



HAL
open science

Craquage catalytique du toluène sur un lit de biochars issus de la biomasse

Wadii Arayedh

► **To cite this version:**

Wadii Arayedh. Craquage catalytique du toluène sur un lit de biochars issus de la biomasse. Génie des procédés. Université de Technologie de Compiègne, 2023. Français. NNT : 2023COMP2785 . tel-04667521

HAL Id: tel-04667521

<https://theses.hal.science/tel-04667521v1>

Submitted on 5 Aug 2024

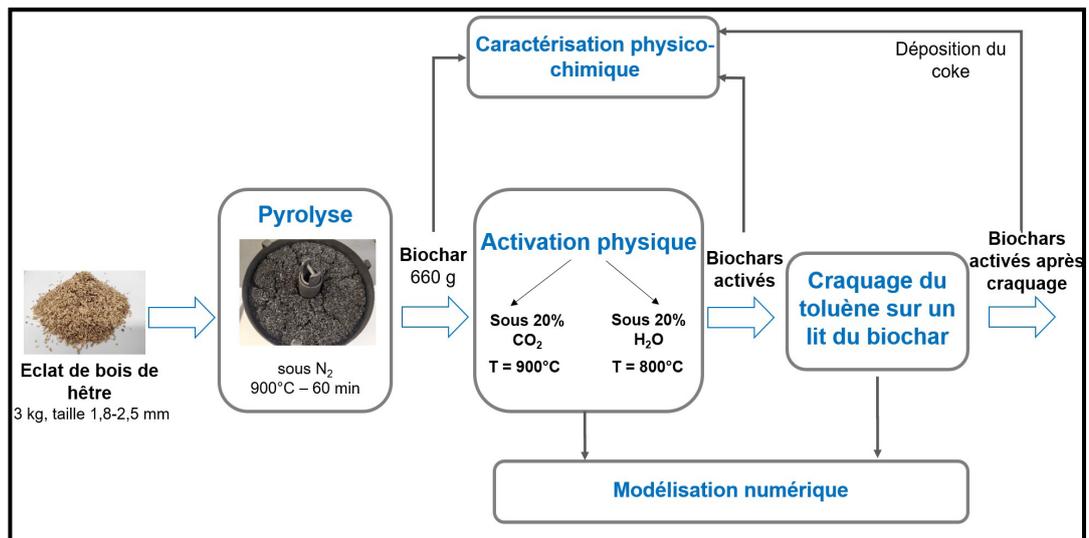
HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

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.

Par Wadii ARAYEDH

Craquage catalytique du toluène sur un lit de biochars issus de la biomasse

Thèse présentée
pour l'obtention du grade
de Docteur de l'UTC



Soutenue le 8 décembre 2023

Spécialité : Génie des Procédés : Transformations intégrées de la matière renouvelable (EA-4297)

D2785

THÈSE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TECHNOLOGIE
DE COMPIÈGNE

Présentée par **Wadii ARAYEDH**

En vue d'obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE TECHNOLOGIE DE COMPIÈGNE

École doctorale : Sciences pour l'ingénieur

Spécialité : Génie des Procédés

Unité de recherche : Transformations Intégrées de la Matière Renouvelable (TIMR)

Craquage catalytique du toluène sur un lit de biochars issus de la biomasse

Thèse soutenue à Compiègne

Le 08 décembre 2023

Devant le jury composé de :

Pr. Anthony DUFOUR, CNRS-Université de Lorraine	Président du jury
Dr. Capucine DUPONT, IHE Delft	Rapporteur
Pr. Roger GADIOU, Université de Haute-Alsace	Rapporteur
Dr. Claire COURSON, Université de Strasbourg	Examinatrice
Pr. Christophe PROUST, Université de Technologie de Compiègne	Examineur
Dr. Laurent VAN DE STEENE, CIRAD Montpellier	Encadrant
Pr. Khashayar SALEH, Université de Technologie de Compiègne	Directeur de thèse
Dr. Elias DAOUK, Université de Technologie de Compiègne	Directeur de thèse

Résumé

Les procédés de conversion thermochimique, pyrolyse et gazéification, transforment une partie de la biomasse et des déchets en un produit solide appelé biochar. Si le produit principal dans certains procédés thermochimiques est le gaz de synthèse et/ou les huiles, le co-produit solide ou biochar ne peut pas être négligé, et sa valorisation peut présenter un potentiel économique pour ces procédés.

Le gaz de synthèse issu de la gazéification peut être utilisé comme combustible et ainsi alimenter un moteur thermique ou une turbine à gaz. Les goudrons présents dans ces gaz imposent de sérieuses limitations au développement de ces procédés. Un traitement des gaz de synthèse est ainsi nécessaire avant leur utilisation afin de rendre le gaz « propre », et ne pas endommager les moteurs ou les turbines. Par « propre », on entend des teneurs en goudrons suffisamment faible, souvent inférieure à 50 mg.Nm^{-3} pour les moteurs thermiques, et inférieure à $0,5 \text{ mg.Nm}^{-3}$ pour les turbines à gaz. Le craquage catalytique des goudrons constitue une voie très intéressante et prometteuse, de points de vue technique et économique, et les biochars semblent détenir un excellent potentiel catalytique à ce but.

Le craquage catalytique des goudrons, en présence d'un biochar, est un procédé multiphasique qui fait intervenir une phase gazeuse, le gaz de synthèse chargé en goudrons, et une phase solide, le biochar. La compréhension d'un tel type de procédé est primordiale pour sa conception, son scale-up, et son optimisation.

Dans un premier temps, nous avons étudié l'influence des conditions d'activation sur les propriétés texturales (surface spécifique et distribution de la taille des pores) du biochar issu de bois de hêtre. Nous avons montré l'effet du taux de conversion lors de l'activation et de l'agent d'activation (H_2O et CO_2) sur les propriétés texturales, et donc sur la qualité du biochar obtenu. En outre, nous avons trouvé un compromis entre le développement de la surface et la consommation de biochar pendant l'activation afin de maximiser la surface disponible.

Dans la deuxième partie de l'étude, nous avons étudié l'influence des propriétés des biochars sur le craquage catalytique du toluène, une molécule modèle des goudrons. Nous avons montré l'effet de l'activation physique de biochar sur le craquage de toluène. En effet, le taux de conversion du toluène est passé de 28% lors du craquage thermique jusqu'à 99% en présence de certains biochars activés. Nous avons montré que la hausse de la surface spécifique des biochars après l'étape d'activation améliore leur activité catalytique. Le réseau poreux développé après l'activation améliorerait la diffusion des polluants au sein du biochar et

multiplierait le nombre de sites actifs disponibles pour le craquage. Nous avons également montré que la distribution de taille des pores, quant à elle, intervient dans le phénomène de désactivation du biochar, par dépôt de coke, au cours du craquage de toluène. En effet, la désactivation est plus rapide pour des biochars microporeux que ceux présentant une partie mésoporeuse. Enfin, un modèle numérique de ces phénomènes a été proposé afin de comprendre et caractériser le processus de craquage du toluène sur un lit de biochar activé et sa désactivation par la suite.

Mots clés : Biochar, Activation physique, Craquage catalytique, Modélisation multi-physique

Abstract

Thermochemical conversion processes, such as pyrolysis and gasification, transform part of the biomass and waste into a solid product called biochar. While the main product in some thermochemical processes is synthesis gas and/or oils, the solid co-product or biochar cannot be neglected, and its recovery can offer economic potential for these processes.

Syngas from gasification can be used as a fuel to power a heat engine or gas turbine. The tars present in these gases impose serious limitations on the development of these processes. Syngas must be cleaned, by removing or reducing tars, before use to avoid damaging engines or turbines. Low levels of tars are imposed, often less than 50 mg.Nm⁻³ for combustion engines and less than 0.5 mg.Nm⁻³ for gas turbines.

The catalytic cracking of tars in the presence of a biochar is promising option, both technically and economically, and biochars appear to have excellent catalytic potential for this purpose. Understanding this type of process is crucial to its design, scale-up and optimization.

We began by studying the influence of activation conditions on the textural properties (specific surface area and pore size distribution) of biochar derived from beechwood. We showed the effect of the conversion rate during activation and of the activating agent (H₂O and CO₂) on the textural properties, and therefore on the quality of the biochar obtained. In addition, we found a compromise between surface development and biochar consumption during activation in order to maximize the available surface area.

In the second part of the study, we investigated the influence of biochar properties on the catalytic cracking of toluene. We demonstrated the effect of physical activation of biochar on toluene cracking. The toluene conversion rate increased from 28% during thermal cracking to

99% in the presence of certain activated biochars. We have shown that increasing the specific surface area of biochars after the activation step improves their catalytic activity. The porous network developed after activation would improve the diffusion of pollutants within the biochar and multiply the number of active sites available for cracking. We have also shown that the pore size distribution plays a role in the deactivation of the biochar by coke deposition during toluene cracking. Deactivation is faster for microporous biochars than for those with a mesoporous part. Finally, a numerical model of these phenomena was proposed in order to understand and characterize the toluene cracking process on a bed of activated biochar and its subsequent deactivation.

