₂ H ₂	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
C ₂ H ₄	0.00	0.00	0.31	1.08	1.14	24.07	21.75	22.72
C ₂ H ₆	0.00	0.00	0.00	0.75	0.55	0.51	0.65	0.78
C ₃ H ₄	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
C ₃ H ₆	0.00	0.10	0.36	1.39	1.19	30.06	23.31	16.87
C ₃ H ₈	0.00	0.00	0.00	0.00	1.43	2.04	1.52	0.91
H ₂	0.96	0.41	1.47	5.70	88.46	7.56	16.93	23.67
	Éthylpentanoate				4-Éthylguaïacol			
Température (°C)	500 -sans catalyseur	400	450	500	500 -sans catalyseur	400	450	500
CO	42.30	36.27	38.56	39.32	13.40	20.40	15.12	15.25
CH ₄	0.33	0.14	0.35	0.94	21.96	20.20	22.33	28.84
CO ₂	4.00	3.95	2.99	3.59	9.31	13.04	10.87	4.77
C ₂ H ₂	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
C ₂ H ₄	49.81	36.94	30.11	23.47	41.75	30.92	24.14	13.80
C ₂ H ₆	0.86	0.18	0.33	0.79	0.24	0.87	1.35	1.66
C ₃ H ₄	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

C ₃ H ₆	1.64	19.93	21.59	22.49	8.41	4.10	2.30	1.75
C ₃ H ₈	0.13	1.25	1.83	2.98	0.00	0.11	0.17	0.34
H ₂	0.93	1.54	4.23	6.42	4.94	10.36	23.71	33.58
	2-Méthylfurane				Acétamide, N, N-diméthyl-			
Température (°C)	500 -sans catalyseur	400	450	500	500 -sans catalyseur	400	450	500
CO	55.23	19.65	25.11	33.31	1.12	3.12	4.13	6.92
CH ₄	5.07	4.30	9.55	11.13	0.86	1.23	1.97	2.75
CO ₂	39.70	40.51	27.45	16.69	98.02	95.64	91.84	84.25
C ₂ H ₂	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
C ₂ H ₄	0.00	5.69	4.39	3.93	0.00	0.00	0.00	0.00
C ₂ H ₆	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
C ₃ H ₄	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
C ₃ H ₆	0.00	13.75	5.92	6.79	0.00	0.00	2.06	6.08
C ₃ H ₈	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
H ₂	0.00	16.10	27.59	28.15	0.00	0.00	0.00	0.00
	Biohuile							
Température (°C)	500 -sans catalyseur	300	400	450	500			
CO	29.49	63.65	50.45	29.09	27.68			
CH ₄	5.87	2.24	3.06	5.84	6.82			
CO ₂	31.41	15.54	21.47	31.00	21.66			
C ₂ H ₂	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00			
C ₂ H ₄	2.44	3.99	5.57	10.48	8.70			
C ₂ H ₆	0.17	0.00	0.00	0.20	0.29			
C ₃ H ₄	0.00	0.89	0.72	0.00	0.00			
C ₃ H ₆	2.51	8.13	12.06	10.36	10.02			
C ₃ H ₈	13.41	0.89	0.58	0.00	0.00			
H ₂	14.71	4.67	6.10	13.04	24.84			

Référence des annexes

- [1] Dutton, J.E., 2018. Biomass pyrolysis [WWW Document]. PennState Coll. Earth Miner. Sci. URL <https://www.e-education.psu.edu/egee439/node/537> (accessed 8.6.18).
- [2] M. Amutio *et al.*, « Flash pyrolysis of forestry residues from the Portuguese Central Inland Region within the framework of the BioREFINA-Ter project », *Bioresource Technology*, vol. 129, p. 512-518, 2013.
- [3] A. V. Bridgwater, « Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading », *Biomass and Bioenergy*, vol. 38, p. 68-94, 2012.
- [4] J. A. Garcia-Nunez *et al.*, « Historical Developments of Pyrolysis Reactors: A Review », *Energy Fuels*, vol. 31, p. 5751-5775, 2017.
- [5] D. Meier, B. van de Beld, A. V. Bridgwater, D. C. Elliott, A. Oasmaa, et F. Preto, « State-of-the-art of fast pyrolysis in IEA bioenergy member countries », *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 20, p. 619-641, 2013.
- [6] D. Meier et O. Faix, « State of the art of applied fast pyrolysis of lignocellulosic materials — a review », *Bioresource Technology*, vol. 68, p. 71-77, 1999.
- [7] M. Jahirul, M. Rasul, A. Chowdhury, et N. Ashwath, « Biofuels Production through Biomass Pyrolysis —A Technological Review », *Energies*, vol. 5, p. 4952-5001, 2012.
- [8] An Innovative Carbonisation Retort: Technology and Environmental Impact | Semantic Scholar ». <https://www.semanticscholar.org/paper>.
- [9] M. Arabiourrutia, G. Elordi, M. Olazar, et J. Bilbao, « Pyrolysis of Polyolefins in a Conical Spouted Bed Reactor: A Way to Obtain Valuable Products », in *Pyrolysis*, M. Samer, Éd. InTech, 2017.
- [10] T. Schulzke, S. Conrad, et J. Westermeyer, « Fractionation of flash pyrolysis condensates by staged condensation », *Biomass and Bioenergy*, vol. 95, p. 287-295, 2016.
- [11] A. V. Bridgwater, « Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass », *Chemical Engineering Journal*, vol. 91, p. 87-102, 2003.
- [12] M. V. Gil, D. Casal, C. Pevida, J. J. Pis, et F. Rubiera, « Thermal behaviour and kinetics of coal/biomass blends during co-combustion », *Bioresource Technology*, vol. 101, p. 5601-5608, 2010.
- [13] L. Jiang *et al.*, « Pyrolysis and combustion kinetics of sludge–camphor pellet thermal decomposition using thermogravimetric analysis », *Energy Conversion and Management*, vol. 106, p. 282-289, 2015.

- [14] S. Y. Yorulmaz et A. T. Atimtay, « Investigation of combustion kinetics of treated and untreated waste wood samples with thermogravimetric analysis », *Fuel Processing Technology*, vol. 90, p. 939-946, 2009.
- [15] H. H. Sait, A. Hussain, A. A. Salema, et F. N. Ani, « Pyrolysis and combustion kinetics of date palm biomass using thermogravimetric analysis », *Bioresource Technology*, vol. 118, p. 382-389, 2012.
- [16] M. Otero, X. Gómez, A. I. García, et A. Morán, « Effects of sewage sludge blending on the coal combustion: A thermogravimetric assessment », *Chemosphere*, vol. 69, p. 1740-1750, 2007.
- [17] C. Wang, F. Wang, Q. Yang, et R. Liang, « Thermogravimetric studies of the behavior of wheat straw with added coal during combustion », *Biomass and Bioenergy*, vol. 33, p. 50-56, 2009.
- [18] M. B. Folgueras, R. M. Díaz, J. Xiberta, et I. Prieto, « Thermogravimetric analysis of the co-combustion of coal and sewage sludge », *Fuel*, vol. 82, p. 2051-2055, 2003.
- [19] M. E. Sanchez, M. Otero, X. Gómez, et A. Morán, « Thermogravimetric kinetic analysis of the combustion of biowastes », *Renewable Energy*, vol. 34, p. 1622-1627, 2009.
- [20] Y. El may, M. Jeguirim, S. Dorge, G. Trouvé, et R. Said, « Study on the thermal behavior of different date palm residues: Characterization and devolatilization kinetics under inert and oxidative atmospheres », *Energy*, vol. 44, p. 702-709, 2012.
- [21] S. Munir, S. S. Daood, W. Nimmo, A. M. Cunliffe, et B. M. Gibbs, « Thermal analysis and devolatilization kinetics of cotton stalk, sugar cane bagasse and shea meal under nitrogen and air atmospheres », *Bioresource Technology*, vol. 100, p. 1413-1418, 2009.
- [22] A. Chouchene, M. Jeguirim, G. Trouvé, A. Favre-Reguillon, et G. Le Buzit, « Combined process for the treatment of olive oil mill wastewater: Absorption on sawdust and combustion of the impregnated sawdust », *Bioresource Technology*, vol. 101, p. 6962-6971, 2010.
- [23] A. Kumar, L. Wang, Y. A. Dzenis, D. D. Jones, et M. A. Hanna, « Thermogravimetric characterization of corn stover as gasification and pyrolysis feedstock », *Biomass and Bioenergy*, vol. 32, p. 460-467, 2008.
- [24] Z. Li, W. Zhao, B. Meng, C. Liu, Q. Zhu, et G. Zhao, « Kinetic study of corn straw pyrolysis: Comparison of two different three-pseudocomponent models », *Bioresource Technology*, vol. 99, p. 7616-7622, 2008.
- [25] C. Gai, Z. Liu, G. Han, N. Peng, et A. Fan, « Combustion behavior and kinetics of low-lipid microalgae via thermogravimetric analysis », *Bioresource Technology*, vol. 181, p. 148-154, 2015.
- [26] O. Senneca, « Kinetics of pyrolysis, combustion and gasification of three biomass fuels », *Fuel Processing Technology*, vol. 88, p. 87-97, 2007.
- [27] S. G. Sahu, P. Sarkar, N. Chakraborty, et A. K. Adak, « Thermogravimetric assessment of combustion characteristics of blends of a coal with different biomass chars », *Fuel Processing Technology*, vol. 91, n° 3, p. 369-378, 2010.

- [28] T. Kashiwagi et H. Nambu, « Global kinetic constants for thermal oxidative degradation of a cellulosic paper », *Combustion and Flame*, vol. 88, p. 345-368, 1992.
- [29] A. Álvarez, C. Pizarro, R. García, J. L. Bueno, et A. G. Lavín, « Determination of kinetic parameters for biomass combustion », *Bioresource Technology*, vol. 216, p. 36-43, 2016.
- [30] E. Kastanaki et D. Vamvuka, « A comparative reactivity and kinetic study on the combustion of coal–biomass char blends », *Fuel*, vol. 85, p. 1186-1193, 2006.
- [31] A. M. C. Janse, H. G. de Jonge, W. Prins, et W. P. M. van Swaaij, « Combustion Kinetics of Char Obtained by Flash Pyrolysis of Pine Wood », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 37, p. 3909-3918, 1998.



INSTITUT DE FRANCE
Académie des sciences

Comptes Rendus

Chimie

Nourelhouda Boukaous, Lokmane Abdelouahed, Mustapha Chikhi,
Chetna Mohabeer, Abdeslam Hassen Meniai and Bechara Taouk

**Investigations on Mediterranean biomass pyrolysis ability by
thermogravimetric analyses: thermal behaviour and sensitivity of
kinetic parameters**

Volume 23, issue 11-12 (2020), p. 623-634.

<<https://doi.org/10.5802/crchim.56>>

Part of the Thematic Issue: Sustainable Biomass Resources for Environmental,
Agronomic, Biomaterials and Energy Applications 1

Guest editors: Mejdi Jeguirim (Institut de Science des Matériaux de Mulhouse,
France), Salah Jellali (Sultan Qaboos University, Oman)
and Besma Khiari (Water Research and Technologies Centre, Tunisia)

© Académie des sciences, Paris and the authors, 2020.
Some rights reserved.

 This article is licensed under the
CREATIVE COMMONS ATTRIBUTION 4.0 INTERNATIONAL LICENSE.
<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



*Les Comptes Rendus. Chimie sont membres du
Centre Mersenne pour l'édition scientifique ouverte*
www.centre-mersenne.org



Sustainable Biomass Resources for Environmental, Agronomic, Biomaterials and Energy Applications 1 / *Ressources de biomasse durables pour des applications environnementales, agronomiques, de biomatériaux et énergétiques 1*

Investigations on Mediterranean biomass pyrolysis ability by thermogravimetric analyses: thermal behaviour and sensitivity of kinetic parameters

Étude de la pyrolyse de la biomasse méditerranéenne par analyse thermogravimétrique: comportement thermique et sensibilité des paramètres cinétique

Nourelhouda Boukaous^{a, b}, Lokmane Abdelouahed^a, Mustapha Chikhi^b,
Chetna Mohabeer^a, Abdeslam Hassen Meniai^{*, b} and Bechara Taouk^a

^a Normandie Univ, INSA Rouen Normandie, UNIROUEN, Laboratoire de Sécurité des Procédés Chimiques LSPC-EA 4704, 76000 Rouen, France

^b Faculté de Génie des Procédés, Université Salah Boubnider Constantine 3, Constantine, Algérie

E-mails: nourelhouda.boukaous@insa-rouen.fr (N. Boukaous),
lokmane.abdelouahed@insa-rouen.fr (L. Abdelouahed), chikhi_mustapha@yahoo.fr
(M. Chikhi), chikirsha.mohabeer@insa-rouen.fr (C. Mohabeer), meniai@yahoo.fr
(A. H. Hassen), bechara.taouk@insa-rouen.fr (B. Taouk)

Abstract. A comparison of the thermal behaviours of different Mediterranean biomasses, based on the evaluation of their pyrolysis characteristic temperatures, their reactivity and kinetic parameters is presented. Parameters such as the activation energy and the pre-exponential factor of the pyrolysis reactions are determined by different methods (Kissinger, Kissinger–Akahira–Sunose [KAS], Coats–Redfern, nonlinear least-squares minimization [NLSM] and model distributed activation energy model [DAEM]). Furthermore, a sensitivity analysis of the kinetic parameters based on different methods is conducted. The comparison of this work with the literature, showed that thermal characteristic parameters determined using the thermogravimetric analysis (TGA) are often neglected and not used in biomass pyrolysis at laboratory scale. The kinetic parameters seem to be highly sensitive to the used kinetic methods. For a given biomass, such as the Aleppo pine husk residue, for example, the activation energy can vary from 65.80 to 197.08 kJ·mol⁻¹ depending on the used method. For this biomass, the highest average activation energy (190 kJ·mol⁻¹) was estimated by the KAS and DAEM methods. The Kissinger method yields to an activation energy close to that of cellulose calculated by

* Corresponding author.

the NLSM method. For all biomasses, the activation energy remains between 150 and 200 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ except for the Coats–Redfern method, where this value is in the range of 50–100 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Therefore, it is important to have a means of recommending the most appropriate method for the determination of kinetic parameters.

Keywords. Biomass, Pyrolysis, Thermogravimetric analysis, Kinetic parameters, Bio-oil.

1. Introduction

The incessant increase for energy demand and the important widespread of environmental pollution in relation with the depletion of fossil fuels has stressed the need for a green transition to renewable energy resources [1]. Green energy sources are considered as the best alternative to fossil fuels use. Green energy can meet the world's energy demands and reduce greenhouse gas emissions and air pollution. As regards the utilization of alternative energy sources, the use of agricultural residues and organic wastes as biomass is a major challenge for the future and has attracted much attention. Biomass is an inexhaustible source and can exist over wide geographical regions in contrast to fossil fuels. Biomass has also a low impact on the environment due to its low sulphur and nitrogen contents [2,3]. By the year 2050, the the use of biofuel and green electricity from biomass is expected to be approximately 38% and 17%, respectively [4].

Various agricultural residues are essentially composed of holocellulose (cellulose and hemicellulose) and lignin. These residues have high heating values (HHV) [5–7]. The thermochemical conversion process is one of the best and favoured methods for the turning of biomass into biofuels due to their high energy values under acceptable thermal conditions [8,9]. Among these thermochemical conversion processes, pyrolysis has received special attention since it produces solid, liquid and gaseous products that could be recovered by different techniques [10]. The selection of a suitable recovery strategy depends strongly on the physical and chemical characteristics of the feedstock [10].