Key words: Biochar, Physical activation, Catalytic cracking, Multi-physics modelling

Table des matières

Résumé	3
Abstract	4
Liste des figures	10
Liste des tableaux	13
Introduction générale	14
Chapitre 1 : Etude bibliographique	18
1.1 Le potentiel énergétique de la biomasse	19
1.2 Les voies de valorisation de la biomasse	21
1.2.1 Les procédés de conversion biochimique	21
1.2.2 Les procédés de conversion thermochimique	22
1.2.2.1 La combustion	22
1.2.2.2 La liquéfaction	22
1.2.2.3 La pyrolyse	22
1.2.2.4 La gazéification	23
1.2.3 Les réacteurs de gazéification	25
1.3 Les goudrons	28
1.3.1 Définition et classification des goudrons	28
1.3.3 Formation des goudrons	31
1.3.4 Élimination des goudrons	34
1.3.4.1 Séparation physique	34
1.3.4.2 Craquage des goudrons	35
1.4 Le biochar	38
1.4.1 Généralités	38
1.4.2 Applications	39
1.4.3 Propriétés physico-chimiques	40
1.4.3.1 Propriétés texturales	40
1.4.3.2 Propriétés structurales	46
1.4.3.3 Propriétés chimiques	48
1.4.4 Activation	49
1.4.4.1 Activation chimique	49
1.4.4.2 Activation physique	49
1.5.4 Liens entre les propriétés du biochar et le craquage catalytique des goudrons	53
1.5.4.1 Rôle de la matrice carbonée	54
1.5.4.2 Rôle des espèces minérales	54

1.5.4.3 Rôle des propriétés texturales : surface spécifique et porosité	55
1.5 Craquage catalytique du toluène sur le biochar.....	55
1.5.1 Conditions opératoires.....	56
1.5.2 Formation des suies	58
1.5.3 Désactivation du biochar	59
Conclusion.....	60
Chapitre 2 : Matériels et méthodes.....	62
Introduction	63
2.1 Production et activation des biochars	63
2.1.1 Carbonisation	63
2.1.1.1 Matières premières	63
2.1.1.2 Four de carbonisation	64
2.1.1.3 Procédure expérimentale de carbonisation	65
2.1.2 Activation physique.....	66
2.1.2.1 Réacteur d'activation.....	66
2.1.2.2 Mode opératoire	67
2.1.2.3 Analyse des gaz	68
2.1.2.4 Méthodes de détermination de taux de conversion du biochar : activation sous CO ₂ et H ₂ O	69
2.1.2.5 Conclusion sur l'élaboration des biochars activés.....	70
2.2 Craquage du toluène sur un lit de biochar	71
2.2.1 Le réacteur Aligator : description et mise au point	71
2.2.2 Montage expérimental complet	72
2.2.2.1 Description	72
2.2.2.2 Dispositif d'injection de toluène	74
2.2.2.3 Méthodes d'analyse	76
2.2.3 Méthodologie	77
2.2.4 Etablissement du bilan massique.....	79
2.2.5 Choix de durée d'essai	80
2.3 Caractérisation des biochars	83
2.3.1 Propriétés physico-chimiques.....	83
2.3.2 Propriétés texturales et morphologiques	84
2.3.3 Propriétés structurales	85
Conclusion.....	85
Chapitre 3 : Activation physique de biochar : influence des conditions opératoires sur les propriétés du biochar.....	86

Introduction	87
3.1 Activation de biochar brut	87
3.1.1 Cinétiques d'activation sous CO ₂ ou H ₂ O.....	87
3.1.2 Mécanismes réactionnels de l'activation.....	90
3.2 Production des biochars activés.....	94
3.3 Evolution des propriétés texturales des biochars durant l'activation sous CO ₂ et H ₂ O.....	95
3.3.1 Surface spécifique	96
3.3.2 Distribution des tailles des pores.....	98
3.3.3 Evolution de la distribution des tailles des pores durant l'activation.....	100
3.3.3.1 Analyse quantitative : Isothermes de N ₂	100
3.3.3.2 Analyse qualitative : MET.....	101
3.3.4 Effet de l'agent d'activation et du taux de conversion de biochar	101
3.4 Propriétés structurales	102
3.4.1 Composition chimique	102
3.4.2 Structure carbonée.....	102
3.4.3 Morphologie	105
3.4.3.1 MEB	105
3.4.3.2 MEB-EDX.....	107
Conclusion.....	110
Chapitre 4 : Craquage catalytique du toluène sur un lit de biochar	111
Introduction	112
4.1 Effet de la température	112
4.1.1 Taux de conversion du toluène.....	113
4.1.2 Bilans massiques	114
4.1.2.1 Craquage thermique	114
4.1.2.2 Craquage catalytique	116
4.2 Influence des propriétés texturales des biochars	121
4.2.1 Effet de la surface spécifique	122
4.2.2 Bilans massiques	124
4.3 Désactivation du biochar	126
4.3.1 Dépôt de coke.....	126
4.3.2 Composition du gaz.....	127
4.3.3 Surface spécifique et distribution de la taille des pores.....	130
4.3.3.1 Effet de la température	130
4.3.3.2 Effet de la durée d'essai	133
4.3.3.3 Images MET et DRX après craquage.....	136

Conclusion.....	139
Chapitre 5 : Modélisation des phénomènes d'activation du biochar et de craquage du toluène	140
Introduction	142
5.1 Modélisation de la cinétique apparente de l'activation physique du biochar.....	142
5.1.1 Modèle cinétique de Langmuir-Hinshelwood	142
5.1.2 Détermination des paramètres cinétiques des modèles VRM, SCM et RPM.....	145
5.2 Modélisation numérique du réacteur de craquage de toluène sur un lit de biochar activé.....	148
5.2.1 Transferts thermiques à l'échelle d'un lit fixe.....	148
5.2.2 Modèle réactionnel et cinétique de réaction.....	150
5.2.3 Modèle numérique.....	151
5.2.3.1 Hypothèses principales du modèle	151
5.2.3.2 Phase gazeuse	152
5.2.3.3 Milieu poreux	153
5.2.3.7 Conditions aux limites.....	155
5.2.4 Résolution numérique.....	156
5.2.5 Résultats	157
5.2.6 Désactivation du biochar	160
Conclusion.....	162
Conclusion générale et perspectives	163
Annexe 1	166
Annexe 2	170
Références	172

Liste des figures

Figure 1.1 : Mix énergétique et production d'énergie renouvelable en France en 2021 (en énergie primaire). Source : ministère de la transition énergétique.....	20
Figure 1.2 : Les composants principaux de la biomasse lignocellulosique : cellulose, hémicellulose et lignine.....	21
Figure 1.3 : Schémas simplifiés des principaux types de réacteurs de gazéification (ici, l'air est utilisé comme agent gazéifiant) [29].....	26
Figure 1.4 : Composition moyenne des goudrons de gazéification de biomasse [4].....	31
Figure 1.5 : Formation des goudrons issus de la biomasse et exemples des composés formés (d'après Milne et Evans [28]).....	32
Figure 1.6 : Evolution de la formation des goudrons (d'après Elliot [34])	32
Figure 1.7 : Répartition des catégories de goudrons selon la température de pyrolyse de biomasse pour un temps de séjour du gaz de 0,3 s [28]	33
Figure 1.8 : Production des goudrons en fonction de la température de traitement [41].....	34
Figure 1.9 : Maturation de goudrons vers les suies dans une flamme [46]	36
Figure 1.10 : Vue de coupe d'une particule poreuse avec différentes formes de pores : fermé (F), rugosité (R), borgne (B), traversant (T), Interconnecté (I), d'après [79].....	41
Figure 1.11 : (A) Monocouche et (B) multicouche d'adsorption physique [81]	42
Figure 1.12 : Classification des isothermes de sorption selon l'IUPAC [84].....	43
Figure 1.13 : Classification des hystérésis de sorption [85]	44
Figure 1.14 : Surface spécifique et porosité des biochars de pyrolyse entre 300°C et 1000°C [92]	46
Figure 1.15 : Types de défauts dans les feuillets de graphène : (a) mono-lacune, (b) bi-lacune, (c) défaut de Stone-Wales [94]	46
Figure 1.16 : Diffractogramme de biochars issus de pyrolyse de balles de riz à différentes températures [95]	47
Figure 1.17 : Evolution de la surface spécifique déterminée par les isothermes de CO ₂ à 25°C en fonction de l'avancement d'activation sous 50% CO ₂ + 50% de H ₂ O à différentes températures d'un biochar issu de déchets agricoles [104]	53
Figure 1.18 : Diffusion du goudron dans un réseau poreux du biochar activé [129]	55
Figure 1.19 : Etapes de transport et de réaction de la catalyse hétérogène [26].....	56
Figure 1.20 : Exemple du mécanisme HACA (H-abstraction-C ₂ H ₂ -addition) avec le benzène [134] .	58
Figure 1.21 : Mécanisme de formation de suie par l'addition de deux aromatiques de benzène [135]	58
Figure 1.22 : Evolution de dépôt de coke lors de conversion du toluène sur AA : biochar de bois d'aulne, BA : biochar de bois de hêtre, PA : biochar de bois de pin [39]	59
Figure 1.23 : Evolution de conversion du toluène en fonction du temps sur les AA : biochar de bois d'aulne, BA : biochar de bois de hêtre, PA : biochar de bois de pin [39].....	60
Figure 2.1 : biomasse entrante, copeaux de bois de hêtre	63
Figure 2.2 : Dispositif expérimental de carbonisation pour la production de biochar.....	65
Figure 2.3 : Installation expérimentale pour l'activation du biochar	67
Figure 2.4 : Méthode d'échantillonnage : (a) Diviseur rotatif, (b) Méthode des quarts	68
Figure 2.5 : Schéma de la ligne d'échantillonnage du gaz à la sortie de l'activation	69
Figure 2.6 : Réacteur développé au CIRAD pour les tests de craquage de toluène	72
Figure 2.7 : Montage expérimental	73
Figure 2.8 : Schéma de la double enveloppe thermorégulée et photo du barboteur.....	75
Figure 2.9 : Les systèmes d'analyses : (a) la GC-MS (condensables), (b) la micro-GC (incondensables)	77

Figure 2.10 : Stabilisation de la concentration initiale du toluène à 2400 ppm vol. avant l'essai du craquage	81
Figure 2.11 : Evolution de la concentration volumique du toluène et de benzène à la sortie du réacteur du craquage sur le biochar CO ₂ -X25 à 850 °C et à 0,13 s de temps de contact	81
Figure 2.12 : Evolution du taux de conversion du toluène en fonction du temps lors du craquage de toluène à 850 °C et à 0,13 s de temps de contact sur le biochar CO ₂ -X25	82
Figure 3.1 : Cinétiques d'activation de biochar sous CO ₂ et sous H ₂ O	88
Figure 3.2 : Evolution de la réactivité durant l'activation sous CO ₂ et H ₂ O	90
Figure 3.3 : Evolution des pressions partielles de (a) CO et (b) CO ₂ durant l'activation sous CO ₂	91
Figure 3.4 : Concentrations des gaz à la sortie durant l'activation sous H ₂ O	93
Figure 3.5 : Influence du temps d'activation sur le taux de conversion du biochar durant l'activation	94
Figure 3.6 : Evolution de la surface spécifique avec le taux de conversion durant l'activation	97
Figure 3.7 : Isothermes de sorption d'azote à -196 °C des biochars activés sous CO ₂ (a), biochars activés sous H ₂ O (b) et leurs distributions de taille de pore correspondantes (c) et (d)	99
Figure 3.8 : Evolution des ratio V_{micro}/V_t et $V_{\text{mésop}}/V_t$ en fonction du taux de conversion (● : biochars activés sous CO ₂ , + : biochars activés sous H ₂ O)	100
Figure 3.9 : Images MET des biochars activés à 25% de conversion, en haut activés sous CO ₂ et en bas activés sous H ₂ O	101
Figure 3.10 : Diffractogrammes des biochars brut, CO ₂ -X51 et H ₂ O-X55	103
Figure 3.11 : Déconvolution du pic (002) et de la bande γ du diffractogramme pour la caractérisation des structures carbonées [26]	104
Figure 3.12 : Images MEB de la surface des biochars brut, CO ₂ -X51 et H ₂ O-X55	106
Figure 3.13 : Illustrations des pics des composés détectés par l'analyse MEB-EDX des biochars brut, CO ₂ -X51 et H ₂ O-X55	109
Figure 4.1 : Evolution du taux de conversion du toluène sur un lit de billes de quartz et un lit du biochar activé H ₂ O-X27 en fonction de la température	114
Figure 4.2 : Dépôt des suies sur la paroi du réacteur après le craquage thermique à 900 °C	115
Figure 4.3 : Bilan massique sur le craquage thermique de toluène à 850 °C et à 900 °C	116
Figure 4.4 : Evolution de la composition des gaz incondensables à la sortie du réacteur lors du craquage catalytique du toluène	117
Figure 4.5 : Bilan massique sur le craquage catalytique du toluène sur un lit du biochar activé à différentes températures	118
Figure 4.6 : Bilan massique sur le craquage catalytique du toluène rapporté au toluène converti à différentes températures	119
Figure 4.7 : Schéma réactionnel de craquage du toluène	121
Figure 4.8 : Evolution du taux de conversion du toluène en fonction de la surface spécifique lors du craquage catalytique à 750°C et 850°C	124
Figure 4.9 : Bilan massique de craquage de toluène à 750 °C sur les différents biochars activés	125
Figure 4.10 : Bilan massique de craquage de toluène à 850 °C sur les différents biochars activés ...	126
Figure 4.11 : Evolution du taux de conversion moyen du toluène et de déposition du coke lors du craquage du toluène sur un lit du biochar H ₂ O-X27 à 850 °C et à 0,13 s en fonction du temps	127
Figure 4.12 : Evolution de la teneur volumique de H ₂ et de CO en fonction du temps lors du craquage du toluène sur le biochar H ₂ O-X27 à 850°C	129
Figure 4.13 : Evolution du taux de conversion du toluène et de la surface spécifique du biochar H ₂ O-X27 en fonction de la température du craquage	131

Figure 4.14 : Evolution de la surface spécifique des biochars après craquage du toluène à 750°C et à 850°C.....	132
Figure 4.15 : Evolution des volume microporeux et mésoporeux après craquage du toluène sur le biochar H ₂ O-X27 à différentes températures	133
Figure 4.16 : Evolution du taux de conversion moyen du toluène et de la surface spécifique du biochar H ₂ O-X27 en fonction de la durée d'essai.....	134
Figure 4.17 : Evolution des volume microporeux et mésoporeux après craquage du toluène sur le biochar H ₂ O-X27 à 850°C et aux différentes durées de manipulation.....	135
Figure 4.18 : Evolution du taux de conversion moyen du toluène et de la surface spécifique des biochars CO ₂ -X25 et H ₂ O-X27 en fonction de la durée d'essai.....	136
Figure 4.19 : images MET du biochar activés H ₂ O-X27 après craquage à 850°C à différentes durées de manipulation.....	137
Figure 4.20 : Diffractogrammes des biochars CO ₂ -X25 et H ₂ O-X27 avant et après craquage à 850°C et pendant 60 min	138
Figure 5.1 : Modélisation de la cinétique d'activation du biochar sous CO ₂ à 900°C et H ₂ O à 800°C	147
Figure 5.2 : Evolution des surfaces disponibles expérimentales (Sav.) et modélisées (SRPM) durant l'activation	148
Figure 5.3 : Modes de transferts thermiques en lit fixe selon Hobbs et al. [190].....	149
Figure 5.4 : Représentation schématique du domaine de calcul.....	152
Figure 5.5 : Représentation des conditions aux limites en température	156
Figure 5.6 : Simulation numérique du profil de température dans le réacteur de craquage de toluène avec le logiciel COMSOL Multiphysics®	157
Figure 5.7 : Simulation numérique du profil de vitesse dans le réacteur de craquage du toluène avec le logiciel COMSOL Multiphysics®	158
Figure 5.8 : Simulation numérique du profil de concentration molaire du toluène dans le réacteur de craquage avec le logiciel COMSOL Multiphysics®.....	159
Figure 5.9 : Evolution du taux de conversion du toluène en fonction de la température lors du craquage homogène et hétérogène.....	160
Figure 5.10 : Evolution des taux de conversion moyen du toluène expérimental et numérique en fonction du temps	162
Figure A1.1 : schéma de la zone isotherme dans le réacteur de craquage.....	167
Figure A1.2 : Effet de la température sur la constante de vitesse apparente lors du craquage thermique et catalytique du toluène.....	168
Figure A2.1 : Evolution de la concentration volumique d'H ₂ (a) et de CO (b) au cours de craquage de toluène à 750 °C sur les différents lits de biochar	170
Figure A2.2 : Evolution de la concentration volumique d'H ₂ (a) et de CO (b) au cours de craquage de toluène à 850 °C sur les différents lits de biochar	171

Liste des tableaux

Tableau 1.1 : Paramètres opératoires des procédés de pyrolyse et rendements typiques des produits de pyrolyse de bois.....	23
Tableau 1.2 : Principales réactions impliquée dans le mécanisme de gazéification [9], [18], [19]	24
Tableau 1.3 : Composition moyenne du gaz de synthèse pour les différentes technologies de gazéification à l'air [19].....	27
Tableau 1.4 : Seuils de tolérances des moteurs à combustion, turbine à gaz et piles à combustible aux contaminants.....	27
Tableau 1.5 : Composés principaux des goudrons issus de la biomasse selon le type de procédé [34]29	
Tableau 1.6 : Classification des goudrons selon la solubilité et la condensabilité [35]	30
Tableau 1.7 : Avantages et inconvénients des principaux catalyseurs de craquage des goudrons (adapté de [19])	37
Tableau 1.8 : Différentes applications du biochar et principales propriétés d'intérêt (adapté de Semaan et al. [76])	39
Tableau 1.9 : Description des différents types d'isothermes de sorption	43
Tableau 1.10 : Corrélation entre les hystérésis et la forme des pores	44
Tableau 1.11 : Surfaces spécifiques de biochar en fonction de la nature de la biomasse et de la température de pyrolyse.	45
Tableau 1.12 : Quelques exemples de biochars de pyrolyse et leurs compositions chimiques.....	48
Tableau 1.13 : Evolution de la surface spécifique et la porosité au cours de l'activation physique à des conditions opératoires différentes	51
Tableau 1.14 : Conversion du toluène sur le biochar	57
Tableau 2.1 : Différents biochars produits	71
Tableau 2.2 : Débit de gaz et vitesse horaire à l'entrée du lit de biochar activé à différentes températures	75
Tableau 3.1 : Comparaison des taux de conversion des biochars activés calculés par les deux méthodes	95
Tableau 3.2 : Propriétés texturales des biochars activés	96
Tableau 3.3 : Analyses immédiates et élémentaires des biochars brut et activés.....	102
Tableau 4.1 : Conditions opératoires de craquage du toluène sur les billes de quartz et sur le biochar H ₂ O-X27.....	113
Tableau 4.2 : Propriétés des biochars utilisés et leurs résultats de craquage du toluène à 750°C et à 850°C.....	122
Tableau 5.1 : Détermination des paramètres cinétiques selon VRM, SCM et RPM.....	146
Tableau A1.1 : Paramètres cinétiques du craquage thermique et catalytique du toluène	169

Introduction générale

Les émissions de gaz à effet de serre (GES) depuis 1990 s'élèvent à un total de 1000 milliards de tonnes de CO₂ équivalent [1]. Elles se sont par ailleurs accentuées au cours de la dernière décennie avec 59 milliards de tonnes de CO₂ équivalent en 2019, soit 12% de plus qu'en 2010 et 54% de plus qu'en 1990 [1]. Sur ces 10 dernières années, 86% de cette augmentation est due aux combustibles fossiles. La température mondiale sur la période 2011-2020 était de 1,1°C plus élevée que celle sur la période 1850-1900. La vitesse de réchauffement sur les 50 dernières années est sans précédent depuis au moins 2000 ans. En l'absence de mesures rapides, fortes et durables de réduction des émissions de gaz à effet de serre, les scénarios le plus pessimistes prévoient une augmentation de la température à la surface de la terre de 5 à 8,5°C d'ici la fin du siècle [1]. Il est aujourd'hui acté que le réchauffement de la planète va se poursuivre à court terme et devrait atteindre +1,5°C (par rapport à 1850-1900) d'ici 2030 [1]. Afin de limiter le réchauffement en dessous de ce seuil de 1,5°C, il nous faudra atteindre la neutralité carbone vers 2050. Dans le secteur énergétique, la neutralité carbone passera à la fois par une diminution drastique de la consommation des énergies fossiles (charbon, pétrole, gaz) et le recours aux énergies bas carbone. La France a notamment annoncé une réduction de la consommation finale d'énergie de 20% en 2030, en particulier une baisse de sa consommation d'énergie fossile (-40%) et une hausse de la part des énergies renouvelables à 33% de la consommation finale brute d'énergie en 2030 (19% en 2021)[2], [3].