The climate conditions in the Mediterranean basin contribute to its diverse forests and natural and agricultural resources and consequently affect the variety of agricultural residues. Olive trees, palm trees and wheat fields are the major agricultural products in this region. *Cistus monspeliensis* and Aleppo pine trees are two of the most abundant natural species in the Mediterranean basin. The olive

trees are essentially cultivated in the Mediterranean region. They are present in all the regions bordering the Mediterranean area from Madeira and the Canaries to Arabia and Mesopotamia. Spain is the world's leading producer and exporter of olive oil and table olives. It also has the largest area of olive groves and the largest number of olive trees. Moreover, it is estimated that the number of date palm trees worldwide is about 105 million [11]. This number explains the global production of dates, which has undergone considerable expansion over the past decade, increasing from 6 million in 2004 to approximately 7.5 million tons in 2009 [12]. Egypt is the leading producer and Tunisia is the leading exporter of dates [13]. Regarding Aleppo pine trees, palaeogeography studies show that it is indeed North Mediterranean. It remains mainly native to semi-arid Mediterranean climate, and it is considered as a typical fruit in the French Mediterranean basin [14]. *C. monspeliensis* is mainly native to Spain and the Mediterranean Rim; it has the characteristics of easy regeneration and multiplying even after fires.

Several investigations have examined the characterization and the pyrolysis of various lignocellulosic materials such as palm kernel shells, corn cob, peanut shell, coffee husk [15], spent coffee grounds [16], *Posidonia oceanica* [17], kenaf stems [18] and grape marc [19]. Although the energy valorization values of olive [20,21], date waste [4,22,23], wheat straw [24,25] and Aleppo pine husks [26–28] are found in the literature, no information is available about the determination of reaction kinetics of *C. monspeliensis* using thermogravimetric analysis (TGA).

The biomass reactivity is often dependent on the content of holocellulose and lignin, the average size of the pellet and the presence of minerals [13].

It is well known that the distribution of the product of biomass pyrolysis varies according to operating conditions [29–33] and the nature of the biomass. Imam and Capered [34] examined the effect of temperature from 400 to 600 °C on the yield of pyrolytic

products of switchgrass and found that an increase in the pyrolysis temperature led to an increase in the bio-oil and gas yields and a decrease in the biochar yield. The optimization of this process therefore requires a better knowledge of the thermal and kinetic behaviour of biomass pyrolysis on the one hand and the characteristics of pyrolysis products on the other [22,35–37]. The chemical valorization of bio-oil as a source of acids and sugars has been applied in the chemical industry. Acetic acid can be used in various industrial applications for the production of drugs, dyes and textures, while levoglucosan finds application in the pharmaceutical field such as in the synthesis of antibiotics. Phenol has various useful applications as an important chemical compound. Phenolic resins and caprolactam, for example, are used in nylon and synthetic fibres, and in the production of adhesives [38].

Several methods of biomass valorization can be found in the literature. The present work aims to study the production of a second-generation biofuel that can replace a conventional fuel such as gasoline or diesel by the pyrolysis of different biomasses.

The main objective of this study is to present a detailed characterization of some important parameters of pyrolysis reaction such as temperature, kinetics and product composition, which are required for the design of processes for thermochemical valorization. The pyrolysis of five biomasses of different origin (*C. monspeliensis*, olive and date kernels, Aleppo pine husks and wheat straw) was carried out in a thermogravimetric analyser.

2. Materials and methods

2.1. Biomasses

Five different biomasses were used in this work:

- *C. monspeliensis* (CM): This wild shrub is often found in Mediterranean forests and especially in southern Europe and North Africa. This plant can be a potential source of energy in mountainous and remote areas.
- Olive and date kernels (OK and DK, respectively): Olives are a typical Mediterranean product. They grow especially in the south of Europe and the north of Africa.
- Aleppo pine husks (APH) or *Pinus halepensis*: This is a type of woody biomass available in

mountainous areas of Mediterranean countries.

- Wheat straw (WS): This is one of the most abundant agricultural residues in the Mediterranean region.

2.2. Sample preparation and characterization

After drying and crushing, the samples were sieved to an average size of 200 μm to avoid any constraints in heat and mass transfer according to the recommendations of Van de Velden *et al.* [39]. The characterization of the different biomass samples based on proximate and ultimate composition. For all of the samples, humidity was evaluated to 4%. The TGA was also used to conduct the proximate analysis following the process given by Garcia *et al.* [40]. This process involved carrying out pyrolysis and then a combustion of the sample (see Supporting Information for protocol details). The ultimate analysis was conducted using a CHNS analyser. A Parr bomb calorimeter (model 1356) was used for the determination of the calorific values of biomasses (HHV).

2.3. Experimental methods and modelling

The TGA is a useful tool for a wide variety of studies, including kinetic and thermal degradation of complex chemicals [41,42]. An SDT/Q6000-TA analyser was used for thermogravimetric experiments, which were carried out at different heating rates ranging from 2 to 40 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ under a nitrogen flowrate of 50 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ and at atmospheric pressure. This gas flowrate allows a similar residence time of vapour pyrolysis in the laboratory-scale reactor (approximately 10 min). The weight of the initial samples was in the range of 5 ± 0.5 mg. The samples were introduced into the analyser at ambient temperature and then heated to 600 $^{\circ}\text{C}$.

2.4. Thermal and kinetic study

The thermal pyrolysis of the biomass is usually expressed by the general equation

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(t)f(\alpha), \quad (1)$$

where k is the kinetic rate constant and f is the kinetic model function.

Table 1. Ultimate and proximate analysis and HHV of the studied biomasses

Sample	C (%)	H (%)	O (%) ⁽¹⁾	VM (%) ⁽²⁾	FC (%) ⁽³⁾	Ash (%)	HHV (MJ·kg ⁻¹) ⁽⁴⁾
CM	46.46	5.87	47.67	72.38	26.17	1.45	19.20
OK	45.56	5.8	48.64	75.42	23.79	0.79	20.86
APH	47.6	5.75	46.65	72.10	26.90	1.00	20.34
WS	47.35	5.74	46.91	70.44	28.83	0.74	19.10
DK	45.22	6.47	48.31	70.22	28.64	1.13	20.64

⁽¹⁾ Oxygen content was calculated by difference; ⁽²⁾ volatile matter fraction; ⁽³⁾ fixed carbon; ⁽⁴⁾ high heating value.

The conversion rate α is calculated based on the mass loss of the sample:

$$\alpha = 1 - \frac{m_T - m_f}{m_0 - m_f}, \quad (2)$$

where m_0 and m_f are the weights of the sample at the beginning and the end of the experiments, respectively, and m_T is the mass at temperature T .

The Arrhenius equation shows the dependence of the temperature and the rate constant as follows:

$$k(T) = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right), \quad (3)$$

where A is the pre-exponential factor, E_a represents the activation energy, and R denotes the ideal gas constant.

The kinetic model function mostly used [43] for biomass pyrolysis is

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n, \quad (4)$$

where n denotes the reaction kinetic order.

Combining Equations (1), (3) and (4), leads to

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) (1 - \alpha)^n. \quad (5)$$

It should be noted that the first order is usually considered for the pyrolysis of biomass [44,45]. The first order was considered in the present work, and several methods were used to determine the pre-exponential constants and the activation energies of the pyrolysis of five biomasses.

2.4.1. Kissinger method

The Kissinger relation [46] is widely used for solid and liquid decomposition under nonisothermal conditions. For biomass decomposition, the pyrolysis reaction is considered as a single reaction that produces bio-oil, gas and char. The Kissinger relation can be simplified as follows:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_m^2}\right) = -\frac{E_a}{RT_m} + \ln\left(\frac{AR}{E_a}\right), \quad (6)$$

where β represents the heating rate and T_{\max} denotes the maximum temperature of the $d\alpha/dt$ curve related to the maximum reaction rate.

2.4.2. Kissinger-Akahira-Sunose method (KAS)

Isoconversional methods are widely used for studying kinetic parameters [47] and are recognized as the most appropriate approach for calculating the activation energy of reactions. These methods assume that the mechanism of biomass pyrolysis involves infinitely independent and parallel reactions with different kinetic rate constants and activation energies [48]. The KAS method is the most widely used approach for studying biomass pyrolysis kinetics in the literature [49]. After rearrangement and integration of (5), the KAS process can be written as:

$$\ln\left[\frac{\beta}{T_\alpha^2}\right] = \ln\left[\frac{A_\alpha R}{E_\alpha g(\alpha)}\right] - \frac{E_\alpha}{RT_\alpha}, \quad (7)$$

where A_α and E_α are the pre-exponential factor and activation energy, respectively, for a given conversion rate, R is the gas constant and g is a complex integral function.

The plot of $\ln[\beta_i/T_{\alpha,i}^2]$ versus $1/T$ for a given value of the conversion rate (α) yields a straight line. The slope of this line is used for determining the activation energy. Due to the complexity of the function g

(relation (7)), the Kissinger relation is combined with the KAS method to determine the pre-exponential factor A_α .

2.4.3. Coats–Redfern method

This is a fitting method that is based on optimization of the order of the reaction, pre-exponential factor and activation energy. This method is well described in the literature [50,51]. However, in the present case, the first order was already assumed for biomass pyrolysis as discussed above. The Coats–Redfern relation [52] is:

$$\ln \left| \frac{\ln(1-\alpha)}{T^2} \right| = \ln \left[\frac{AR}{\beta E_a} \left(1 - \frac{2RT}{E_a} \right) \right] - \frac{E_a}{RT_a}. \quad (8)$$

The $\ln |\ln(1-\alpha)/T^2|$ plot of (8) versus the inverse of temperature gives a straight line whose slope is $-E_a/R$. Equation (8) is applied in the temperature range $[T_i, T_f]$ for different heating rates. In the literature, the term $2RT/E_a$ is usually neglected in relation (8) [53]. The parameters E_a and A are calculated as average values based on different heating rates.

2.4.4. Distributed activation energy model (DAEM)

DAEM is the most recent method. It is based on the same principle as the KAS method: the distribution of activation energies. In general, a Gaussian-type distribution function is considered. Miura [54] developed a derivative equation that is simple to use and gives the same results as the real DAEM. The relation used by Miura is the following:

$$\ln \left| \frac{\beta}{T^2} \right| = \ln \left(\frac{AR}{E_a} \right) + 0.6075 - \frac{E_a}{RT_a}. \quad (9)$$

As described for the KAS method, this method requires plotting a straight line and then calculating the kinetic parameters.

2.4.5. Fitting method based on nonlinear least-squares minimization (NLSM)

This method is based on the minimization of error between the differential thermogravimetry (DTG) curves from the experiment and the curves estimated and optimized from the kinetic parameters (E_a and A). This method has also been compared to a method based on genetic algorithms [55], which in turn is

based on the optimization of the following numerical system:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d\alpha_j}{dt} = A_j \cdot \exp\left(-\frac{E_{\alpha_j}}{RT}\right) (1-\alpha_j)^{n_j}, \quad j = 1, 2 \text{ and } 3 \\ \frac{d\alpha_{\text{tot}}}{dt} = \sum_{j=1}^3 x_j \frac{d\alpha_j}{dt}, \\ t = 0, \quad \alpha_{\text{tot}} = 0, \quad \alpha_j = 0, \\ \sum_{j=1}^3 x_j = 1. \end{array} \right. \quad (10)$$

Here, x_j represents the evolution of the mass fraction of three biopolymers.

The convergence criterion is defined as

$$S = \sum_{T=T_0}^{T_f} \left(\left(\frac{d\alpha_{\text{tot}}}{dt} \right)_{\text{exp}} - \left(\frac{d\alpha_{\text{tot}}}{dt} \right)_{\text{sim}} \right)^2. \quad (11)$$

3. Results and discussion

3.1. Characterization of biomass products

Despite the different origins of biomasses, their ultimate and proximate analyses and HHVs show close values (Table 1). The analysis of mineral content in each sample is carried out using inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy. According to these analyses, the major minerals in biomasses are K, Ca, Al, Na and Mg in different amounts (see Table S.1, Supporting Information).

3.2. Evaluation of thermal degradation and kinetic parameters

3.2.1. Evaluation of thermal degradation parameters

The kinetic derivative ($d\alpha/dt$) for the five samples, at a heating rate of $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ is shown in Figure 1. During pyrolysis, the weight loss associated with moisture evaporation occurs between room temperature and approximately $150 \text{ }^\circ\text{C}$ [56]. Above this temperature, the thermal degradation of the biomass samples shows three successive stages representing the decomposition of three biopolymers: hemicellulose, cellulose and lignin [57]. The temperature and the intensity of each of these steps (the shoulder or peak of the $d\alpha/dt$ curve) depend on the biomass and its biopolymer composition.

At a medium heating rate of $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, the devolatilization of CM, DK, APH, WS and OK starts at

approximately 210 °C, 174 °C, 200 °C, 171 °C and 215 °C (T_i or T_{onset}) and ends at 395 °C, 463 °C, 405 °C, 375 °C and 400 °C (T_f), respectively. These temperatures correspond to the initial temperature (T_i or T_{onset}) and the final temperature (T_f) of the pyrolysis reaction, respectively. The observed differences between these temperatures can be attributed to the biomasses composition in terms of hemicellulose and lignin fractions as well as their mineral contents [8,45].

The lowest initial temperature for biomass pyrolysis is 160 °C, which is exhibited for the WS pyrolysis at a heating rate of 2 °C·min⁻¹. The highest final temperature (T_f) is approximately 495 °C and observed for the DK pyrolysis at a heating rate of 40 °C·min⁻¹ (see Table S.2). It should be noted that T_i and T_f increase with the increase of the used heating rate. The major phenomenon that occurs at this temperature range is the pyrolysis of hemicellulose, cellulose and lignin [58]. It can be observed from the $d\alpha/dt$ curves in Figure 1 that in this range, the thermal degradation of biomasses consists of several overlapping steps. The first overlapping shoulder in the $d\alpha/dt$ curve represents the devolatilization of hemicellulose, whereas the second shoulder corresponds to cellulose devolatilization at T_{max} [55]. The last shoulder, which also overlaps, corresponds to the decomposition of lignin at high temperatures. The temperature at which the decomposition rate of biomass is maximum is denoted by T_{max} . At a heating rate of 10 °C·min⁻¹, it was determined to 359, 296, 344, 322 and 330 °C for the CM, DK, APH, WS and OK samples, respectively, (see Table 2). The maximum rates R_{max} (expressed in %·min⁻¹) of weight loss are as follows—DK: 1.58 > APH: 1.42 > OK: 1.26 > CM: 0.98 > WS: 0.73. The differences in the maximum rate and T_{max} are usually due to the reactivity of the biomass; the more volatile the matter, the more reactive the biomass. The evolution of the above-cited temperatures (T_i , T_f and T_{max}) and the maximum pyrolysis rates with heating rate for the different samples based on principal component analysis (PCA) is shown in Figure 2 [59].

As shown in Figure 2(a), a strong linear correlation can be observed between the maximum rate R_{max} and the heating rate β on the one hand and between T_{max} and T_i on the other. Figure 2(b) shows a global comparison of the different thermal parameters (T_i ,

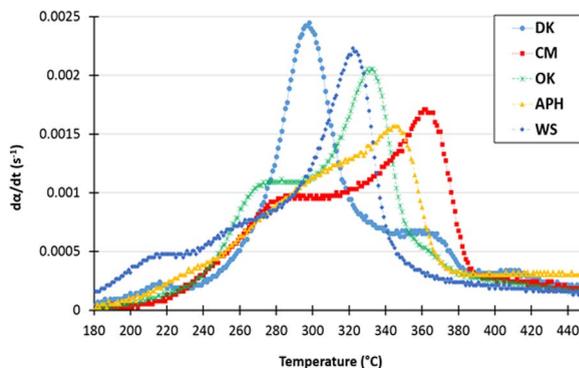


Figure 1. Kinetic rate curves of the studied biomasses ($\beta = 10$ °C·min⁻¹).

T_f and T_{max} and R_{max}) for the different biomasses. This figure provides information about the similarity of biomass behaviour with respect to the different parameters depicted in Figure 2(a). The index behind each biomass name in Figure 2(a) represents the value of the heating rate (°C·min⁻¹).

The parallel profiles show that globally the heating rate has the same influence on the behaviour of all biomasses. By combining Figures 2(a) and (b), a different behaviour can be observed between CM and DK. This can be confirmed by a comparative analysis of the different characteristics listed in Table S.2 and more particularly in relation to T_{max} and T_i . On the other hand, the profiles of the APH and OK biomasses almost overlies each other and their behaviours are almost similar. Finally, the WS biomass exhibits an average behaviour between the different biomasses. This difference in behaviour can significantly influence the design of the pyrolysis process.