La biomasse est une source d'énergie alternative et prometteuse par de nombreux aspects. Elle est renouvelable, lorsque proprement, et diversifiée (déchets agricoles, résidus forestiers, sous-produits de l'industrie du bois et d'agroalimentaires, etc...).

Les filières de valorisation énergétique de la biomasse par voies thermo-chimiques permettent de convertir la matière lignocellulosique, soit directement en énergie utile, soit en vecteurs énergétiques solides, liquides ou gazeux. La pyro-gazéification génère un mélange de gaz combustibles appelé gaz de synthèse, riche en hydrogène (H₂) et en monoxyde de carbone (CO), et un co-produit solide appelé « biochar ».

Le gaz de synthèse contient des composés organiques lourds appelés goudrons (tars en anglais). De manière générale, ils désignent un mélange complexe d'hydrocarbures aliphatiques ou aromatiques d'un à plusieurs cycles pouvant contenir ou non un hétéroatome. La composition

des goudrons dépend directement des conditions opératoires (température, pression, atmosphère, temps de séjour), du type de réacteur utilisé et de la nature de la biomasse. Certains des composés des goudrons ont la particularité de se condenser à des températures relativement hautes, autour de 300°C, provoquant l'encrassement des installations et en particulier des moteurs ou des brûleurs lors de la production d'électricité ou de chaleur. Les goudrons dans le gaz produit sont également connus pour désactiver les catalyseurs utilisés pour la synthèse de méthane, de carburants liquides, ou autres produits chimiques.

Cette thèse porte sur le craquage catalytique des goudrons, une solution prometteuse pour l'élimination des goudrons soit directement dans les réacteurs de gazéification, soit en sortie de ces derniers. Les niveaux de température sont plus faibles (autour de 800-900°C) que celles nécessaires en craquage thermique (autour de 1200°C). Par ailleurs, les biochars sont connus pour leur activité catalytique lors de la réduction des goudrons, en raison de leurs propriétés physico-chimiques telles que : surface spécifique élevée, structure micro et méso-poreuse, groupements fonctionnels oxygénés en surface, minéraux.... De plus, en raison de leur faible coût de production et leur post traitement simple après désactivation, les biochars constituent une alternative pertinente aux catalyseurs classiques dans les procédés de craquage catalytique des goudrons.

Ainsi nos travaux portent sur le craquage catalytique des goudrons sur un lit de biochars. Le domaine d'étude est donc un milieu poreux réactif traversé par un écoulement gazeux chargé en goudrons. Il est le siège d'un grand nombre de réactions chimiques, homogènes et hétérogènes, contrôlé par des mécanismes de transferts de chaleur et de matière.

La compréhension de l'ensemble des phénomènes mis en jeu est aujourd'hui essentielle pour la conception de réacteur industriel efficace de craquage des goudrons et optimisation.

- Objectifs et organisation de la thèse

L'objectif principal de la thèse est la compréhension du processus de craquage des goudrons sur un lit de biochar. Dans l'optique d'étudier les liens existants entre les propriétés physico-chimiques des biochars et leurs pouvoir catalytique, l'activation physique sous CO₂ et H₂O a été retenue afin de produire des biochars avec différentes surfaces spécifiques et différentes distributions de taille des pores. Par la suite, les biochars activés produits ont été testés comme catalyseurs pour les réactions de craquage des goudrons, avec le toluène comme molécule modèle. Selon Coll et al. [4], le toluène représente les composés aromatiques monocycliques qui forment environ 65% de la composition massique moyenne des goudrons de gazéification

de la biomasse. De plus, l'élimination de ce type de goudrons légers est plus difficile que les goudrons plus lourds [5], c'est aussi pour cette raison que nous nous sommes intéressés à cette molécule modèle.

La mesure des propriétés physico-chimiques, morphologiques et texturales du biochar avant et après chaque étape du processus a été nécessaire pour évaluer l'influence des conditions opératoires de l'activation et du craquage catalytique sur les propriétés du biochar. Enfin, un modèle numérique de ces phénomènes a été proposé afin d'aider à une meilleure compréhension du processus de craquage du toluène sur un lit de biochar et de sa désactivation.

Ce manuscrit relate la méthodologie suivie pour atteindre les objectifs cités ci-dessus, puis présente les principaux résultats obtenus dans le cadre de cette thèse.

Le **Chapitre 1** reprend le contexte général de l'étude pour expliquer les enjeux de la valorisation de la biomasse par conversion thermochimique et, en particulier par pyro-gazéification. Ensuite, les problématiques liées à la présence des goudrons dans le gaz de synthèse sont détaillées. La deuxième partie de ce chapitre consiste elle en une revue bibliographique du craquage catalytique des goudrons sur un lit de biochar et notamment sur les liens entre les propriétés des biochars et leurs pouvoirs catalytiques vis-à-vis du craquage des goudrons.

Le **Chapitre 2** détaille la méthodologie mise en place pour répondre aux objectifs de la thèse. Les dispositifs expérimentaux pour la production du biochar, leur activation, et pour la conversion du toluène sont détaillés. De plus, les différentes méthodes d'analyse et de caractérisation des produits (gaz permanents, goudrons, biochar) sont décrits.

Le **Chapitre 3** présente les résultats de la production de biochar et son activation physique sous deux atmosphères, CO_2 et H_2O . L'influence des conditions opératoires lors de l'activation physique sur les propriétés texturales (surface spécifique et distribution de la taille des pores) est présentée. L'influence de l'avancement de réaction du biochar et de l'agent d'activation sur l'activation sont discutés. Enfin, le compromis entre le développement de la surface et la consommation de biochar pendant l'activation est discuté afin de maximiser la surface spécifique disponible des biochars.

Le **Chapitre 4** est consacré aux résultats obtenus sur l'étude de la conversion du toluène sur un lit de biochar activé pour une gamme de température de 700-900 °C et un temps de contact de 0,13 s. Dans un premier temps, les performances de conversion du toluène sur un biochar activé

sont présentés et comparés à celle d'un matériau inerte, des billes de quartz. Ensuite, l'influence de la surface spécifique des biochars sur le craquage catalytique du toluène a été étudié. Enfin, le rôle de la distribution de la taille des pores dans le phénomène de désactivation des biochars on au cours du craquage de toluène a été investigué. Les bilans massiques et les réactions chimiques mises en jeu sont discutés et interprétés dans les différentes configurations.

Le **Chapitre 5** est dédié, dans une première partie, à la modélisation des cinétiques d'activation des biochars. Puis, dans une deuxième partie, un modèle numérique du réacteur de craquage catalytique du toluène et de la désactivation des biochars est proposé. Une comparaison entre les résultats expérimentaux et numériques est réalisée.

Chapitre 1 : Etude bibliographique

1.1 Le potentiel énergétique de la biomasse

La biomasse se réfère à l'ensemble des produits organiques d'origines végétale ou animale qui sont utilisés à des fins énergétiques ou agronomiques. En général, les plantes ont la capacité de convertir l'énergie solaire en énergie chimique, principalement sous forme de liaisons chimiques impliquant le carbone et l'hydrogène, grâce au processus de photosynthèse. Ce mécanisme de photosynthèse est essentiel pour la création de matière organique et représente une source importante d'énergie stockée dans la biomasse, ce qui la rend précieuse pour une variété d'applications [6].

La biomasse est issue de plusieurs origines : bois, déchets des industries de transformation du bois et d'agro-alimentaires, déchets agricoles (pailles, lisiers...), résidus alimentaires, effluents d'élevages et boues d'épuration. Cette diversité des ressources de biomasse peut permettre la production d'énergie sous différentes formes telle que la chaleur, l'électricité, les combustibles gazeux ou liquides et les biocarburants (l'éthanol par exemple).

La biomasse est une source de production d'énergie qui peut être considérée neutre en termes d'émissions de carbone lorsque la quantité de CO₂ émise lors de son utilisation correspond à celle de CO₂ absorbée par les plantes durant leur croissance. Cela exige une gestion optimale et durable, en particulier des ressources agricoles et forestières. Les gisements mondiaux de biomasse sont en général répartis de manière homogène sur la planète contrairement aux énergies fossiles. De plus, la biomasse est une des rares sources d'énergies renouvelables qui peut être stockée, et par conséquent elle fournit une énergie non intermittente, contrairement aux énergies éolienne et solaire.

Selon le ministère de la transition énergétique français, la biomasse (hors biocarburants) représente la première source d'énergie renouvelable produite en France. Elle constitue environ 37% de la part des énergies renouvelables, devant l'énergie hydraulique, les pompes à chaleur, l'éolien et les biocarburants comme le montre la Figure 1.1. Si on ajoute les biocarburants (10%), le biogaz et les résidus agricoles, la biomasse est à l'origine de plus de 62% de l'énergie produite à partir des sources renouvelables. L'exploitation énergétique de la biomasse est un élément clé de la contribution de la France à ses objectifs de développement des énergies renouvelables. Ces objectifs impliquent une augmentation substantielle de la production d'énergie à partir de sources renouvelables de 260 TWh à l'horizon 2030 pour atteindre une part d'au moins 23% d'énergies renouvelables de la consommation d'énergie primaire [2].