3.2.2. Evaluation of kinetic parameters

The Kissinger, KAS and Coats–Redfern methods are used in this work in order to determine the kinetic parameters. The linear correlation coefficients are high for all the methods used. In fact, in the Kissinger method, the coefficient of correlation varies between 0.995 and 0.999, confirming the existence of a strong linearization of the experimental points as shown in Figure 3.

Figure 4 shows a plot of the CM sample according to the Coats–Redfern method at different heating rates. The correlation coefficient for the Coats–Redfern method also remains high; it varies between

Table 2. Temperatures and maximum pyrolysis conversion rates of the studied biomasses at a heating rate of $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

Biomass materials	T_i ($^{\circ}\text{C}$)	T_{max} ($^{\circ}\text{C}$)	T_f ($^{\circ}\text{C}$)	R_{max} ($\%\cdot\text{min}^{-1}$)
CM	210	359	395	0.98
DK	174	296	463	1.58
APH	200	344	395	1.42
WS	171	322	375	0.73
OK	215	330	400	1.26

R_{max} is the maximum rate of pyrolysis.

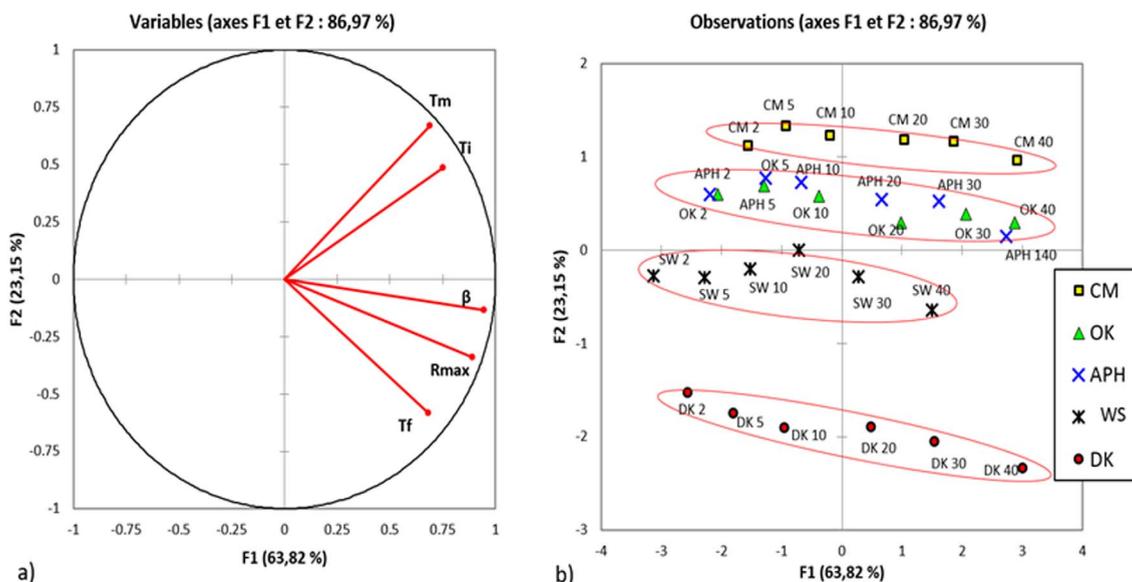


Figure 2. Behaviours of different characteristic temperatures and the maximum conversion rates of the studied biomasses according to PCA.

0.926 and 0.990.

For the KAS method, the coefficient of correlation varies between 0.955 and 0.986 for conversion rates between 0.05 and 0.8. Above this conversion rate, linearization cannot be ensured in the KAS method, and the correlation coefficient drops to values between 0.4 and 0.8. Figure 5(a) shows a plot of the CM sample according to the KAS relation.

The plot of the different biomass samples according to the Coats–Redfern and KAS methods for different heating rates are given in Supporting Information (Figures S.1 and S.2 and Table S.4).

As reported in previous works, the Flynn–Wall–Ozawa (FWO) approach, which is another isoconver-

sional method, can yield almost the same results as the KAS method. Table 4 summarizes all kinetic parameters for the different biomasses using the four methods mentioned above.

For the DAEM method, the biomasses have a close distribution. Furthermore, the curve trend of this distribution is very similar to that of the one estimated by the KAS method (Figure 6). However, the values of the corresponding activation energies were different. Moreover, at a high conversion rate, this method generates aberrant activation energy values similarly to those calculated by the KAS method.

For the NLSM method, the determination of the kinetics of the pyrolysis reaction is based on the eval-

Table 3. Cellulose, hemicellulose and lignin kinetic parameters for the studied biomasses according to the NLSM method

		Cellulose	Hemicellulose	Lignin
OK	$\ln(A)$ (s^{-1})	15.15	10.46	1.84
	E_a (kJ/mol)	195.98	132.96	60.34
CM	$\ln(A)$ (s^{-1})	11.25	10.14	2.16
	E_a (kJ/mol)	165.20	135.69	65.65
APH	$\ln(A)$ (s^{-1})	10.99	8.79	2.31
	E_a (kJ/mol)	154.50	118.60	68.15
WS	$\ln(A)$ (s^{-1})	10.99	7.73	1.90
	E_a (kJ/mol)	148.10	101.48	60.86
DK	$\ln(A)$ (s^{-1})	11.02	15.89	1.06
	E_a (kJ/mol)	154.85	193.85	53.87

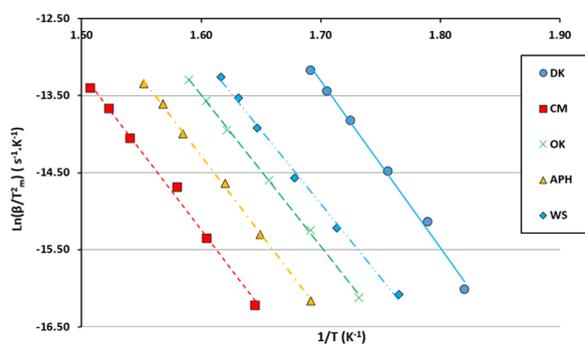


Figure 3. Kinetic plots of the studied biomasses by the Kissinger method.

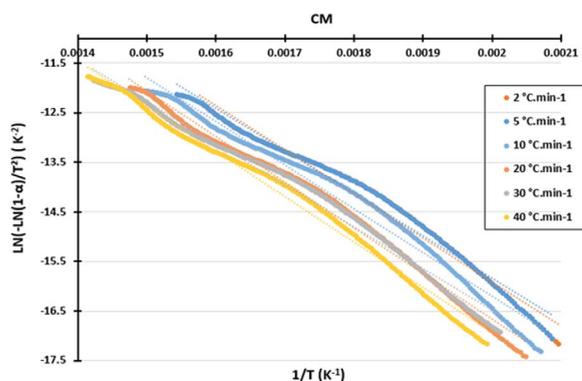
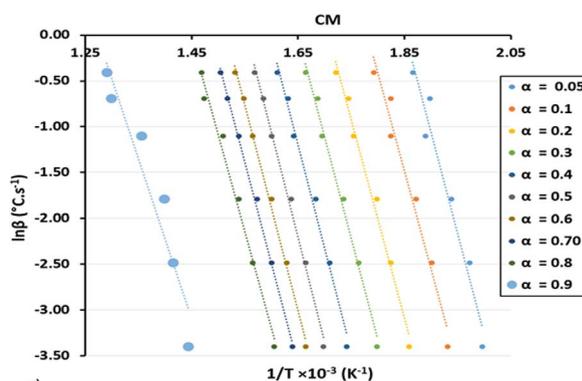
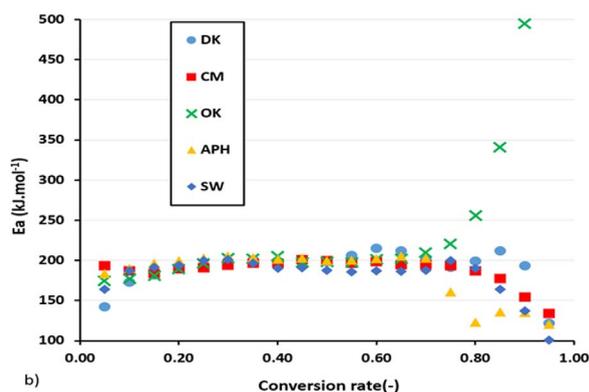


Figure 4. Kinetic plots of the studied biomasses by the Coats-Redfern method.



a)



b)

Figure 5. (a) Kinetic plots and (b) activation energy evolution versus the conversion rates of the studied biomasses according to the KAS method.

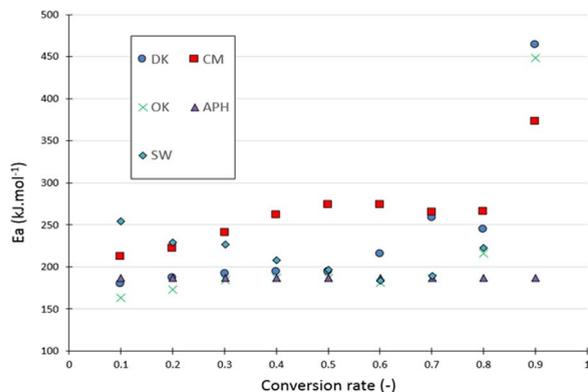


Figure 6. Activation energy evolution versus the conversion rates of the studied biomasses according to the DAEM method.

uation and optimization of the kinetic parameters of the three biopolymers that constitute the biomass: cellulose, hemicellulose and lignin. From the kinetics of these three polymers, the overall biomass DTG curve can be reconstructed, which represents the pyrolysis reaction rate. The kinetic parameters are calculated from the DTG curves of the different heating rates and are presented in Table 3. Figure 7 shows experimental and modelled DTG curves superposed for a heating rate of 2 °C/min. As shown in this figure, the algorithm is able to reconstruct the DGT curve but only with a certain gap especially at the level of transition from one biopolymer to another (particularly for the biomasses CM and DK).

3.2.3. Discussion

Generally, the optimum temperature used for biomass pyrolysis is in the range 450–550 °C for increasing the bio-oil yield. As it can be seen from Table 2, this temperature range is higher than the characteristic temperatures estimated through TGA measurements (T_i , T_f and T_{max}). Theoretically, the T_{max} obtained by TGA is useful and essential for the design of pyrolysers. In fact, at this temperature (between 296 and 359 °C according to this work), the kinetic rate of pyrolysis is the highest. This allows better optimization of both the residence time of the biomasses' particles in the reactor and its energy consumption. Nevertheless, this parameter is often neglected in the biomass pyrolysis for the reasons mentioned above (bio-oil yield). In the literature, thermal characteristics are often used to compare

the reactivity of different biomasses or their chars. Some authors have even defined new parameters based on these temperatures to compare the reactivity of biomasses [8]. Besides this advantage, T_i and T_f are usually used to limit the temperature interval for kinetic studies.

As shown in Table 4, the kinetic methods, especially the Coats–Redfern method, generate some differences in the values of the activation energy and the pre-exponential factor. According to the literature, the Kissinger method is the oldest and the most widely used approach for kinetic determination by TGA. It was initially developed for monomolecular substances. However, as the biomass is composed of three complex biopolymers (cellulose, hemicellulose and lignin), the use of the Kissinger relation might lead to errors.

The KAS and DAEM methods are very useful methods for kinetic determination using TGA curves, but they have some limitations particularly at high temperatures, where the accuracy of the weight notably decreases due to the low mass present in the thermobalance. Above a conversion rate of 0.75, the activation energy is either very high or very low, and it has no physical significance (Table S.3). The average activation energy is therefore calculated based on conversion rates between 0.05 and 0.75. Despite the differences in the origins of the biomass samples and their varying values of T_i , T_{max} and T_f , the KAS, Kissinger and DAEM methods provide close activation energies for the different samples.

The Coats–Redfern method provides activation energies in the range of 54.81–76.77 kJ.mol⁻¹. They are much lower than those ones given in the literature (Table 4).

Contrary to the NLSM method, it is difficult to compare the kinetic parameters of the different biopolymers directly with the estimated values obtained when using the other four methods mentioned above. The advantage of this method is reproduction accuracy of the DTG curves and hence of the conversion rates as a function of temperature.

Figure 8 shows the evolution of activation energies calculated by different methods for the APH biomass. The KAS and DAEM methods exhibit an activation energy distribution almost overlying each other. The average activation energy estimated by these two methods is the highest (approximately 190 kJ.mol⁻¹). The Kissinger method produces an activation energy

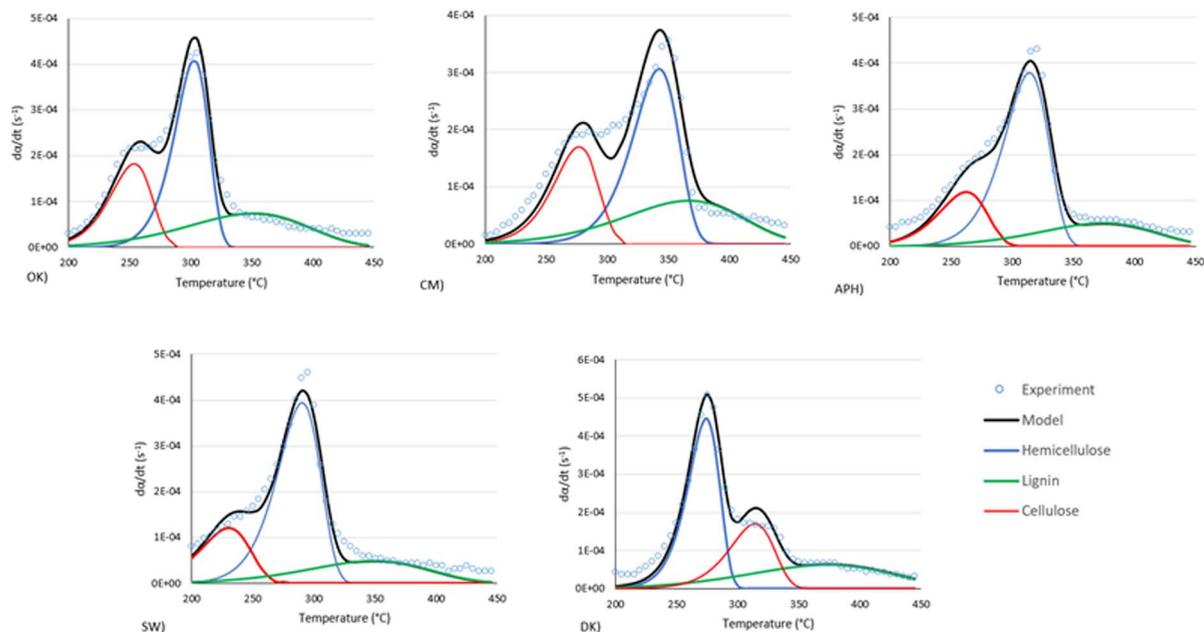


Figure 7. Experimental and modelling DTG curves of the studied biomasses according to the NLSM method at heating rate of $2\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

Table 4. Comparison of the assessed kinetic parameters of the studied biomasses with the literature (E_a in $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ and A in s^{-1})

Biomass	This work								Literature			Ref.
	Kissinger		KAS ($\alpha = 0.05\text{--}0.75$)		Coats–Redfern		DAEM		Kinetic parameters		Method	
	E_a	A	E_a	A	E_a	A	E_a	A	E_a	A		
CM	169.62	7.37×10^8	194.16	1.02×10^{21}	73.39	1.27×10^4	252.04	9.00×20	No data available (N.A.) for this biomass			
OK	163.19	1.18×10^9	193.56	7.09×10^{20}	74.08	1.43×10^4	184.85	2.68×10^{15}	135.48	2.59×10^{14}	FWO	[20]
									130.03	1.18×10^{10}	KAS	
APH	168.74	1.61×10^9	197.08	6.67×20	65.80	3.23×10^2	186.63	2.59×10^{16}	253	N.A.	DAEM	[60]
WS	159.10	8.64×10^8	197.27	1.03×10^{21}	54.81	4.57×10^3	213.89	7.71×10^{23}	130–175	N.A.	FWO	[24]
									$(\alpha = 0.15\text{--}0.85)$			
DK	180.41	3.79×10^{11}	190.17	3.48×10^{21}	76.77	1.27×10^4	208.32	4.66×10^{19}	20.24	1.64×10^3	Coats–Redfern	[22]
									192.12	1.12×10^{14}	Kissinger	[4]

close to that of cellulose by the NLSM method. This may be reasonable because the Kissinger method is dependent on the T_{max} of the DTG curve.

In general, this temperature corresponds to cellulose because it is the major component and the most reactive biopolymer of the biomass. Moreover, this figure shows that at a global scale, the activation energy

remains essentially between 150 and 200 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ except for the Coats–Redfern method, where a value of 70 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ is obtained. This value is close to that of lignin determined by the NLSM method. Furthermore, hemicellulose generates an average activation energy of 118 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

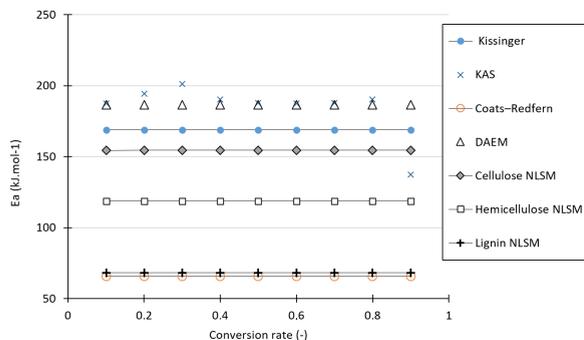


Figure 8. Activation energy distribution versus the conversion rate of the studied biomasses according to the methods used in this work.

4. Conclusion

Thermal and kinetic studies are carried out for five different biomasses of Mediterranean origin. Results highlight the crucial problem of choosing the most appropriate method for the determination of the corresponding kinetic parameters. In addition, different temperatures from the TGA curves are usually neglected in the case of biomass pyrolysis at laboratory scale. Despite the different origins of biomasses, the initial and final ranges of pyrolysis temperatures are globally 171–215 °C and 375–463 °C, respectively.

Except for the Coats–Redfern method, the estimated values of the activation energy and the pre-exponential factor are relatively close. It would be better to validate all these methods by means of a pilot-scale reactor. The idea is to design a device that applies the same conditions in the TGA devices (controlled heating rate, controlled residence time of solid and vapours, etc.). In addition to the kinetic analysis, extensive heat and mass transfer studies are also required to better understand the biomass pyrolysis reaction particularly when using biomass pellets. In further work, a comparison study between the results from a TGA and a laboratory-scale reactor will be attempted in order to better understand the kinetics of solid pyrolysis and the possible complementarity between the two devices.

Greek symbols

- α conversion rate (–)
 β heating rate (°C·min⁻¹)

Supplementary data

Supporting information for this article is available on the journal's website under <https://doi.org/10.5802/crchim.56> or from the author.

Nomenclature

A	pre-exponential factor (s ⁻¹)
APH	Aleppo pine husk biomass
A_α	pre-exponential factor at a given conversion rate (s ⁻¹)
CM	Ciste of Montpellier biomass
DAEM	distributed activation energy model
DK	date kernel biomass
DTG	differential thermogravimetry
E_a	activation energy (kJ·mol ⁻¹)
E_α	activation energy at a given conversion (kJ·mol ⁻¹)
f	kinetic model function
FID	flame ionization detector
FWO	Flynn–Wall–Ozawa
g	complex integral function
HHV	high heating value (MJ·kg ⁻¹)
k	rate constant (s ⁻¹)
KAS	Kissinger–Akahira–Sunose model
m_0	initial mass (kg)
m_f	final mass (kg)
m_T	mass at temperature T (kg)
n	reaction order (–)
NLSM	nonlinear least-squares minimization
OK	olive kernel biomass
R	gas constant (8.314 J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹)
R_{\max}	maximum reactivity (%·min ⁻¹)
T	temperature (°C)
T_f	final temperature (°C)
TGA	thermogravimetry analysis
T_i	initial temperature (°C)
T_{\max}	maximum temperature (°C)
T_α	temperature at a given conversion
WS	wheat straw biomass

References

- [1] C. Quan, N. Gao, Q. Song, *J. Anal. Appl. Pyrol.*, 2016, **121**, 84–92.

- [2] A. V. Bridgwater, G. Grassi, *Biomass Pyrolysis Liquids Upgrading and Utilization*, Springer Science & Business Media, Switzerland GA, 2012.
- [3] R. F. Probststein, R. E. Hicks, *Synthetic Fuels*, Courier Corporation, Mineola, New York, USA, 2006.
- [4] S. S. Idris, N. A. Rahman, K. Ismail, A. B. Alias, Z. A. Rashid, M. J. Aris, *Bioresour. Technol.*, 2010, **101**, 4584-4592.
- [5] I. Boumanchar, K. Charafeddine, Y. Chhiti, F. E. M. Alaoui, A. Sahibed-dine, F. Bentiss, C. Jama, M. Bensitel, *Biomass Convers. Biorefin.*, 2019, 1-11.
- [6] J. K. Odusote, A. A. Adeleke, O. A. Lasode, M. Malathi, D. Paswan, *Biomass Convers. Biorefin.*, 2019, 1-9.
- [7] N. Worasuwannarak, T. Sonobe, W. Tanthapanichakoon, *J. Anal. Appl. Pyrol.*, 2007, **78**, 265-271.
- [8] S. Munir, S. Daood, W. Nimmo, A. Cunliffe, B. Gibbs, *Bioresour. Technol.*, 2009, **100**, 1413-1418.
- [9] X. Zhang, M. Xu, R. Sun, L. Sun, *J. Eng. Gas Turb. Power*, 2006, **128**, 493-496.
- [10] I. Ghouma, M. Jeguirim, C. Guizani, A. Ouederni, L. Limousy, *Waste Biomass Valor.*, 2017, **8**, 1689-1697.
- [11] B. Agoudjil, A. Benhabane, A. Boudenne, L. Ibos, M. Fois, *Energy Build.*, 2011, **43**, 491-497.
- [12] Y. El may, M. Jeguirim, S. Dorge, G. Trouvé, R. Said, *Energy*, 2012, **44**, 702-709.
- [13] A. Rhouma, *Le palmier dattier en Tunisie, le patrimoine génétique, vol. II*, Rome, Italie, IPGRI, 2005.
- [14] V. Mure, "Qui est vraiment ce pin d'Alep qui barbouille nos paysages méditerranéens", <https://www.botanique-jardins-paysages.com/ce-pin-dalep-qui-barbouille-nos-paysages-mediterraneens/>, 2020.
- [15] M. Jeguirim, J. Bikai, Y. Elmay, L. Limousy, E. Njeugna, *Energy Sustain. Dev.*, 2014, **23**, 188-193.
- [16] M. Jeguirim, L. Limousy, P. Dutournie, *Chem. Eng. Res. Des.*, 2014, **92**, 1876-1882.
- [17] M. Jeguirim, Y. Elmay, L. Limousy, M. Lajili, R. Said, *Environ. Prog. Sustain. Energy*, 2014, **33**, 1452-1458.
- [18] B. Khiari, I. Ghouma, A. I. Ferjani, A. A. Azzaz, S. Jellali, L. Limousy, M. Jeguirim, *Fuel*, 2020, **262**, article no. 116654.
- [19] B. Khiari, M. Jeguirim, *Energies*, 2018., **11**, article no. 730.
- [20] K. A. B. Alrawashdeh, K. Slopiecka, A. A. Alshorman, P. Bartocci, F. Fantozzi, *JEPE*, 2017, **11**, 497-510.
- [21] M. Jeguirim, A. Chouchène, A. F. Réguillon, G. Trouvé, G. Le Buzit, *Resour. Conserv. Recycl.*, 2012, **59**, 4-8.
- [22] H. H. Sait, A. Hussain, A. A. Salema, F. N. Ani, *Bioresour. Technol.*, 2012, **118**, 382-389.
- [23] Y. Elmay, G. Trouvé, M. Jeguirim, R. Said, *Fuel Process. Technol.*, 2013, **112**, 12-18.
- [24] J. Cai, L. Bi, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2009, **98**, 325-330.
- [25] S. C. Peterson, M. A. Jackson, *Ind. Crops Prod.*, 2014, **53**, 228-235.
- [26] M. Statheropoulos, S. Lioudakis, N. Tzamtzis, A. Pappa, S. Kyriakou, *J. Anal. Appl. Pyrol.*, 1997, **43**, 115-123.
- [27] A. P. Dimitrakopoulos, *J. Anal. Appl. Pyrol.*, 2001, **60**, 123-130.
- [28] S. Lioudakis, D. Bakirtzis, A. P. Dimitrakopoulos, *Thermochim. Acta*, 2003, **399**, 31-42.
- [29] A. Galadima, O. Muraza, *Energy Convers. Manage.*, 2015, **105**, 338-354.
- [30] T. Kan, V. Strezov, T. J. Evans, *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 2016, **57**, 1126-1140.
- [31] S. W. Kim, *J. Anal. Appl. Pyrol.*, 2016, **117**, 220-227.
- [32] M. Morin, S. Pécate, M. Hémati, Y. Kara, *J. Anal. Appl. Pyrol.*, 2016, **122**, 511-523.
- [33] A. M. Zmiewski, N. L. Hammer, R. A. Garrido, T. G. Misera, C. G. Coe, J. A. Satrio, *Energy & Fuels*, 2015, **29**, 5857-5864.
- [34] T. Imam, S. Capareda, *J. Anal. Appl. Pyrol.*, 2012, **93**, 170-177.
- [35] S. Daneshvar, F. Salak, K. Otsuka, *Int. J. Chem. Eng. Appl.*, 2012, **3**, no. 4, 256-263.
- [36] M. Jeguirim, S. Dorge, G. Trouvé, R. Said, *Energy*, 2012, **44**, 702-709.
- [37] K. Lazdovica, V. Kampars, L. Liepina, M. Vilka, *J. Anal. Appl. Pyrol.*, 2017, **124**, 1-15.
- [38] E. Lazzari, T. Schena, C. T. Primaz, G. P. da Silva Maciel, M. E. Machado, C. A. L. Cardoso, R. A. Jacques, E. B. Caramão, *Ind. Crops Prod.*, 2016, **83**, 529-536.
- [39] M. Van de Velden, J. Baeyens, A. Brems, B. Janssens, R. Dewil, *Renew. Energy*, 2010, **35**, 232-242.
- [40] R. García, C. Pizarro, A. G. Lavín, J. L. Bueno, *Bioresour. Technol.*, 2013, **139**, 1-4.
- [41] S. Dorge, M. Jeguirim, G. Trouvé, *Waste Biomass Valorizat.*, 2011, **2**, 149-155.
- [42] J. J. M. Orfão, F. J. A. Antunes, J. L. Figueiredo, *Fuel*, 1999, **78**, 349-358.
- [43] M. V. Gil, D. Casal, C. Pevida, J. J. Pis, F. Rubiera, *Bioresour. Technol.*, 2010, **101**, 5601-5608.
- [44] A. Anca-Couce, A. Berger, N. Zobel, *Fuel*, 2014, **123**, 230-240.
- [45] M. G. Grønli, G. Várhegyi, C. Di Blasi, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2002, **41**, 4201-4208.
- [46] H. E. Kissinger, *Anal. Chem.*, 1957, **29**, 1702-1706.
- [47] N. E. Gordina, V. Y. Prokof'ev, N. N. Smirnov, A. P. Khramtsova, *J. Phys. Chem. Solids*, 2017, **110**, 297-306.
- [48] K. Mansaray, A. Ghaly, *Energy Sources*, 1999, **21**, 773-784.
- [49] A. Chandrasekaran, S. Ramachandran, S. Subbiah, *Bioresour. Technol.*, 2017, **233**, 413-422.
- [50] A. Álvarez, C. Pizarro, R. García, J. L. Bueno, A. G. Lavín, *Biore-sour. Technol.*, 2016, **216**, 36-43.
- [51] S. Y. Yorulmaz, A. Atımtay, "Investigation of combustion kinetics of five waste wood samples with thermogravimetric analysis", in *Survival and Sustainability: Environmental Concerns in the 21st Century* (H. Gökçekus, U. Türker, J. W. LaMoreaux, eds.), Springer, Berlin, Heidelberg, 2011, 511-520.
- [52] A. W. Coats, J. P. Redfern, *Nature*, 1964, **201**, 68-69.
- [53] M. A. Islam, M. Auta, G. Kabir, B. H. Hameed, *Bioresour. Technol.*, 2016, **200**, 335-341.
- [54] K. Miura, T. Maki, *Energy Fuels*, 1998, **12**, 864-869.
- [55] L. Abdelouahed, S. Leveneur, L. Vernieres-Hassimi, L. Balland, B. Taouk, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2017, **129**, 1201-1213.
- [56] S.-S. Kim, J. Kim, Y.-H. Park, Y.-K. Park, *Bioresour. Technol.*, 2010, **101**, 9797-9802.
- [57] L. Wilson, W. Yang, W. Blasiak, G. R. John, C. F. Mhilu, *Energy Convers. Manage.*, 2011, **52**, 191-198.
- [58] H. Yang, R. Yan, H. Chen, D. H. Lee, C. Zheng, *Fuel*, 2007, **86**, 1781-1788.
- [59] N. Boukaous, L. Abdelouahed, M. Chikhi, A.-H. Meniai, C. Mohabeer, T. Bechara, *Energies*, 2018, **11**, article no. 2146.
- [60] M. Navarro, R. Murillo, A. Mastral, N. Puy, J. Bartroli, *AIChE J.*, 2009, **55**, 2700-2715.

Article

Combustion of Flax Shives, Beech Wood, Pure Woody Pseudo-Components and Their Chars: A Thermal and Kinetic Study

Nourelhouda Boukaous^{1,2}, Lokmane Abdelouahed^{1,*}, Mustapha Chikhi²,
Abdeslam-Hassen Meniai², Chetna Mohabeer¹ and Taouk Bechara¹ 

¹ Laboratoire de Sécurité des Procédés Chimiques LSPC-4704, INSA Rouen, UNIROUEN, Normandie Univ., 76000 Rouen, France; boukaous.nourelhouda@insa-rouen.fr (N.B.); chikirsha.mohabeer@insa-rouen.fr (C.M.); bechara.taouk@insa-rouen.fr (T.B.)

² Faculté de Génie des Procédés Université de Constantine 3, 25000 Constantine, Algeria; chikhi_mustapha@yahoo.fr (M.C.); meniai@yahoo.fr (A.-H.M.)

* Correspondence: lokmane.abdelouahed@insa-rouen.fr; Tel.: +33-232-956-655

Received: 30 June 2018; Accepted: 15 August 2018; Published: 17 August 2018



Abstract: Thermogravimetric analysis was employed to investigate the combustion characteristics of flax shives, beech wood, hemicellulose, cellulose, lignin, and their chars. The chars were prepared from raw materials in a fixed-bed reactor at 850 °C. In this study, the thermal behavior based on characteristic temperatures (ignition, maximum, and final temperatures), burnout time and maximum rate was investigated. The kinetic parameters for the combustion of different materials were determined based on the Coats-Redfern approach. The results of our study revealed that the combustion of pure pseudo-components behaved differently from that of biomass. Indeed, principal component analysis showed that the thermal behavior of both biomasses was generally similar to that of pure hemicellulose. However, pure cellulose and lignin showed different behaviors compared to flax shives, beech wood, and hemicellulose. Hemicellulose and cellulose chars had almost the same behaviors, while being different from biomass and lignin chars. Despite the difference between flax shives and beech wood, they showed almost the same thermal characteristics and apparent activation energies. Also, the combustion of the hemicellulose and cellulose chars showed that they have almost the same structure. Their overall thermal and kinetic behavior remained between that of biomass and lignin.