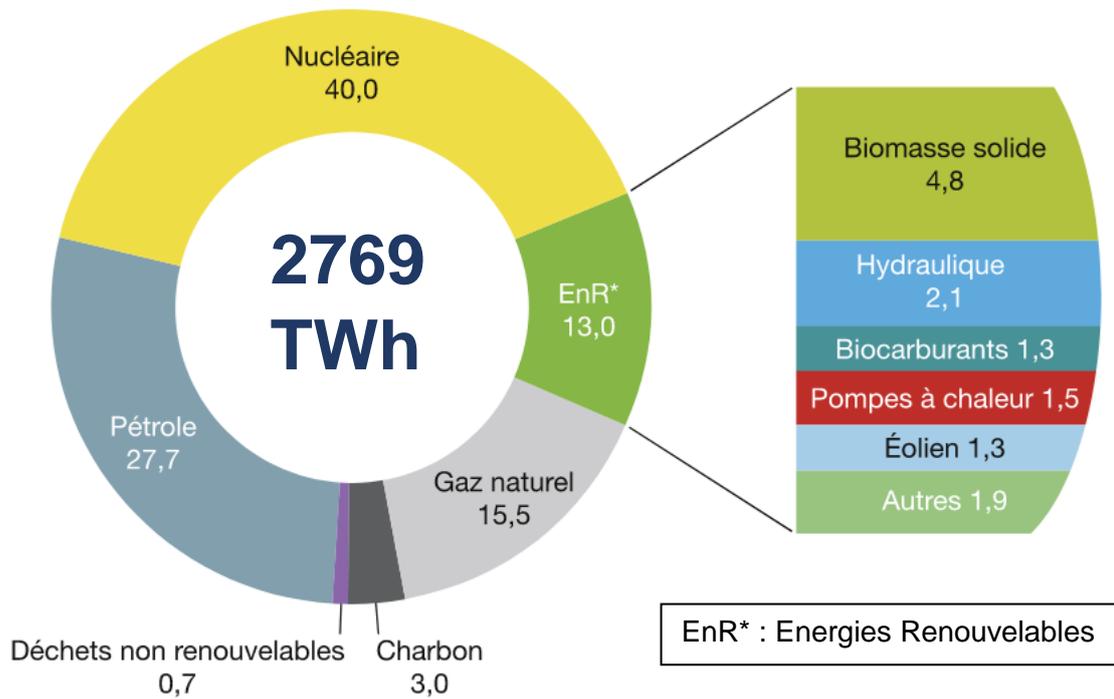


Figure 1.1 : Mix énergétique et production d'énergie renouvelable en France en 2021 (en énergie primaire). Source : ministère de la transition énergétique

Il existe plusieurs types de biomasse telle que la biomasse lignocellulosique (bois, résidus verts, la paille, l'osier, le roseau, la bagasse), oléagineuse : riche en lipides (colza, palmier à huile) et biomasse à glucide (les céréales, les betteraves sucrières et les cannes à sucre) que l'on peut facilement liquéfier. Une attention particulière sera accordée à la biomasse lignocellulosique. Elle forme un biopolymère composé principalement de cellulose (20-60% massique), d'hémicellulose (15-40% massique) et de lignine (10-40% massique) [7]. Ces trois principaux biopolymères sont associés dans des structures tridimensionnelles non uniformes à des degrés différents, comme le montre la Figure 1.2.

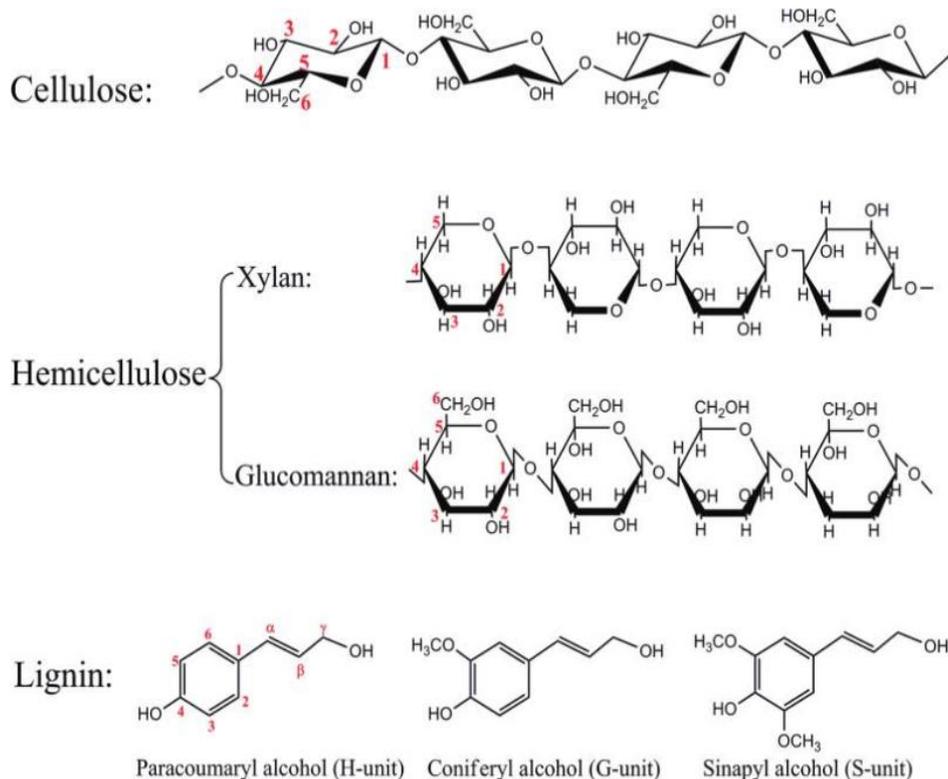


Figure 1.2 : Les composants principaux de la biomasse lignocellulosique : cellulose, hémicellulose et lignine

1.2 Les voies de valorisation de la biomasse

Le choix de la voie de valorisation d'une biomasse dépend de la nature de cette dernière. On peut distinguer les voies dites biochimiques (fermentation, digestion anaérobie) et physicochimique de la voie thermochimique (pyrolyse, gazéification, combustion, liquéfaction) [8]. Cette dernière est spécifique à la biomasse solide dite lignocellulosique.

1.2.1 Les procédés de conversion biochimique

Les deux principaux procédés biochimiques sont la fermentation et la digestion anaérobie. La fermentation implique la conversion enzymatique de la cellulose et de l'hémicellulose en sucres, générant principalement de l'éthanol comme produit final. L'éthanol obtenu peut être employé en tant que carburant pour les moteurs à allumage commandé, souvent mélangé à de l'essence. De plus, il est important de noter que la production d'éthanol de deuxième génération par fermentation de biomasse lignocellulosique gagne en importance, ouvrant ainsi de nouvelles perspectives dans le domaine de la production d'énergie à partir de ressources renouvelables [6].

La digestion anaérobie, ou la méthanisation, permet quant à elle la conversion directe de déchets organiques en un gaz nommé « biogaz » et digestat en absence d'oxygène. Le biogaz produit est un gaz combustible composé principalement de CH₄ (55 à 65%), CO₂ (35 à 45%) et d'impuretés (notamment le H₂S <1%) [9]. Ce gaz peut être valorisé par combustion, en électricité et en chaleur, en biométhane après épuration pour être injecté dans le réseau de gaz, ou bien utilisé en bio-GNV (Gaz Naturel pour Véhicule) comme carburant [9].

1.2.2 Les procédés de conversion thermochimique

La conversion thermochimique de la biomasse lignocellulosique regroupe quatre procédés que sont la combustion, la liquéfaction, la pyrolyse et la gazéification. Ces procédés sont basés sur le craquage des biomolécules sous l'effet de la chaleur. Ils permettent dans un premier temps de transformer la biomasse en combustibles gazeux ou liquides plus faciles à manipuler et à transporter. Ensuite, ces combustibles (huiles de pyrolyse ou de liquéfaction, gaz de synthèse) sont soit utilisés directement pour la production de chaleur et d'électricité, soit convertis en autre forme de combustibles (biocarburants liquides par exemple) [10].

1.2.2.1 La combustion

C'est une réaction d'oxydation exothermique de la biomasse qui se déroule en excès d'oxygène. Ce procédé fournit de l'énergie contenue dans les gaz chauds produits (850-1200°C). La chaleur produite peut être valorisée par le chauffage domestique et collectif ou bien par la production d'électricité par l'intermédiaire d'une phase et un cycle de Rankine [8].

1.2.2.2 La liquéfaction

C'est la transformation directe de la biomasse en phase liquide à des faibles températures (200-450 °C) et sous haute pression (200-500 bar) en présence de catalyseurs. La liquéfaction permet d'atteindre un rendement en liquide jusqu'à 95% et une bonne qualité du liquide produit à haute valeur énergétique (jusqu'à 35 MJ.kg⁻¹) et à faible teneur en oxygène [11]. Le liquide obtenu peut être valorisé en biodiesel après une étape de raffinage ou alimenter en combustibles des turbines ou chaudières [12].

1.2.2.3 La pyrolyse

C'est une dégradation thermique de la biomasse à des températures modérées (350-700 °C) en absence d'agent oxydant. La biomasse est alors décomposée en trois phase : gazeuse, solide (biochar) et condensable (huile) [13]. L'origine de la biomasse et les conditions opératoires,

telles que la température, la vitesse de chauffe, la pression, la taille des particules et le temps de séjour, jouent un rôle important sur la composition des produits de la pyrolyse. La vitesse de chauffe est le paramètre le plus influant en ce qui concerne la composition des produits de pyrolyse. En effet, la pyrolyse lente (appelé procédé de carbonisation dans ce cas) produit principalement du biochar, en revanche la pyrolyse rapide produit majoritairement des huiles pyrolytiques [14]. La gamme des principaux paramètres opératoires et les rendements typiques de cette voie de conversion sont donnés dans le Tableau 1.1 [15], [16].

Tableau 1.1 : Paramètres opératoires des procédés de pyrolyse et rendements typiques des produits de pyrolyse de bois

Propriétés	Pyrolyse lente [15], [17]	Pyrolyse rapide [16]
Température	350-800	~500
Vitesse de chauffe ($^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$)	0,1-1	250-300
Temps de séjour (s)	600-2000	~secondes
Rendement en biochar (% massique, à base sèche)	35	12
Rendement en gaz (% massique)	20-50	13
Rendement en liquide (% massique)	30	75

Le biochar produit est composé majoritairement de carbone fixe ; il est considéré comme relativement stable. Pour certaines applications (catalyse, filtration, amendement), les biochars peuvent être activés afin d'améliorer leurs propriétés. Les huiles produites lors de pyrolyse peuvent être utilisées comme carburant après purification et raffinage.