Keywords: biomass; combustion; thermogravimetric analysis; kinetic parameters; thermal characteristics

1. Introduction

Biomass is one of the most environment-friendly renewable sources of energy being used for human needs. Usually, its conversion is considered to be a carbon-free process, because the resulting CO₂ was previously captured by plants. Based on life-cycle assessment comparisons, net carbon emissions from biomass per unit of electricity are below 10% of those from the emissions from fossil fuels [1]. Furthermore, the use of biomass and char as alternative energy carriers in the industry is growing as a result of the depletion of fossil energy. Biomass can be converted into heat and electrical power through several methods, where the easiest one is the direct combustion via a steam turbine dedicated to power production. At present, biomass is already used in several processes for heat and power production [2]. Different criteria have been used in the literature to compare the performance of biomass combustion power generation. Among these criteria, the more important are: The capacity of power production [3], the technology used [4], and the composition of biomass [2].

Also, other classifications can be addressed when comparing pollution generated by the combustion of biomass. Indeed, this last one is becoming more important due to global warming [5].

The contribution of biomass sources in global electricity generation from renewable energy in 2014 was about 7.24% [1]. This contribution can be made directly by the combustion of biomass or one of its derivatives. There are three main pseudo-components that constitute biomass, namely hemicellulose, cellulose, and lignin. Hemicellulose constitutes 16 to 23 wt%, cellulose between 42 and 49 wt%, while lignin represents 21 to 39 wt% of the biomass [6]. These last three can be thermochemically valorized in several ways. Indeed, the pyrolysis of pseudo-components has already been studied in the literature [7], and the interaction between these three polymers during pyrolysis has also been investigated [8]. Moreover, the gasification of these pseudo-components has been examined at different temperatures [9] and using supercritical water conditions [10]. The effect of cellulose and lignin content on the combustion has also been highlighted in the literature [11].

Lignin, which is generally considered as a chemically non-recoverable residue, is usually burned to generate the power and heat required for biomass treatment operations in simultaneous saccharification and co-fermentation processes [12]. According to life-cycle assessments conducted by Daylan and Ciliz [13], the heat generated by the combustion of the residual lignin satisfied and ensured the necessary heat and power needed during the process of ethanol production from lignocellulosic biomass. On the other hand, in the gasification process of biomass, it is the char produced by the process which is burned to provide the heat needed by the pyrolysis and the gasification processes [14]. In the fast internally circulating fluidized bed used for biomass gasification, the residual char from the pyrolysis and gasification processes is burnt in a separate reactor to ensure a major part of the heat required for the pyrolysis and the gasification reactions [15].

Now, the design and the scale-up of combustors require several details concerning the reactivity of the solid fuel to be used [16]. Guizani et al. [17] showed that the pyrolysis temperature of biomass, during the production of char, affected the structure and the reactivity of produced char in a considerable manner. Also, the behavior of biomass cannot be condensed to that of one single pseudo-component because of the chemical and physical alterations caused by the use of acids and bases during the separation of the different pseudo-components [18]. Indeed, the knowledge of the reaction kinetics of the solid fuel is essential to correctly design the reactor for the combustion reaction. Also, the more the solid fuel is burnt at a low temperature and a high conversion rate, the shorter the burnout time is; in other words, the reactivity of the substance is higher [19]. Hence, the most reactive substance is the one which shows the highest rate of consumption at the lowest temperature on one hand, and the lowest activation energy on the other. In literature, several authors evaluated the reactivity of substances from thermogravimetric (TG) curves based on; (i) the ignition temperature [20]; (ii) the maximum rate of mass loss [21]; (iii) the activation energy [22]; or (iv) a combination of different parameters from the TG curves [19]. Indeed, El may et al. [19] estimated the reactivity of different substances as the ratio of the maximum rate of mass loss to maximum temperature. In their case, they did not distinguish between the different stages of the reaction. Haykırı-Açma et al. [23] reported that the most important characteristic temperatures of the combustion reaction were the ignition temperature and the maximum temperature, which corresponded to the maximum consumption rate. Other researchers have compared the TG combustion profiles of different chars obtained from biomass pyrolysis and coal [22] and found that biomass chars, based essentially on the maximum temperature, were more reactive than coal and lignite. According to the latter paper, it seemed that the activation energy had less influence on the reactivity compared to the maximum temperature. In this context, a deeper analysis appears to be necessary to better understand the relationship between the different parameters cited above.

Solid fuel combustion has widely been studied in the literature. However, to the best of our knowledge, the combustion characteristics of cellulose, hemicellulose, lignin, and their chars have not been deeply examined. In addition, the synergistic effect of the pseudo-components during the combustion reaction has not been previously discussed. Consequently, the effect of the heating rates

and the sample structure may affect not only the rate of combustion, but also important characteristics such as ignition and final temperatures.

The aim of this work is to determine various parameters associated with the combustion reaction (kinetic parameters, burnout time, ignition temperature, final temperature, and maximum rate of consumption) using thermogravimetric analysis (TGA). The raw materials considered in this study are beech wood, flax shives, cellulose, hemicellulose, lignin, and their respective chars. Also, in this paper, the relationship between the different determined parameters of the combustion reaction of biomasses and the pure pseudo-components has been discussed in order to better compare the reactivity of the substances with each other. The availability of such data for kinetic and thermal parameters allows an appropriate design of biomass and char combustor.

2. Materials and Methods

2.1. Raw Materials

“ETS Lignex” and “La Coopérative Terre de Lin” companies provided respectively the beech wood and the flax shives used for this study. Beechwood has been chosen in order to compare our results with the literature, while flax shives have been chosen due to their availability in Europe which represents about 85% of the world’s production of scutched flax fibers [24]. The pseudo-components employed were used in their pure form: Microcrystalline cellulose was provided from Merck (Kenilworth, NJ, USA, Ref. 1.02330.0500-500G), hemicellulose was provided from Tokyo Chemical Company Co. Ltd. (Tokyo, Japan, Ref: X0078-100G) and lignin was provided from Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, USA, Ref: 471003-100G). All samples were sieved with a diameter of less than 40 micrometers (μm) in order to limit the effects of heat and mass transfer as recommended in [25].

2.2. Char

A fixed-bed reactor was used to prepare the char of the five raw materials by pyrolysis. The pyrolysis was ensured at 850 °C during 2 h under a pure nitrogen flow of 500 mL·min⁻¹. Afterward, the samples were cooled down under nitrogen to room temperature. The device was already described in a previous work [26]. Experiments were carried out at atmospheric pressure. The proximate and ultimate analyses of the raw material before and after pyrolysis are given in Tables 1 and 2, respectively. The ultimate composition of different raw materials was performed using the CHN elemental analyzer, while the proximate composition was determined based on TG analysis [27]. Low heating value (LHV) of different raw materials were calculated according to Channiwala’s correlation [28].

Table 1. Ultimate and proximate characterization of raw materials.

Component	C (%)	H (%)	O (%)	N (%)	VM * (%)	FC ** (%)	Ash (%)	LHV (MJ·kg ⁻¹)
Flax shives	45.7	5.77	48.12	0.41	75.47	21.77	2.76	17.71
Beech wood	47.38	6.11	46.51	0	80.15	18.92	0.92	18.91
Cellulose	41.74	6.08	52.18	0	96.26	3.74	0	16.34
Hemicellulose	41.47	6.48	52.05	0	80.18	19.57	0.25	16.72
Lignin	57.04	4.76	38.21	0	68.42	24.86	6.72	21.42

* Volatile matter, ** Fixed carbon.

Table 2. Ultimate and proximate characterization of char samples.

Component	C (%)	H (%)	O (%)	N (%)	VM * (%)	FC ** (%)	Ash (%)	LHV (MJ·kg ⁻¹)
Flax shives char	75.87	3.2	19.73	1.21	1.67	81.61	16.72	27.84
Beech wood char	78.24	3.13	18.63	0	1.59	93.83	4.58	28.97
Cellulose char	81.4	3.25	15.35	0	0.39	99.25	0.37	30.64
Hemicellulose char	71.19	3.2	25.61	0	0.74	98.83	0.43	25.96
Lignin char	58.04	2.65	39.3	0	2.75	71.67	25.58	18.78

* Volatile matter, ** Fixed carbon.

2.3. Thermogravimetric Experiments

TGA is one of the most frequently used techniques for solid characterization in an inert or oxidative atmosphere [29,30]. In this work, experiments were performed using a TG SDT Q600-TA instruments analyzer (TA Instruments, New Castle, DE, USA). Pure synthesized air constituting of 21 vol% of oxygen and 79 vol% of nitrogen was used as oxidative gas with a flow rate of 50 mL·min⁻¹. The mass of the sample used in the crucible was 6.5 ± 0.2 mg for all samples. The sample was introduced at room temperature and atmospheric pressure. In this work, experiments were performed under non-isothermal conditions at different heating rates: 10, 20, 30 and 40 °C·min⁻¹. TG experiments were repeated three times for each heating rate to improve the accuracy of the results.

2.4. Kinetic Modelling

Several non-isothermal methods have been reported in the literature to determine the apparent kinetics of the biomass and char combustion reactions from the TG mass loss profiles. The kinetic parameters determined by thermogravimetric measurements are very sensitive to the calculation methods used [19,31]. Therefore, their determination in this study was carried out using the Coats-Redfern method by taking into consideration two different models proposed in the literature [32,33]. Indeed, the Coats-Redfern method is considered the best approach for the determination of kinetic parameters for a combustion reaction [21,34–36]. On the other hand and in contrast to other isoconversional methods, the Coats-Redfern method may integrate some particular models that take into account the effect of boundary and diffusion control [21,37].

The conversion rate, X , was calculated based on the variation of the mass loss of the sample, as follows:

$$X = 1 - \frac{m_t - m_f}{m_i - m_f} \quad (1)$$

where m_i and m_f are the initial and the final masses, respectively.

The reaction rate can be expressed by the following relation:

$$\frac{dX}{dt} = k(T)f(X) \quad (2)$$

where $k(T)$ is the rate constant and is defined as:

$$k(T) = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (3)$$

where A is the pre-exponential factor, E_a the apparent activation energy, R the ideal gas constant and $f(X)$ is the kinetic model used for solids conversion.

The final form of the decomposition kinetics of biomass was written as follows:

$$\frac{dX}{dt} = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) f(X) \quad (4)$$

The rearrangement of the relation (4) gave rise to the Equation (5), as follows:

$$\frac{dX}{f(X)} = \frac{k}{\beta} dT \quad (5)$$

where β is the heating rate and is defined as:

$$\beta = \frac{dT}{dt} \quad (6)$$

The integration of the relation (5) gave the following relation:

$$g(X) = \int_0^X \frac{dX}{f(X)} = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) dT \quad (7)$$

where g is the integral function of conversion [21,37]. By using the Coats-Redfern method [38], the relation (7) became:

$$\ln\left|\frac{g(X)}{T^2}\right| = \ln\left[\frac{AR}{\beta E_a}\left(1 - \frac{2RT}{E_a}\right)\right] - \frac{E_a}{RT} \quad (8)$$

The analytic integration of this relation is essentially governed by the form of the function “ g ” and the order of the reaction considered, as already detailed in articles of interest in the literature [21,39].

3. Results and Discussion

3.1. Thermogravimetric and Differential Thermogravimetric (DTG) Characteristic Curves

The combustion of cellulose, hemicellulose, lignin, beech wood, flax shives, and their chars was studied under the same experimental conditions and for different heating rates. Figures 1 and 2 show the evolution of TG and DTG curves for the combustion reaction with temperature. This study was carried out over temperatures ranging from 25 °C to 1000 °C. The mean deviation was calculated based on the reproducibility of the experiments and was found to be between 2.68 and 5.53%. The deviation was more pronounced at high temperatures, probably due to the very low mass in the crucible. Humidity evaporation was observed between ambient temperature and 150 °C, as already mentioned in previous works [19,31].

3.1.1. Raw Materials Combustion

Figure 1 shows the TG and DTG curves of the combustion of flax shives, beech wood, hemicellulose, cellulose, and lignin. As illustrated in this figure, the raw materials were completely consumed at 550 °C, except for lignin, which required a temperature in the vicinity of 850 °C. Based on the curves of Figure 1, it can be seen that the raw materials exhibited more than one stage, unlike char, which showed a unique stage in Figure 2. Despite the difference in the composition of beech wood and flax shives, see Table 1 for details, the two biomasses typically had the same behavior, with only a slightly higher reactivity for beech wood. Indeed, the biomass DTG showed the existence of two peaks—the first peak appeared in the interval from 225 to 375 °C, and the second peak from 375 to 450 °C. This indicated the existence of at least two steps, depending on the combustion mechanism.

The combustion of hemicellulose showed the presence of three peaks, two of them were completely overlapping as seen in Figure 1c. This could be explained by the heterogeneity of hemicellulose, which is majorly constituted of xylose along with a small part of glucuronic acid and other sugars.

As seen in Figure 1d, the combustion of pure cellulose showed only one peak. Indeed, this can be explained by the occurrence of only the combustion of the volatile fraction of cellulose; note the low fixed carbon content (about 3.74%) of cellulose may be the reason the peak of combustion for the latter was not detected.

The lignin combustion showed a different behavior compared to those previously, as shown in Figure 1e. Indeed, the combustion of lignin showed the existence of two independent stages. The first stage was located at low temperature, between 200 and 450 °C, while the second was located at high temperature, between 800 and 900 °C. Also, the second stage of the combustion reaction might be accompanied by the decomposition of calcium carbonates, which happens at high temperature [22,40]. Zhou et al. [41] observed the same behavior for the pyrolysis of lignin. Surprisingly, we did not see this behavior with both biomasses, although some experiments have been carried out up to 1200 °C. Indeed, after 500 °C, the mass loss of the sample was almost negligible. This could probably be explained by the fact that the combustion of char (the second stage in Figure 1e) from pure lignin was different from the behavior of char from biomass. Pure lignin has a complex and branched structure compared to

cellulose and hemicellulose. Also, significant interactions have been reported in the literature between cellulose and lignin during their pyrolysis [8,9], which can modify the global structure of char.

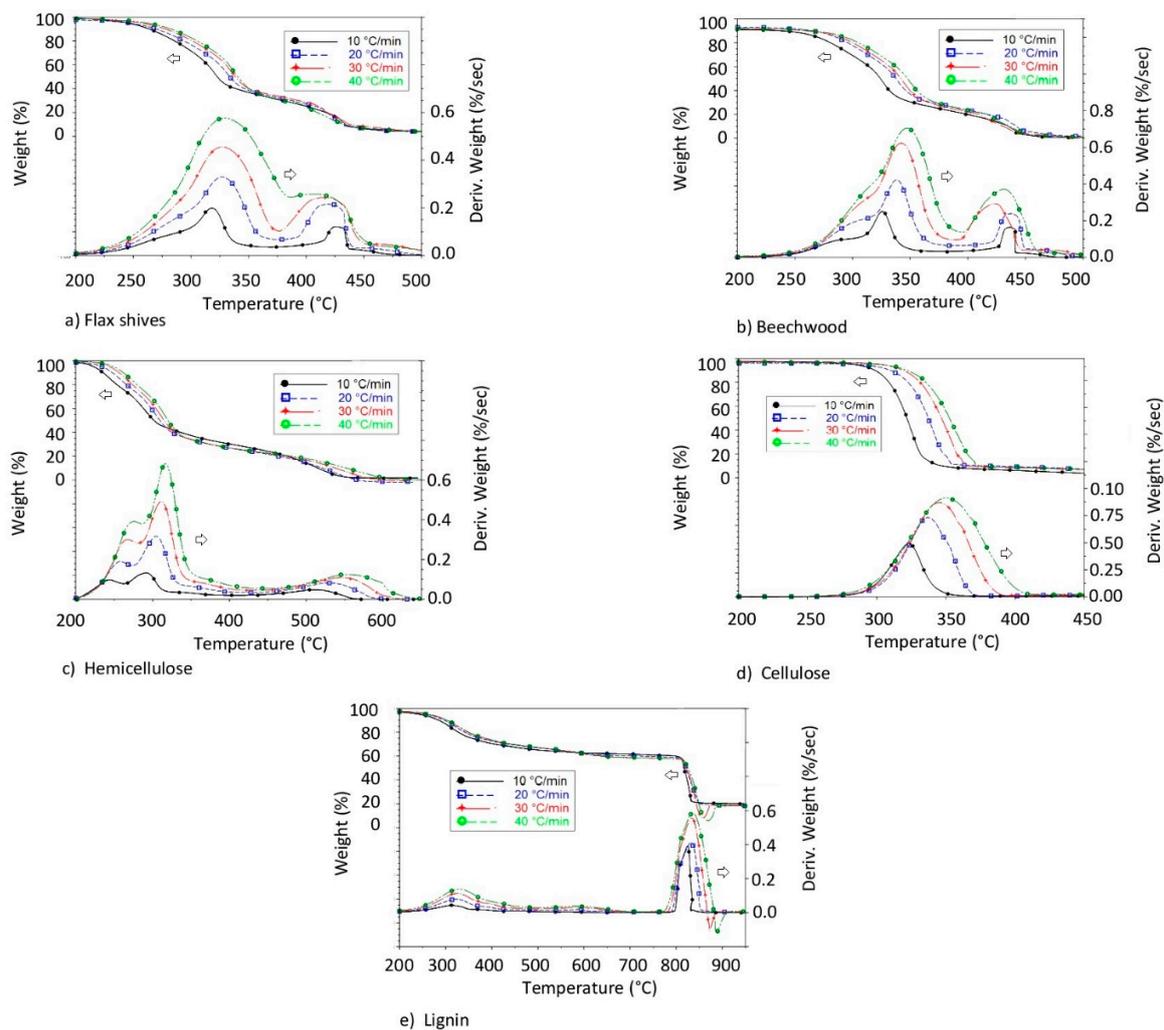


Figure 1. Mass loss and conversion rate of different raw materials combustion.

3.1.2. Char Combustion

DTG curves of the different bio-char samples demonstrated only one single stage, as shown in Figure 2. This was explained by the existence of only one uniform structure in each char used. However, every char (from cellulose, hemicellulose, lignin, and biomasses) showed different behaviors when compared to one another, as shown in Figure 2. Indeed, the chars produced from pure pseudo-components did not have the same properties as the ones produced from biomass. This has already been observed in the literature, where some DTG curves of biomass samples showed one or two stages [22]. Probably, this can be explained by the importance of lignin in the biomass samples.

In some works in the literature, two DTG peaks can be observed during the combustion of char from biomass, more particularly in cases where the pyrolysis temperature of the biomass is less than 600 °C. This can be explained by the combustion of residual unconverted biomass [17].

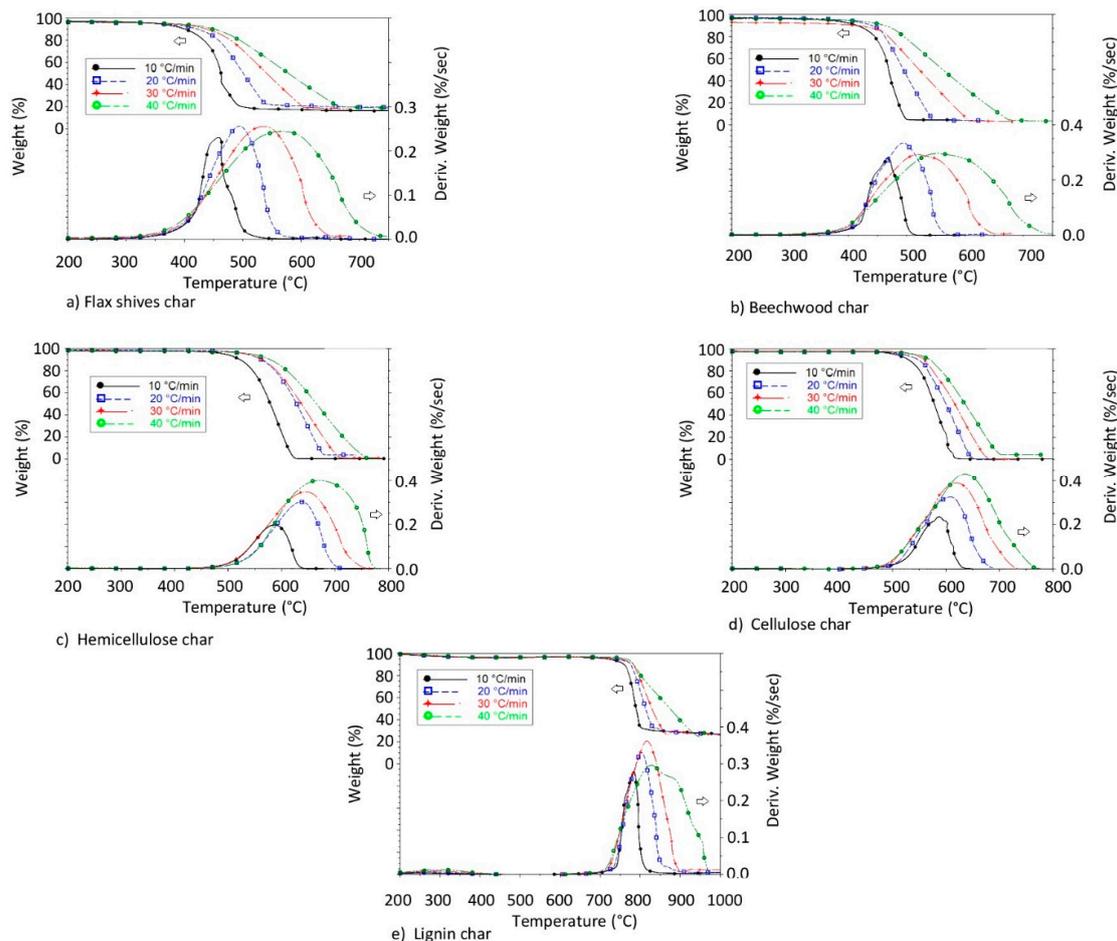


Figure 2. Mass loss and conversion rate of different char samples.

3.2. Thermal Analysis

The DTG curves allowed the determination of various parameters related to the combustion reaction, as shown in Figure 3. These parameters were determined and are discussed in the following sections. The evolution of these parameters with the heating rate obtained from the DTG curves has been summarized in Tables S1 and S2 of the supplementary materials.

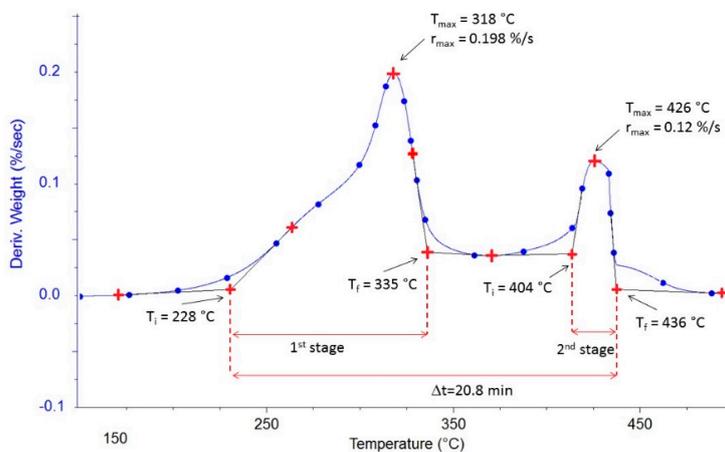


Figure 3. Example of the graphical determination of thermal parameters (for Flax shives with $\beta = 10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$).

3.2.1. Ignition and Final Temperatures of Combustion Reaction

The ignition temperature (T_i) is the temperature at which the combustion reaction begins, while the final temperature (T_f) indicates the end of the combustion reaction. These temperatures are essential to ensure the perfect design of the combustor and avoid unburned solid fuel at the outlet of the reactor [22]. It should be noted that T_i is also used to compare the reactivity of several substances [19–23,42–44]. Several methods have been reported and used in the literature to determine T_i and T_f [32,45–48]. In this work, T_i and T_f have been determined according to the work of Grønli et al. [46], which was based on the use of the second derivative of the mass loss curves. Tables 3 and 4 show the evolution of T_i and T_f during the combustion reaction for different raw materials over a heating rate of $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Hemicellulose presented the lowest T_i , followed by lignin and biomasses, while cellulose demonstrated the highest T_i . At the end of the first stage, hemicellulose displayed the lowest T_f , while biomasses and cellulose presented almost the same T_f . Furthermore, the T_f of lignin was the highest. In the second stage of combustion, the T_i of the biomasses and hemicellulose remained close to each other. However, the T_i of lignin remained higher.

The T_i of the char from raw materials had approximately the same behavior. These temperatures remained higher compared to the biomasses and the pure pseudo-components. Also, hemicellulose and cellulose chars showed almost the same T_i and T_f . As for lignin combustion, the char from lignin showed the highest T_i and T_f .

Table 3. Characteristics of the combustion stages of raw materials ($\beta = 10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$).

Raw Materials	First Stage				Second Stage				Δt (min)
	T_i ($^\circ\text{C}$)	T_f ($^\circ\text{C}$)	T_{\max} ($^\circ\text{C}$)	r_{\max} ($\% \cdot \text{s}^{-1}$)	T_i ($^\circ\text{C}$)	T_f ($^\circ\text{C}$)	T_{\max} ($^\circ\text{C}$)	r_{\max} ($\% \cdot \text{s}^{-1}$)	
Flax shives	228	335	318	0.198	404	436	426	0.12	20.80
Beech wood	245	339	325	0.25	431	444	437	0.164	19.90
Hemicellulose	207	314	291	0.132	448	561	515	0.046	35.40
Cellulose	297	335	323	0.491	-	-	-	-	3.80
Lignin	227	346	314	0.043	806	837	823	0.389	61.00

Table 4. Characteristics of the combustion of char samples ($\beta = 10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$).

Chars	T_i ($^\circ\text{C}$)	T_f ($^\circ\text{C}$)	T_{\max} ($^\circ\text{C}$)	r_{\max} ($\% \cdot \text{s}^{-1}$)	Δt (min)
Flax shives char	441	479	458	0.234	3.8
Beech wood char	441	501	468	0.282	6
Hemicellulose char	532	620	587	0.208	8.8
Cellulose char	513	627	587	0.235	11.4
Lignin char	748	801	784	0.279	5.3

3.2.2. Burnout Time

The burnout time (t_R) is defined as the time between the T_i and the T_f . In this work, the t_R has been calculated taking into account the entire reaction interval through the two stages. Overall, t_R of the combustion of beech wood and flax shives was almost the same. Hemicellulose was the first to burn, and it took more time than the biomasses. The lignin t_R was the longest, since the second stage of its combustion needed a higher temperature. The cellulose t_R was not significant, since the second stage was not visible. The t_R of char samples has been shown in Table 4. The same trend as for the t_R of the raw materials was not obtained. Indeed, it seems that the char produced by hemicellulose compounds required more time than chars from beech wood, flax shives, and lignin.

3.2.3. Maximum Temperature

The maximum temperature (T_{\max}) is defined as the temperature where the maximum reaction rate (dX/dt) occurs. This temperature is a very important criterion for evaluating the reactivity of substances [19–23,42–44]. Indeed, the lower the T_{\max} , the higher the reactivity of the substance.

According to Table 3, hemicellulose was the most reactive substance. The T_{\max} for flax shives, beech wood, hemicellulose, and cellulose were very similar. As for the char samples, the ones produced from biomass pyrolysis remained the most reactive, while the lignin char proved to be the least reactive, as shown in Table 4. Also, the chars of cellulose and hemicellulose showed almost the same behavior.

3.2.4. Maximum Rate

Maximum rate (r_{\max}) is also usually considered as a criterion to classify the reactivity of substances [19,22]. Indeed, the higher the r_{\max} and the lower the T_{\max} , the more reactive the substance. The maximum reactivity of the different raw materials and char samples are shown in Tables 3 and 4, respectively. In the first stage, the most reactive raw material was cellulose. However, for the second stage, lignin appeared to be the most reactive at high temperatures.

As shown in Figure 1, these parameters, cited above, evolved by increasing the heating rate, more particularly in the first stage of the combustion of raw materials and char. However, the effect of heating rate was more pronounced on r_{\max} than on other parameters.

3.3. Principal Component Analysis

As shown above, the reactivity classification of different substances varied from one criterion to the other. The results were examined using the principal component analysis (PCA), which checks the global behavior of the different raw materials, taking into account the different criteria discussed above. Figure 4 shows the PCA for the first and the second stage of combustion of the raw materials.

PCA is a multivariate technique used in data processing usually presented in a table containing variables and observations. PCA has the goal to detect the existence of similarities or inter-correlation between variables, based on the treatment of observations. PCA is represented by only one orthogonal variable called principal components F1 and F2. In this study, PCA was used to analyze the behavior of raw materials and char based on the different thermal parameters discussed above [49,50].

PCA is a graphical representation of a cloud of points initially drawn in a multidimensional space. The number of dimensions in our case represents the number of axes or variables in this space, and it corresponds to six (T_i , T_{\max} , T_f , β , Δt , and r_{\max}). In order to facilitate the analysis of the existence of any correlation between each of two variables separately, a projection of this cloud in an orthogonal space (F1 and F2) is created, as previously specified. Often, these two axes have no physical meaning, however, they ensure the maximum recovery of information from the projection of the cloud of points. Obviously, a bad projection of a variable on this new space may not be representative, and therefore, the information about this variable is deformed. The conclusions drawn in this case may not have a physical meaning. The closer the segment representing this variable is to the radius of the circle in Figure 4a (segment in red), the better the parameter is represented in this new space. In this study, overall, all parameters were well represented, as shown in Figures 4 and 5.

Figure 4a analyses the existence of a possible linear correlation between the different parameters considered in this study. The correlation coefficient between each two parameters is calculated from the cosine of the angle formed between these two parameters shown by segments in Figure 4a. Tables S3, S4, and S5 detail the values of these correlation coefficients. For example, Figure 4a shows that the cosine of the angle formed by T_i and T_{\max} was about 0.798. Also, T_i and T_{\max} showed a positive correlation given that they were in the same direction (the same remark can be made for T_f and β in Figure 4a). This means that an increase in T_i implies an increase in T_{\max} . A negative correlation can be shown when the correlation coefficient tends to negative values; this means that the two variables show an opposite trend. Δt and T_{\max} in Figure 4a illustrate a negative trend.

The set of four points delimited in Figure 4b for each sample represents the evolution of the different parameters (T_i , T_f , T_{\max} , r_{\max} , and Δt) with the heating rate (10, 20, 30, and 40 °C·min⁻¹) (the evolution of the temperature T_f with the heating rate is shown in Figure 4b, as an example).

According to PCA, some qualitative conclusions can be addressed, as follows:

Regarding the first stage of raw materials combustion:

- A strong positive dependence between T_i , T_{max} , and r_{max} .
- A strong positive dependence between β and T_f .
- Opposite evolution between Δt and the rest of the parameters.
- Overall, there is no dependence between T_i , T_{max} , and r_{max} .

Regarding the second stage of raw materials combustion:

- A clear opposite trend between Δt and β .
- Δt and β seemed to be unrelated to T_i , T_f , T_{max} , and r_{max} during this stage.
- A strong positive dependence between T_i , T_{max} , and T_f .

Regarding the combustion of chars:

- A strong positive dependence between T_i , T_{max} , and T_f .
- A strong positive dependence between β and r_{max} .
- Surprisingly, no characteristic temperature seemed dependent on β .

As shown in Figure 4b, flax shives and beech wood exhibited behavior closest to the hemicellulose (overlapped segments), out of the three pseudo-components. Lignin was less reactive and took more time to be completely consumed. The Figure 5b shows that the chars produced from beech wood and flax shives were more reactive than the chars from pseudo-components. Also, the char from holocellulose was more reactive than that from lignin. This analysis also showed that the cellulose, hemicellulose, and lignin contents can modify the co-combustion of pseudo-component/biomass or pseudo-component/char blend. Indeed, in the case of a cellulose/biomass blend, an increase in T_{max} and r_{max} can be expected; while increasing the lignin content can reduce T_{max} and r_m .