1.2.2.4 La gazéification

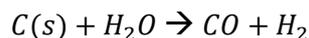
C'est une réaction qui consiste à transformer la biomasse en gaz combustible (gaz de synthèse ou « syngas ») essentiellement formé d'hydrogène H_2 , de monoxyde de carbone CO et d'une faible quantité d'hydrocarbures légers (CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6). Le gaz de synthèse peut contenir des gaz non combustibles tels que le CO_2 , l' H_2O , et le N_2 dans le cas d'une gazéification à l'air. La gazéification se déroule en présence d'un agent oxydant (air, oxygène, vapeur d'eau, CO_2) et à des températures plus ou moins élevés (700-1200 $^{\circ}\text{C}$). Le procédé de gazéification met en jeu 4 étapes de transformation thermochimique : le séchage, la pyrolyse, l'oxydation partielle et la réduction. Les réactions mises en jeu peuvent être simplifiées à celle présenter dans le Tableau 1.2.

Tableau 1.2 : Principales réactions impliquée dans le mécanisme de gazéification [9], [18], [19]

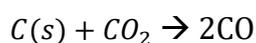
Réactions chimiques			ΔH_r^0 (KJ. mol ⁻¹)	
Pyrolyse	Biomasse	→	Goudrons (CH_xO_2), $CO, CO_2, CH_4, H_2,$ H_2O, C (Biochar)	-
	Goudrons	→	$CO, CO_2, CH_4, H_2,$ C_xH_y	-
Réactions homogènes	$CH_4 + CO_2$	→	$2CO + 2H_2$	247
	$CH_4 + H_2O$	→	$CO + 3H_2$	206
	$CO + H_2O$	→	$CO_2 + H_2$	-40,9
	$H_2 + \frac{1}{2}O_2$	→	H_2O	-242
	$CO + \frac{1}{2}O_2$	→	CO_2	-283
	$CH_4 + \frac{1}{2}O_2$	→	$CO + 2H_2$	-110
Réactions hétérogènes	$C + CO_2$	→	$2CO$	159,9
	$C + H_2O$	→	$CO + H_2$	118,5
	$C + 2H_2$	→	CH_4	-87,5
	$C + O_2$	→	CO_2	-393,5
	$C + \frac{1}{2}O_2$	→	CO	-123,1

Si l'oxygène est absent et la totalité des gaz de pyrolyse est convertie en dioxyde de carbone et en vapeur d'eau lors de l'oxydation partielle, la réduction du carbone (biochar) peut être résumée à seulement deux réactions hétérogènes endothermique :

- La gazéification à la vapeur d'eau du carbone solide (vapogazéification)



- La gazéification au dioxyde de carbone du carbone solide (Boudouard)



La cinétique de ces deux réactions est assez lente par rapport à la cinétique de réactions de pyrolyse, en particulier la réaction de Boudouard. Elle a une cinétique 2 à 5 fois plus lente que

la réaction de vapogazéification [20]–[24]. La température a une influence très significative sur la vitesse de gazéification. Elle augmente d'un facteur de 9 lorsque la température de gazéification passe de 800 à 1000 °C [25].

Ces deux dernières réactions nous intéressent particulièrement dans cette étude, car ce sont les mêmes réactions qui interviennent dans le processus d'activation physique des biochars.

1.2.3 Les réacteurs de gazéification

On distingue trois principaux types de réacteurs de gazéification : les réacteurs à lit fixe, les réacteurs à lit fluidisé et les réacteurs à lit entraîné (Figure 1.3). Plusieurs paramètres tels que : le mode d'introduction de la biomasse, le sens de l'écoulement de la biomasse et de l'oxydant, le mode d'évacuation des cendres, les moyens supportant le combustible solide dans le réacteur et la source de la chaleur fournie au réacteur caractérisent les réacteurs de gazéification [10], [26], [27].

- Réacteur à lit fixe :

- Contre-courant (Figure 1.3 (a)) : La biomasse est toujours introduite par le haut et l'agent gazéifiant rentre par le bas du réacteur et passe à travers un lit de char chauffé élevant la température du gaz à 1000 - 1400 °C. Ce gaz chaud ascendant (updraft) rencontre ensuite les charges descendantes qui sont alors pyrolysées. Le gaz produit est évacué par le haut du réacteur. Le contact entre les entrants et le gaz étant bref, les goudrons produits n'ont pas le temps d'être craqués par l'agent gazéifiant. D'où la quantité de goudrons produite est importante (à l'ordre de 50 g.Nm⁻³) [28]. Les lits fixe à contre-courant sont utilisés pour une puissance inférieure à 20 MWth.
- Co-courant (Figure 1.3 (b)) : La biomasse est injectée en haut du gazogène et l'agent gazéifiant est introduit au-dessus de la zone de réduction et brûle la plupart des goudrons produits. La biomasse circule, avec les gaz produits, à co-courant vers le bas du réacteur (downdraft). Les températures du gaz au sein du gazogène sont comprises entre 700 et 1200°C, la concentration en goudrons en sortie est faible (environ 1 g.Nm⁻³) [28]. Les lits fixe à co-courant sont plutôt adaptés aux faibles puissances, généralement inférieure à 5 MWth.

- Réacteur à lit fluidisé (Figure 1.3 (c)) :

Dans un gazéifieur à lit fluidisé (dense ou circulant), l'agent gazéifiant est en contact quasi-permanent avec les particules solides. Les températures sont de l'ordre de 800-1000°C. La majorité des goudrons formés sont brûlés à mesure qu'ils sont produits. En conséquence, la quantité de goudrons produite est plus faible que celle de lit fixe à contre-courant (environ 10 g.Nm⁻³).

- Réacteur à lit entraîné (Figure 1.3 (d)) :

Cette technologie fonctionne à une température autour de 1500°C et sous pression de 20 à 50 bars. Ce type de réacteur nécessite une granulométrie de biomasse très faible (inférieure à 0,1 mm). Adaptés aux grandes productions (supérieures à 100 MWth), les réacteurs à flux entraîné sont cependant plus difficiles à opérer. Ils ont l'avantage de produire peu de goudrons (environ de 10 mg.Nm⁻³).

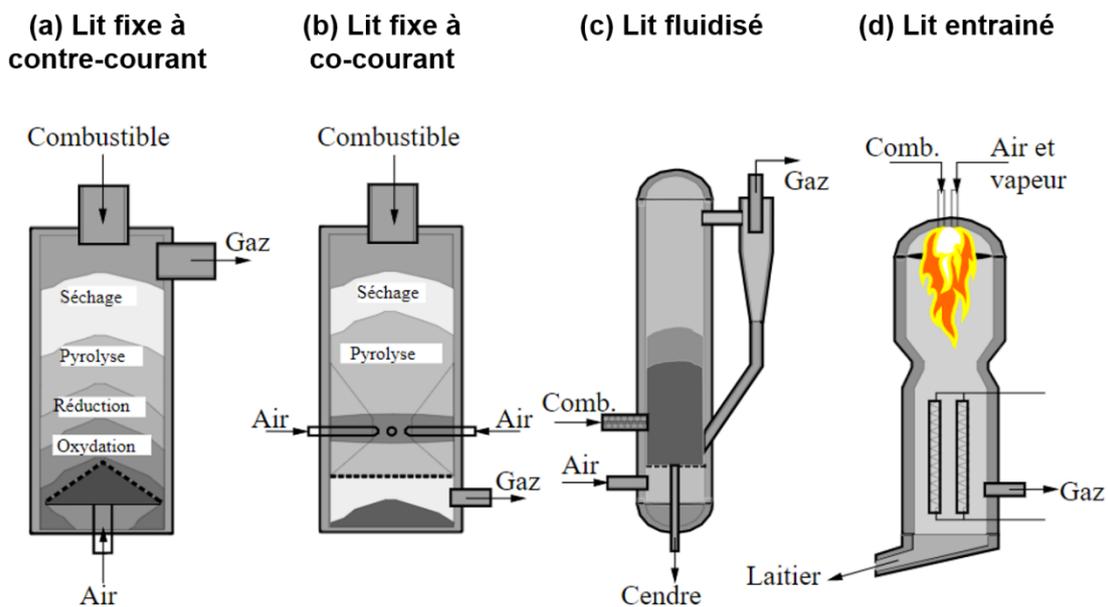


Figure 1.3 : Schémas simplifiés des principaux types de réacteurs de gazéification (ici, l'air est utilisé comme agent gazéifiant) [29]

En plus du gaz de synthèse, l'un des principaux produits de la gazéification est le résidu solide appelé « biochar », composé de carbone (80-90%), de traces d'oxygène, d'hydrogène et d'inorganiques. Il est composé également d'autres produits en quantités plus faibles comme les particules de suies et les goudrons. La présence des goudrons dans le gaz de synthèse est problématique, et leur teneur varie en fonction de la technologie de gazéification utilisées (Tableau 1.3).

Tableau 1.3 : Composition moyenne du gaz de synthèse pour les différentes technologies de gazéification à l'air [19]

Composé	Lit fixe co-courant	Lit fixe contre-courant	Lit fluidisé dense	Lit fluidisé circulant	Lit entraîné
Goudrons (g.Nm ⁻³)	0,01-32	1-150	0,01-180	0,7-30	0,001-24
Particules (mg.Nm ⁻³)	0,1-8	0,1-3	n.c	8-100	
H₂ (% vol.)	15-21	10-14	5-16,3	15-22	
CO (% vol.)	10-22	15-20	9,9-22,4	13-15	n.c
CO₂ (% vol.)	11-13	8-10	9,9-19,4	13-15	
CH₄ (% vol.)	1-5	2-3	2,2-6,2	2-4	
C₂H_{i={2,4,6}} (% vol.)	0,5-2	n.c	0,2-3,3	0,1-1,2	
N₂ (% vol.)	Reste	Reste	41,6-61,6	Reste	

n.c : non communiqué

Le choix d'une technologie de gazéification dépend de plusieurs paramètres tels que la puissance nécessaire, le type de biomasse disponible, ou encore des contraintes liées au type d'installation en aval du gazéifieur [29]. Ce dernier critère mérite une attention particulière parce que les procédés d'exploitation du gaz de synthèse en aval du réacteur de gazéification tels que les moteurs à combustion, les turbines à gaz ou les piles à combustibles imposent une qualité du gaz de synthèse en termes de composition et de teneurs en impuretés (goudrons, particules solides, composés halogénés, soufrés, alcalins) (Tableau 1.4).