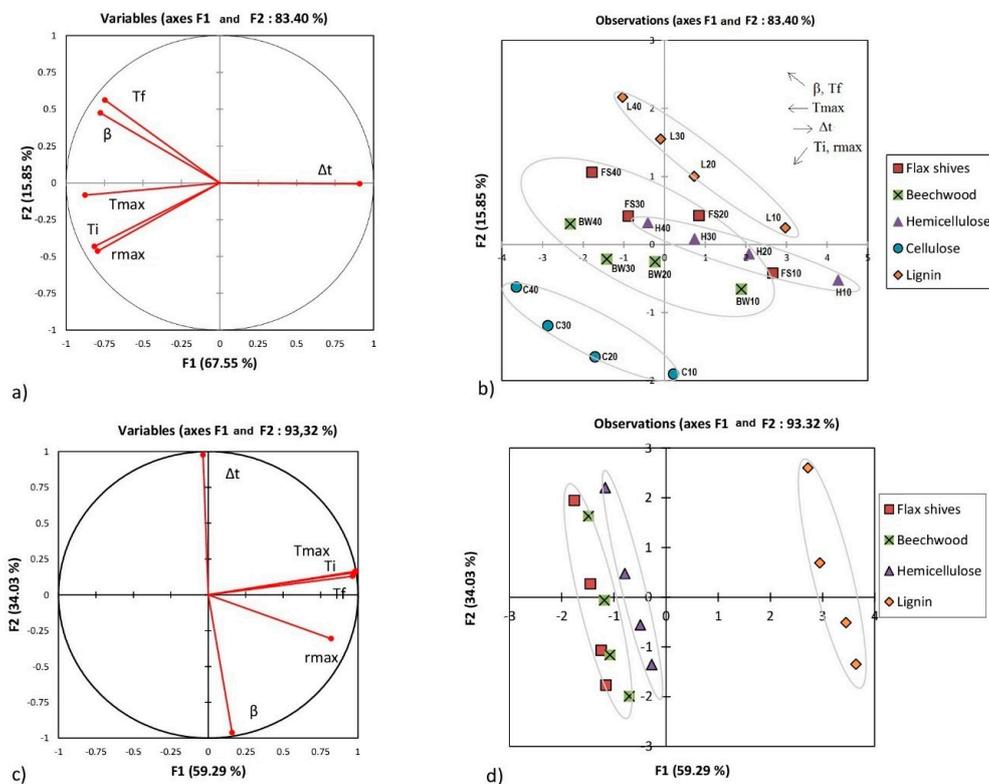


Figure 4. Principal component analysis (PCA) for raw materials: (a,b) represent the first stage combustion; (c,d) represent the second stage combustion.

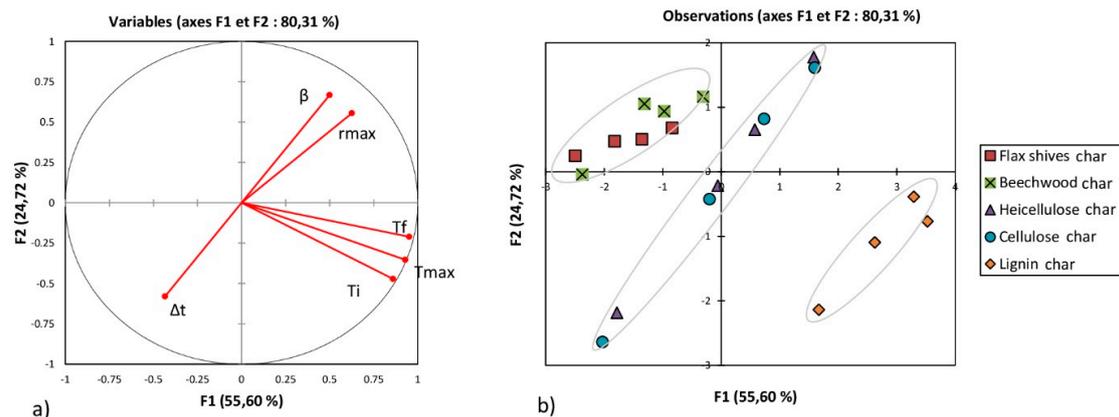


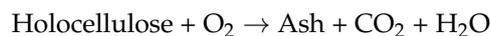
Figure 5. Principal component analysis (PCA) for char samples: (a) Correlation between variables; (b) Effect of heating rate on different variables.

3.4. Mechanism and Kinetic Parameters of Combustion

3.4.1. Mechanism

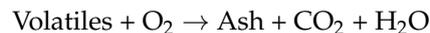
Usually, the mechanism of biomass combustion is composed of two stages, as shown in Figure 1. Some authors reported that the first stage illustrated the combustion of the holocellulose component, while the second stage concerned the combustion of lignin according to mechanism 1 [20,34].

Mechanism 1



Other authors reported that the mechanism of combustion followed the combustion of volatile matter (1st stage) and then fixed carbon (2nd stage), according to mechanism 2 [21,51,52].

Mechanism 2



In light of the results shown above, it seems that both hemicellulose and lignin showed two independent stages. Therefore, the first stage is explained by the combustion of volatile matter derived from the pyrolysis of biomass, while the second stage can be explained by the combustion of residual char produced in the first stage. Cellulose showed only one stage given its low fixed carbon content, as shown in Table 1 (3.75 wt%). Moreover, the second stage of combustion of hemicellulose and lignin corresponded approximately to the same stage of combustion of char produced by hemicellulose and lignin pyrolyzed in the fixed-bed reactor. This observation favored the plausibility of the second mechanism.

In some works in the literature, the reactivity of substances was classified according to the activation energy of their combustion reaction [20]. Therefore, in our case, the activation energy for the combustion reaction was determined for different materials. The combustion of different raw materials was successfully modeled by using two independent reactions (Mechanism 2), with the exception of cellulose (which was modeled using one single reaction, given its low fixed carbon content, as discussed above). The combustion of char samples was modeled assuming one single reaction, according to the DTG curves, see Figure 2.

3.4.2. Kinetic Parameters

The plot of $\ln |g(X)/T^2|$ of relation (8) versus $1/T$ gave a straight line with a slope of $-E_a/R$. Relation (8) was applied in the range of temperatures between T_i and T_f of each combustion stage

for different heating rates. The term $2RT/E_a$ can be neglected (compared to 1 in this case) [37]. The E_a was calculated from the slope of relation (8), while A was calculated from the y-intercept. Since this relation was supposed to be independent of the heating rate, the E_a and A were calculated as average values based on the four heating rates.

Several models that take into account the effect of boundary and diffusion control have been tested in order to establish the linearity of relation (8) [21,53,54]. Indeed, flax shives, beech wood, cellulose, lignin, and their char samples followed the first-order kinetics model according to model 1 (relation (9)). The first order is usually considered for combustion reactions [55–58]. The latter model has been the most frequently used in literature and takes into account only the chemical reaction. However, the best fit for hemicellulose combustion was model 2 (relation (10)). In this model, the kinetics of the combustion reaction were fully controlled by the diffusion of oxygen inside the hemicellulose particles. The diffusion limitation has already been observed in the combustion of the pine samples as reported by [52].

Kinetic model function 1:

$$g(X) = (1 - X) \quad (9)$$

Kinetic model function 2:

$$g(X) = \left[1 - (1 - X)^{1/3}\right]^2 \quad (10)$$

The activation energy and the pre-exponential factor for different raw materials are shown in Table 5. A detailed table of kinetic parameters for the raw materials and the char samples has also been provided in Table S6 of the supplementary materials. The deviation of the regression on E_a and A reported in Table 5 has been calculated with respect to the different heating rates. Therefore, the variation in the value of E_a with the different heating rates can be explained by the experimental error on one hand, and, on the other, by the limitations of heat transfer, which tended to increase with high heating rates, as shown in Table S6.

The values of the activation energies shown in Table 5 were globally close to those found in the literature, see Table S7. However, some authors have found much lower values of activation energies for biomass combustion reactions, such as Senneca [59], Sahu et al. [60], and Kumar et al. [61]. For the activation energy of the char combustion, they were globally close to those found in the literature, as shown in Table S8.

Despite the different nature of flax shives and beech wood, their E_a remained similar to each other in the first stage (82.54 ± 2.49 and 99.26 ± 3.10 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, respectively). Also, hemicellulose and cellulose showed E_a in the same range, with a slight elevation for cellulose (172.33 ± 15.14 and 212.21 ± 8.23 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, respectively). However, cellulose and hemicellulose showed high E_a compared to the biomasses. Lignin had the lowest E_a in this stage (45.97 ± 0.82 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). In the second stage, the E_a of both biomasses and those of the holocellulose components were mostly the same (between 66.08 ± 3.00 and 79.51 ± 1.90 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$); unlike lignin, which showed a high E_a in this stage (348.43 ± 15.57 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) and reacted only at high temperatures.

Table 5. Kinetic parameters of the combustion reaction of different raw materials.

Samples	Raw Materials				Char Samples	
	First Stage		Second Stage		Only One Stage	
	E_a ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	$\log A$	E_a ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	$\log A$	E_a ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	$\log A$
Flax shives	82.54 ± 2.49	9.06 ± 0.51	66.89 ± 2.73	5.26 ± 0.32	134.90 ± 22.32	17.33 ± 0.63
Beech wood	99.26 ± 3.10	11.53 ± 0.32	79.51 ± 1.90	10.17 ± 0.67	151.68 ± 26.3	14.86 ± 6.21
Hemicellulose	172.33 ± 15.14	24.55 ± 2.08	66.08 ± 3.00	1.67 ± 0.08	180.32 ± 15.26	30.19 ± 1.14
Cellulose	212.21 ± 8.23	33.43 ± 2.30	-	-	218.37 ± 7.11	20.54 ± 2.61
Lignin	45.97 ± 0.82	1.36 ± 0.11	348.43 ± 15.57	25.09 ± 7.72	263.91 ± 32.49	20.54 ± 3.92

The flax shives and beech wood char samples showed almost the same range of E_a (134.90 ± 22.32 and 151.68 ± 26.3 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, respectively). The same remark for hemicellulose and cellulose can be made with respect to their E_a (180.32 ± 15.26 and 218.37 ± 7.11 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, respectively). Lignin char showed the highest E_a (263.91 ± 32.49 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) compared to other chars. This observation coincides with the PCA, shown in Figure 5. As reported by several authors, this can be explained by a porous and highly disordered carbon structure of lignin [22,62].

4. Conclusions

In this study, the combustion of flax shives, beech wood, pure pseudo-components, and their chars has been investigated based on TGA. During the combustion reaction, biomass (despite being essentially comprised of cellulose, hemicellulose, and lignin) exhibited a different behavior compared to its pure pseudo-components. This means that the physical interactions between the pure pseudo-components present in biomass cannot be neglected. It also demonstrated that biomass with a higher cellulose content showed faster conversion rates, higher hemicellulose contents in the biomass led to a lower T_i , and higher lignin content implied a higher E_a and a higher T_f . This study also confirmed that the combustion reaction of biomass could be modeled as two independent reactions. Indeed, the first reaction concerned the combustion of the volatile content, while the second corresponded to the combustion of the fixed carbon component. It is therefore important for the design of the combustor to take into account the substance limiting the process.

As this study showed, char produced from flax shives and beech wood had the same behavior both thermally and kinetically. Also, the same remark can be made for char produced from hemicellulose and cellulose. However, the char from lignin behaved differently from those from biomass and the holocellulosic pseudo-components.

Supplementary Materials: The following are available online at <http://www.mdpi.com/1996-1073/11/8/2146/s1>.

Author Contributions: The authors equally contributed to the work reported.

Acknowledgments: This work was supported by the European Union with the European regional development fund (ERDF) and by the Normandie Regional Council.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest.

Nomenclature

A	Pre-exponential factor (s^{-1})
dX/dt	The first derivative of conversion rate with respect to time
DTG	Differential thermogravimetry
E_a	Activation energy ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)
m_f	Final mass (kg)
m_i	Initial mass (kg)
m_t	Mass at temperature T (kg)
n	Reaction order (-)
R	Gas constant ($8.314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$)
R^2	Correlation coefficient (-)
T	Temperature (K)
T_f	Final temperature (K)
TG	Thermogravimetry
TGA	Thermogravimetry analysis
T_i	Ignition temperature (K)
X	Conversion degree (-)
Greek symbols	
β	Heating rate ($\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$)

References

1. International Energy Agency. Available online: <http://www.iea.org/> (accessed on 23 March 2017).
2. Nunes, L.J.R.; Matias, J.C.O.; Catalão, J.P.S. Biomass in the generation of electricity in Portugal: A review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2017**, *71*, 373–378. [[CrossRef](#)]
3. Jones, J.M.; Lea-Langton, A.R.; Ma, L.; Pourkashanian, M.; Williams, A. *Combustion of Solid Biomass: Classification of Fuels. Pollutants Generated by the Combustion of Solid Biomass Fuels*; Springer: London, UK, 2014; pp. 9–24. Available online: https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-1-4471-6437-1_2 (accessed on 29 July 2018).
4. van den Broek, R.; Faaij, A.; van Wijk, A. Biomass combustion for power generation. *Biomass Bioenergy* **1996**, *11*, 271–281. [[CrossRef](#)]
5. Jones, J.M.; Lea-Langton, A.R.; Ma, L.; Pourkashanian, M.; Williams, A. *Pollutants Generated by the Combustion of Solid Biomass Fuels*; Springer: London, UK, 2014; Available online: <https://www.springer.com/gb/book/9781447164364> (accessed on 29 July 2018).
6. Sannigrahi, P.; Ragauskas, A.J.; Tuskan, G.A. Poplar as a feedstock for biofuels: A review of compositional characteristics. *Biofuels Bioprod. Biorefin.* **2010**, *4*, 209–226. [[CrossRef](#)]
7. Scheer, A. Thermal Decomposition Mechanisms of Lignin Model Compounds: From Phenol to Vanillin. Physics Graduate Thesis & Dissertations. 2011. Available online: https://scholar.colorado.edu/phys_gradetds/55 (accessed on 15 August 2018).
8. Yu, J.; Paterson, N.; Blamey, J.; Millan, M. Cellulose, xylan and lignin interactions during pyrolysis of lignocellulosic biomass. *Fuel* **2017**, *191*, 140–149. [[CrossRef](#)]
9. Hosoya, T.; Kawamoto, H.; Saka, S. Cellulose–hemicellulose and cellulose–lignin interactions in wood pyrolysis at gasification temperature. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2007**, *80*, 118–125. [[CrossRef](#)]
10. Yoshida, T.; Matsumura, Y. Gasification of Cellulose, Xylan, and Lignin Mixtures in Supercritical Water. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2001**, *40*, 5469–5474. [[CrossRef](#)]
11. Gani, A.; Naruse, I. Effect of cellulose and lignin content on pyrolysis and combustion characteristics for several types of biomass. *Renew. Energy* **2007**, *32*, 649–661. [[CrossRef](#)]
12. González-García, S.; Luo, L.; Moreira, M.T.; Feijoo, G.; Huppes, G. Life cycle assessment of flax shives derived second generation ethanol fueled automobiles in Spain. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2009**, *13*, 1922–1933. [[CrossRef](#)]
13. Daylan, B.; Ciliz, N. Life cycle assessment and environmental life cycle costing analysis of lignocellulosic bioethanol as an alternative transportation fuel. *Renew. Energy* **2016**, *89*, 578–587. [[CrossRef](#)]
14. Rajabi Hamedani, S.; Villarini, M.; Colantoni, A.; Moretti, M.; Bocci, E. Life Cycle Performance of Hydrogen Production via Agro-Industrial Residue Gasification—A Small Scale Power Plant Study. *Energies* **2018**, *11*, 675. [[CrossRef](#)]
15. Gassner, M.; Maréchal, F. Thermodynamic comparison of the FICFB and Viking gasification concepts. *Energy* **2009**, *34*, 1744–1753. [[CrossRef](#)]
16. Qian, K.; Kumar, A.; Patil, K.; Bellmer, D.; Wang, D.; Yuan, W.; Huhnke, R.L. Effects of Biomass Feedstocks and Gasification Conditions on the Physiochemical Properties of Char. *Energies* **2013**, *6*, 3972–3986. [[CrossRef](#)]
17. Guizani, C.; Jeguirim, M.; Valin, S.; Limousy, L.; Salvador, S. Biomass Chars: The Effects of Pyrolysis Conditions on Their Morphology, Structure, Chemical Properties and Reactivity. *Energies* **2017**, *10*, 796.
18. Di Blasi, C. Modeling chemical and physical processes of wood and biomass pyrolysis. *Prog. Energy Combust. Sci.* **2008**, *34*, 47–90. [[CrossRef](#)]
19. El may, Y.; Jeguirim, M.; Dorge, S.; Trouvé, G.; Said, R. Study on the thermal behavior of different date palm residues: Characterization and devolatilization kinetics under inert and oxidative atmospheres. *Energy* **2012**, *44*, 702–709. [[CrossRef](#)]
20. Garcia Torrent, J.; Fernandez Anez, N.; Medic Pejic, L.; Montenegro Mateos, L. Assessment of self-ignition risks of solid biofuels by thermal analysis. *Fuel* **2015**, *143*, 484–491. [[CrossRef](#)]
21. Gil, M.V.; Casal, D.; Pevida, C.; Pis, J.J.; Rubiera, F. Thermal behaviour and kinetics of coal/biomass blends during co-combustion. *Bioresour. Technol.* **2010**, *101*, 5601–5608. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
22. Kastanaki, E.; Vamvuka, D. A comparative reactivity and kinetic study on the combustion of coal–biomass char blends. *Fuel* **2006**, *85*, 1186–1193. [[CrossRef](#)]

23. Haykırı-Açma, H. Combustion characteristics of different biomass materials. *Energy Convers. Manag.* **2003**, *44*, 155–162. [[CrossRef](#)]
24. Le Lin et le Chanvre Européen. Available online: <http://www.europeanflax.com/> (accessed on 18 July 2018).
25. Van de Velden, M.; Baeyens, J.; Brems, A.; Janssens, B.; Dewil, R. Fundamentals, kinetics and endothermicity of the biomass pyrolysis reaction. *Renew. Energy* **2010**, *35*, 232–242. [[CrossRef](#)]
26. Mohabeer, C.; Abdelouahed, L.; Marcotte, S.; Taouk, B. Comparative analysis of pyrolytic liquid products of beech wood, flax shives and woody biomass components. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2017**, *127*, 269–277. [[CrossRef](#)]
27. García, R.; Pizarro, C.; Lavín, A.G.; Bueno, J.L. Biomass proximate analysis using thermogravimetry. *Bioresour. Technol.* **2013**, *139*, 1–4. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
28. Channiwala, S.A.; Parikh, P.P. A unified correlation for estimating HHV of solid, liquid and gaseous fuels. *Fuel* **2002**, *81*, 1051–1063. [[CrossRef](#)]
29. Magdziarz, A.; Wilk, M.; Straka, R. Combustion process of torrefied wood biomass. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2017**, *127*, 1339–1349. [[CrossRef](#)]
30. Nowak, B.; Karlström, O.; Backman, P.; Brink, A.; Zevenhoven, M.; Voglsam, S.; Winter, F.; Hupa, M. Mass transfer limitation in thermogravimetry of biomass gasification. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2012**, *111*, 183–192. [[CrossRef](#)]
31. Abdelouahed, L.; Leveneur, S.; Vernieres-Hassimi, L.; Balland, L.; Taouk, B. Comparative investigation for the determination of kinetic parameters for biomass pyrolysis by thermogravimetric analysis. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2017**, *129*, 1201–1213. [[CrossRef](#)]
32. Wang, Z.; Lin, W.; Song, W.; Wu, X. Pyrolysis of the lignocellulose fermentation residue by fixed-bed micro reactor. *Energy* **2012**, *43*, 301–305. [[CrossRef](#)]
33. White, J.E.; Catallo, W.J.; Legendre, B.L. Biomass pyrolysis kinetics: A comparative critical review with relevant agricultural residue case studies. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2011**, *91*, 1–33. [[CrossRef](#)]
34. Álvarez, A.; Pizarro, C.; García, R.; Bueno, J.L.; Lavín, A.G. Determination of kinetic parameters for biomass combustion. *Bioresour. Technol.* **2016**, *216*, 36–43. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
35. Garcia-Maraver, A.; Perez-Jimenez, J.A.; Serrano-Bernardo, F.; Zamorano, M. Determination and comparison of combustion kinetics parameters of agricultural biomass from olive trees. *Renew. Energy* **2015**, *83*, 897–904. [[CrossRef](#)]
36. Yorulmaz, S.Y.; Atimtay, A. Investigation of Combustion Kinetics of Five Waste Wood Samples with Thermogravimetric Analysis. In *Survival and Sustainability*; Springer: Berlin/Heidelberg, Germany, 2010; p. 511. Available online: https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-540-95991-5_46 (accessed on 5 July 2017).
37. Islam, M.A.; Auta, M.; Kabir, G.; Hameed, B.H. A thermogravimetric analysis of the combustion kinetics of karanja (*Pongamia pinnata*) fruit hulls char. *Bioresour. Technol.* **2016**, *200*, 335–341. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
38. Coats, A.W.; Redfern, J.P. Kinetic Parameters from Thermogravimetric Data. *Nature* **1964**, *201*, 68–69. [[CrossRef](#)]
39. Damartzis, T.; Vamvuka, D.; Sfakiotakis, S.; Zabaniotou, A. Thermal degradation studies and kinetic modeling of cardoon (*Cynara cardunculus*) pyrolysis using thermogravimetric analysis (TGA). *Bioresour. Technol.* **2011**, *102*, 6230–6238. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
40. Vamvuka, D.; Kastanaki, E.; Lasithiotakis, M. Devolatilization and Combustion Kinetics of Low-Rank Coal Blends from Dynamic Measurements. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2003**, *42*, 4732–4740. [[CrossRef](#)]
41. Zhou, H.; Long, Y.; Meng, A.; Chen, S.; Li, Q.; Zhang, Y. A novel method for kinetics analysis of pyrolysis of hemicellulose, cellulose, and lignin in TGA and macro-TGA. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 26509–26516. [[CrossRef](#)]
42. Jiang, L.; Yuan, X.; Li, H.; Xiao, Z.; Liang, J.; Wang, H.; Wu, Z.; Chen, X.; Zeng, G. Pyrolysis and combustion kinetics of sludge–camphor pellet thermal decomposition using thermogravimetric analysis. *Energy Convers. Manag.* **2015**, *106*, 282–289. [[CrossRef](#)]
43. Munir, S.; Daood, S.S.; Nimmo, W.; Cunliffe, A.M.; Gibbs, B.M. Thermal analysis and devolatilization kinetics of cotton stalk, sugar cane bagasse and shea meal under nitrogen and air atmospheres. *Bioresour. Technol.* **2009**, *100*, 1413–1418. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
44. Sait, H.H.; Hussain, A.; Salema, A.A.; Ani, F.N. Pyrolysis and combustion kinetics of date palm biomass using thermogravimetric analysis. *Bioresour. Technol.* **2012**, *118*, 382–389. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]

45. Gai, C.; Liu, Z.; Han, G.; Peng, N.; Fan, A. Combustion behavior and kinetics of low-lipid microalgae via thermogravimetric analysis. *Bioresour. Technol.* **2015**, *181*, 148–154. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
46. Grønli, M.G.; Varhegyi, G.; Di Blasi, C. Thermogravimetric analysis and devolatilization kinetics of wood. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2002**, *41*, 4201–4208. [[CrossRef](#)]
47. Li, Q.; Zhao, C.; Chen, X.; Wu, W.; Li, Y. Comparison of pulverized coal combustion in air and in O₂/CO₂ mixtures by thermo-gravimetric analysis. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2009**, *85*, 521–528. [[CrossRef](#)]
48. Meng, F.; Yu, J.; Tahmasebi, A.; Han, Y. Pyrolysis and Combustion Behavior of Coal Gangue in O₂/CO₂ and O₂/N₂ Mixtures Using Thermogravimetric Analysis and a Drop Tube Furnace. *Energy Fuels* **2013**, *27*, 2923–2932. [[CrossRef](#)]
49. Principal Component Analysis—Abdi—2010—Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Statistics—Wiley Online Library. Available online: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/wics.101> (accessed on 19 July 2018).
50. Dunteman, G.H. *Principal Components Analysis*; SAGE: Newcastle upon Tyne, UK, 1989.
51. Liu, N.A.; Fan, W.; Dobashi, R.; Huang, L. Kinetic modeling of thermal decomposition of natural cellulosic materials in air atmosphere. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2002**, *63*, 303–325. [[CrossRef](#)]
52. Yorulmaz, S.Y.; Atimtay, A.T. Investigation of combustion kinetics of treated and untreated waste wood samples with thermogravimetric analysis. *Fuel Process. Technol.* **2009**, *90*, 939–946. [[CrossRef](#)]
53. Capart, R.; Khezami, L.; Burnham, A.K. Assessment of various kinetic models for the pyrolysis of a microgranular cellulose. *Thermochim. Acta* **2004**, *417*, 79–89. [[CrossRef](#)]
54. Vyazovkin, S.; Burnham, A.K.; Criado, J.M.; Pérez-Maqueda, L.A.; Popescu, C.; Sbirrazzuoli, N. ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data. *Thermochim. Acta* **2011**, *520*, 1–19. [[CrossRef](#)]
55. Biagini, E.; Lippi, F.; Petarca, L.; Tognotti, L. Devolatilization rate of biomasses and coal–biomass blends: An experimental investigation. *Fuel* **2002**, *81*, 1041–1050. [[CrossRef](#)]
56. Cai, J.; Wang, Y.; Zhou, L.; Huang, Q. Thermogravimetric analysis and kinetics of coal/plastic blends during co-pyrolysis in nitrogen atmosphere. *Fuel Process. Technol.* **2008**, *89*, 21–27. [[CrossRef](#)]
57. Jayaraman, K.; Gökalp, I. Pyrolysis, combustion and gasification characteristics of miscanthus and sewage sludge. *Energy Convers. Manag.* **2015**, *89*, 83–91. [[CrossRef](#)]
58. Su, W.; Ma, H.; Wang, Q.; Li, J.; Ma, J. Thermal behavior and gaseous emission analysis during co-combustion of ethanol fermentation residue from food waste and coal using TG–FTIR. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2013**, *99*, 79–84. [[CrossRef](#)]
59. Senneca, O. Kinetics of pyrolysis, combustion and gasification of three biomass fuels. *Fuel Process. Technol.* **2007**, *88*, 87–97. [[CrossRef](#)]
60. Sahu, S.G.; Sarkar, P.; Chakraborty, N.; Adak, A.K. Thermogravimetric assessment of combustion characteristics of blends of a coal with different biomass chars. *Fuel Process. Technol.* **2010**, *91*, 369–378. [[CrossRef](#)]
61. Kumar, A.; Wang, L.; Dzenis, Y.A.; Jones, D.D.; Hanna, M.A. Thermogravimetric characterization of corn stover as gasification and pyrolysis feedstock. *Biomass Bioenergy* **2008**, *32*, 460–467. [[CrossRef](#)]
62. Hurt, R.; Sun, J.-K.; Lunden, M. A Kinetic Model of Carbon Burnout in Pulverized Coal Combustion. *Combust. Flame* **1998**, *113*, 181–197. [[CrossRef](#)]





Nom et Prénom : Nourelhouda BOUKAOUS

Titre : Étude expérimentale d'un procédé de valorisation
thermochimique de la biomasse

Thèse en vue de l'Obtention du Diplôme de Doctorat en
Sciences (Génie des procédés), en (Génie de l'Environnement)



RÉSUMÉ

La conversion de la biomasse et des déchets en alternative aux ressources fossiles constitue aujourd'hui un défi majeur pour la communauté scientifique. Les procédés thermochimiques présentent un potentiel considérable qui vise à augmenter de manière significative la part de l'utilisation des sources renouvelables. Dans cette thèse, nous nous intéressons aux procédés de conversion de la biomasse par pyrolyse, gazéification et combustion. .

Cinq biomasses méditerranéennes, Ciste de Montpellier, noyaux des dattes, noyaux d'olive, coques de pin d'Alep et paille de blé, ont été choisies dans ce travail en tenant compte de leur disponibilité dans le temps et du fait que leur valorisation n'interfère pas avec l'alimentaire.

Une étude comparative de la pyrolyse des différentes biomasses a été réalisée à l'aide de l'analyse thermogravimétrie (ATG). Les paramètres cinétiques (énergie d'activation et facteur pré-exponentiel) des réactions de décomposition par pyrolyse, de ces biomasses, ont été déterminés en utilisant cinq modèles cinétiques (Kissinger, Kissinger-Akahira-Sunose (KAS), Coats Redfern, DAEM et NLSM).

Des expériences de pyrolyse ont également été réalisées à l'aide d'une installation instrumentée et équipée d'un réacteur semi-continue à différentes températures (400, 450, 500, 550 °C) et pour un temps de séjour de 11 minutes. Les résultats obtenus montrent que les composés chimiques présents dans les différents échantillons de la bio-huile produite sont les mêmes pour les différentes biomasses. Cependant, la composition change d'une biomasse à une autre. La principale famille est celle des acides carboxyliques (26.58-39.96%) suivis par les phénols (13.34-28.24%), puis les cétones (12.01-24.94%) et les esters (6.62-15.94%). Globalement, la différence de pourcentage des familles d'une biomasse à l'autre est inférieure à 5%.

À l'issue de l'étude de la pyrolyse, la biomasse de Ciste de Montpellier a été sélectionnée parmi les cinq biomasses pour la réalisation d'une étude de gazéification comparée à celle des constituants majeurs de la biomasse lignocellulosique : la cellulose, l'hémicellulose et la lignine. L'étude de la gazéification de ces échantillons a été effectuée dans le même dispositif expérimental que la pyrolyse en utilisant l'air comme agent de gazéification. La température de gazéification est variée entre 750 à 900 °C et temps de séjour a été fixé à 10 minutes. L'augmentation de la température et de la fraction d'air augmente de manière significative le rendement des produits gazeux et réduit considérablement les rendements de goudron et de charbon pour les différents échantillons étudiés. Dans chaque expérience, les principaux composés de la phase gazeuse (gaz de synthèse) sont le CO, CO₂, H₂ et CH₄.

L'analyse thermogravimétrie ATG a été également utilisée pour étudier la combustion de la biomasse Ciste de Montpellier (CM), la cellulose, l'hémicellulose, la lignine et de leurs charbons. Les paramètres cinétiques de la combustion des différents matériaux ont été déterminés sur la base de l'approche de Coats-Redfern.

A cause de leur teneur élevée en oxygène, les biohuiles de pyrolyse possèdent des propriétés (acidité, viscosité, instabilité...) inadaptées à une utilisation comme carburant. Dans l'optique d'améliorer leurs propriétés, nous avons réalisé une étude de la désoxygénation catalytique des molécules oxygénées représentatives de la composition des biohuiles. La désoxygénation a été faite dans un réacteur à lit fluidisé sur un catalyseur à base de zéolithe modifiée avec du fer (Fe-ZSM5).

La majorité des molécules modèles examinées ont présenté un taux de conversion élevée atteignant 99% environ dès la température 400 °C, à l'exception des aldéhydes, gaïacols et amides. Le taux de conversion de ces dernières augmente avec la température et s'élève à 50.51%, 70.42% et 52.32% à 500°C pour les aldéhydes, les gaïacols et les amides, respectivement

Mots clés : pyrolyse, gazéification, combustion, biomasse, analyse thermogravimétrie ATG, désoxygénation, lit fluidisé.

Directeur de thèse : Mustapha CHIKHI- Université Salah Boubnider, Algérie

Co-directeur de thèse : Taouk BECHARA Institut national des sciences appliquées INSA de Rouen, France

Année Universitaire : 2020-2021