Tableau 1.4 : Seuils de tolérances des moteurs à combustion, turbine à gaz et piles à combustible aux contaminants

	Moteur à combustion [30]	Turbine à gaz [28], [30]	Piles à combustible MCFC [31]
Goudrons (mg.Nm ⁻³)	< 50	< 0,5	< 10 à 500
Particules (mg.Nm ⁻³)	< 50	< 30	< 1
Taille de particules (µm)	< 10	< 5	< 1
Alcalins (mg.Nm ⁻³)		< 1	
Métaux	0,025-1 ppm	0,025-1 ppm	1 ppmv
Chlorures	< 10 mg.Nm ⁻³	1 ppmv	1 ppmv
Sulfures (mg.Nm ⁻³)	< 100	1 ppmv	1 ppmv
H₂S (mg.Nm ⁻³)	< 100	< 1	< 2
PCI (MJ.Nm ⁻³)	> 4	> 4	-

1.3 Les goudrons

La partie précédente montre que la présence des goudrons dans le gaz de synthèse est inévitable. Par ailleurs, quelle que soit la technologie de gazéification utilisée (Tableau 1.3) les teneurs demeurent supérieures aux recommandations préconisées (Tableau 1.4). Ainsi les goudrons sont souvent considérés comme le principal verrou de la gazéification qui freine cette technologie. Leurs condensations (jusqu'à des températures de 350 °C) provoquent des problèmes d'encrassement, d'usure, de corrosion et de colmatage des équipements situés en aval du gazéifieur (conduites, filtres, échangeurs, moteurs, ...). Ces goudrons peuvent aussi être responsables de la désactivation de certains catalyseurs utilisés lors de la synthèse de méthane, ou de mélanges d'hydrocarbures [32].

Dans cette partie, nous abordons la définition des goudrons en gazéification et dressons un état de l'art des moyens d'élimination.

1.3.1 Définition et classification des goudrons

Il existe de nombreuses définitions des goudrons, qui varient plus ou moins selon les sources. Ils sont définis de manière générale comme « l'ensemble des composés organiques produits lors d'un traitement thermique ou lors de la gazéification d'une matière organique » [28]. Les goudrons forment un ensemble d'hydrocarbures condensables complexes, incluant des composés d'un ou plusieurs cycles aromatiques qui peuvent contenir des hétéroatomes.

Une des premières définitions officielles des goudrons a été donnée en 1998 par l'Agence Internationale de l'Energie, la Direction Générale de l'Energie de la Commission Européenne et le Département de l'Energie des Etats Unis comme « tout composé organique ayant une masse molaire supérieure à celle du benzène ($78 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) » [33]

Avant cela, Elliot [34] avait proposé en 1988 une première analyse des différents types de goudrons produits en fonction du type de procédé (Tableau 1.5).

Tableau 1.5 : Composés principaux des goudrons issus de la biomasse selon le type de procédé [34]

Pyrolyse flash (450-500 °C)	Pyrolyse flash à haute température (600-650°C)	Gazéification à la vapeur (700-800°C)	Gazéification à la vapeur à haute température (900-1000°C)
Acides	Benzène	Naphtalène	Naphtalène
Aldéhydes	Phénols	Acénaphtylène	Acénaphtylène
Cétones	Catéchol	Fluorène	Phénanthrène
Furanes	Naphtalène	Phénanthrène	Fluoranthène
Alcools	Biphényle	Benzaldéhyde	Pyrène
Fonctions oxygénées	Phénanthrène	Phénol	Acéphénanthrylène
Phénol	Benzofurane	Naphtofurane	Benzanthracènes
Guaiacol	Benzaldéhyde	Benzanthracène	Benzopyrènes
Syringol			HAP HAP 276 MW

Cette classification des goudrons conduit certains composés à se trouver dans plusieurs catégories, comme le phénol. Le benzène et le toluène, qui sont les composés majoritaires en gazéification comme nous le verrons par la suite, ne sont pas indiqués en gazéification dans cette classification. De plus, la limite de température entre les différentes étapes de décomposition / formation des goudrons n'est pas fixe et est notamment dépendante du temps de séjour.

Suite à une analyse des goudrons par spectrométrie de masse avec jet moléculaire (MBMS), Milne et Evans [28], quant à eux, ont proposé en 1998 de classer les goudrons en trois catégories en fonction de la température de pyrolyse ou de gazéification :

1. Les goudrons primaires correspondent aux produits dérivés de la dégradation de la cellulose, de l'hémicellulose (levoglucosane, glycolaldéhyde, furfural) et de la lignine (méthoxyphénol)
2. Les goudrons secondaires correspondent aux condensables phénoliques et oléfines (alcènes)
3. Les goudrons tertiaires incluent les aromatiques et polyaromatiques, lesquels peuvent être divisés en deux sous-catégories selon la présence de groupe alkyl ou non :
 - a. Les goudrons alkyls tertiaires : les composés aromatiques substitués d'un groupement méthyl (méthyl acénaphtylène, méthyl naphtalène, toluène), et l'indène.

- b. Les produits tertiaires condensés : les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) non substitués tels que le benzène, naphthalène, acénaphtylène, anthracène, phénanthracène, pyrène.

Les nombreux travaux de l'ECN (Energy Research Center of Netherlands) en gazéification de biomasse et destruction de goudrons ont conduit ses chercheurs à mettre au point une autre classification basée sur la solubilité, la condensabilité et la composition chimique des goudrons, en particulier lors du développement du procédé OLGA (Oil-based Gas washer) [35]. Ce système dont le classement est présenté dans le Tableau 1.6, considère uniquement les composés secondaires et tertiaires alors que certains composés primaires peuvent encore être présents en gazéification (les furanes par exemple). De plus, le benzène, qui constitue le goudron majoritaire comme nous le verrons par la suite, est exclu de cette classification.

Tableau 1.6 : Classification des goudrons selon la solubilité et la condensabilité [35]

Nomenclature	Description	Propriétés	Composés
Classe 1	Goudrons indétectables par GC	Goudrons très lourds	Fragments de biomasse HAP > 7 cycles
Classe 2	Composés hétérocycliques.	Composés fortement solubles dans l'eau	Pyridine, phénol, crésols, quinoline, isoquinoline, dibenzophenol
Classe 3	Composés aromatiques légers (1 cycle).	Composés condensant à de faibles températures et à des concentrations élevées	Toluène, éthylbenzène, xylène, styrène (benzène exclu)
Classe 4	HAP légers (2-3 cycles).	Composés condensant à des températures intermédiaires et des concentrations plutôt élevées.	Indène, naphthalène, méthyl-naphthalène, biphenyl, acénaphthalène, fluorène, phénanthrène, anthracène
Classe 5	HAP lourds (4-7 cycles).	Composés condensant à des températures relativement élevées et à de faibles concentrations	Fluoranthène, pyrène, chrysène, pérylène, coronène

Dans l'objectif d'obtenir des analyses de goudrons fiables et comparables entre les industriels, les institutions, les scientifiques et tous les acteurs des filières de pyro-gazéification de la

biomasse un texte européen de normalisation des analyses des goudrons issus de la gazéification de la biomasse, le Tar Protocol, a été mis en place en 2005. La définition des goudrons selon ce texte est très proche de celle de Milne et Evans ; elle exclut les composés organiques incondensables comme le méthane et les C_2H_x .

La composition et la teneur des goudrons dans le gaz de synthèse dépend de la nature de la matière première, de la technologie de gazéification ainsi que des conditions opératoires (agents oxydants, températures, temps de séjour, ...). La Figure 1.4 propose une composition moyenne des goudrons issus de la gazéification de biomasse [4].

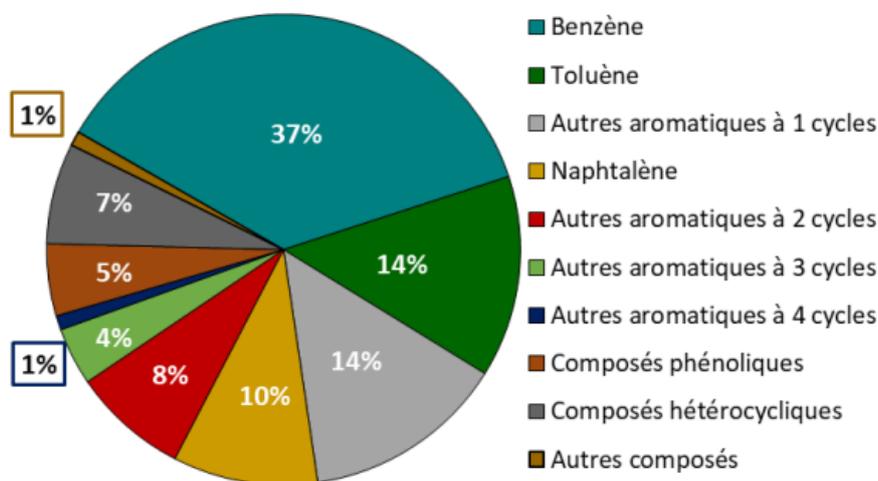


Figure 1.4 : Composition moyenne des goudrons de gazéification de biomasse [4]

On remarque que la majorité des goudrons sont des aromatiques à un cycle, le benzène, le toluène et les autres aromatiques monocycliques, formant plus de 60 % massique des goudrons de gazéification. A noter que le benzène est, quant à lui, un sous-produit de craquage de toluène [36]. Dans notre étude, la molécule modèle choisie pour représenter les goudrons est le toluène (C_7H_8). Le toluène fait partie de la famille des aromatiques légers, qui représente la principale famille de goudrons issus de gazéification de biomasse et de déchets [4], [28]. Par ailleurs, le craquage du toluène a fait l'objet de nombreuses études dans la littérature [36]–[40], qui permettront une comparaison avec les résultats expérimentaux de ces travaux.

1.3.3 Formation des goudrons

Selon Milne et Evans, la formation des goudrons dans les procédés de pyro-gazéification commence à faible température lors de la dégradation de la biomasse. Les liaisons des molécules de lignine et de cellulose sont rompues, formant les goudrons primaires (Figure 1.5). Avec l'augmentation de la température, les hydrocarbures oxygénés qui constituent les

goudrons primaires peuvent être convertis en hydrocarbures légers, aromatiques et oléfines. Ces derniers subissent à leur tour une conversion avec l'augmentation de la température en hydrocarbures supérieurs et en hydrocarbures aromatiques polycycliques plus gros (les goudrons tertiaires).

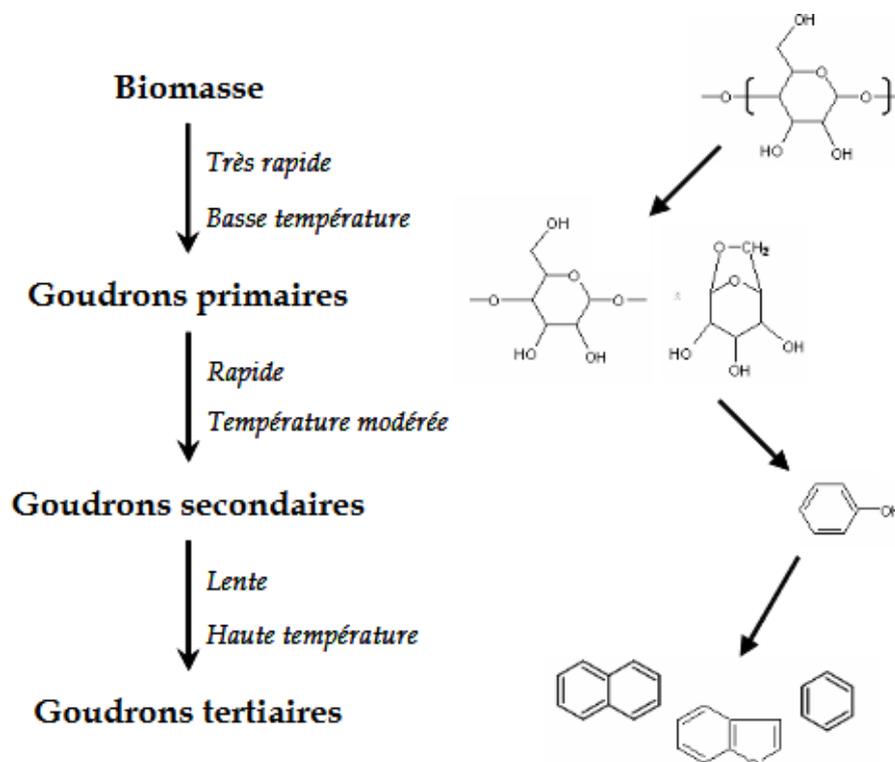


Figure 1.5 : Formation des goudrons issus de la biomasse et exemples des composés formés (d'après Milne et Evans [28])

Cette évolution peut être corrélés selon Elliot [34] avec la température de la manière suivante (Figure 1.6) :

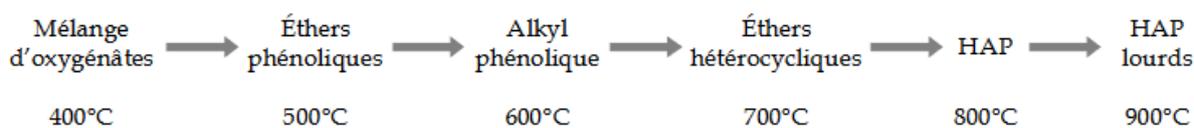


Figure 1.6 : Evolution de la formation des goudrons (d'après Elliot [34])

Néanmoins, la Figure 1.7 montre qu'au moins deux catégories de goudrons peuvent exister simultanément à la même température lors de la pyro-gazéification. Les goudrons primaires sont sensibles à la température et sont rapidement dégradés en d'autres produits. Les composés tertiaires proviennent soit directement de la dégradation de la biomasse, soit de la dégradation de produits primaires (qui sont totalement détruits au-delà de 750°C). Les composés primaires et tertiaires ne sont donc jamais présents en même temps. Les composés secondaires peuvent eux être présent en même temps que les composés primaires et tertiaires, entre 500°C et 1000°C avec un maximum à 750°C. Concernant les composés tertiaires alkylés, ils sont formés à partir

de 700°C avec un maximum à 900°C. C'est pourquoi les goudrons de gazéification consistent majoritairement en des composés tertiaires alkylés et des HAP.

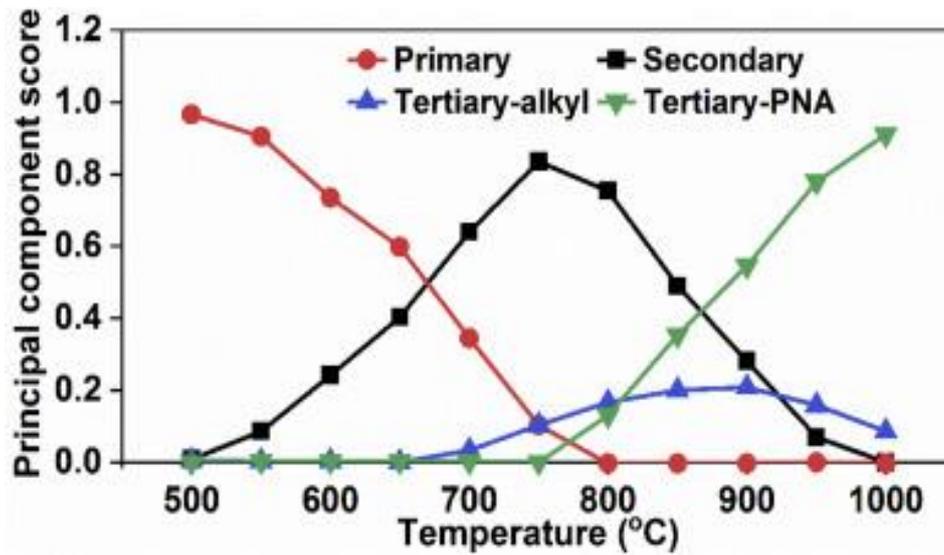


Figure 1.7 : Répartition des catégories de goudrons selon la température de pyrolyse de biomasse pour un temps de séjour du gaz de 0,3 s [28]

La température de pyro-gazéification influe non seulement sur la composition des goudrons mais aussi sur leur quantité, selon Baker et al. [41]. Plus la température de pyro-gazéification augmente, plus la quantité de goudrons dans le syngas diminue. Cette évolution est représentée par la Figure 1.8 et s'explique par le fait que le craquage thermique des goudrons s'intensifie avec la température.

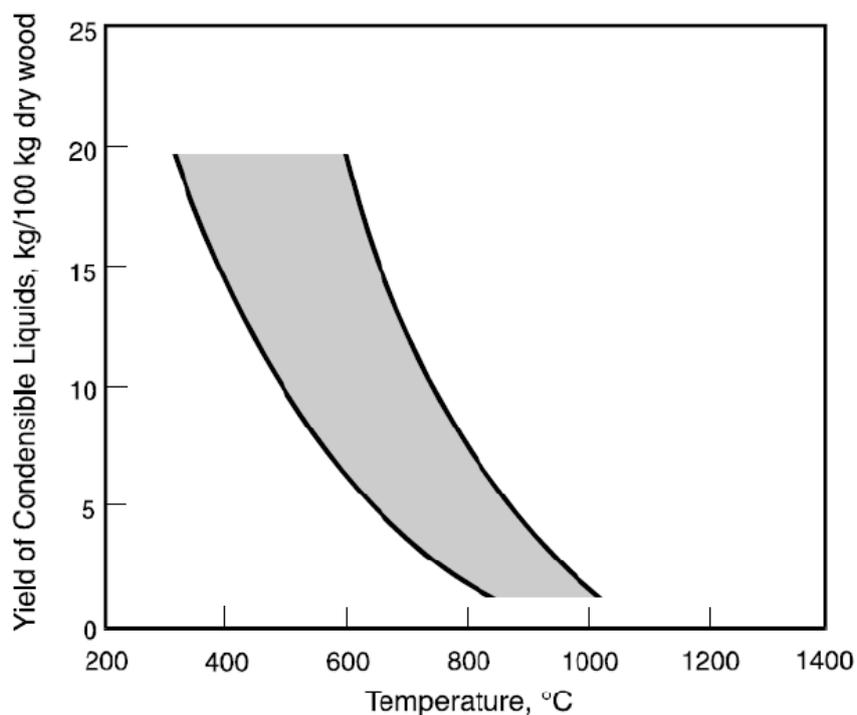


Figure 1.8 : Production des goudrons en fonction de la température de traitement [41]

1.3.4 Élimination des goudrons

L'élimination des goudrons est un enjeu primordial pour la commercialisation du procédé de pyro-gazéification. Les méthodes d'élimination des goudrons issus des procédés de pyro-gazéification, peuvent être classées en deux catégories : in-situ et ex-situ. La méthode in-situ est appliquée au sein même du réacteur de gazéification en ajoutant un catalyseur au sein du lit. La méthode ex-situ quant à elle, impose une autre opération unitaire en aval du réacteur de gazéification.

Deux grands types de stratégies existent pour l'épuration des goudrons par la méthode ex-situ. La première vise à séparer physiquement le goudrons du gaz, tandis que la seconde consiste à réduire la teneur en goudrons en les transformant par craquage et/ou reformage en gaz légers (H_2 , CO , CH_4 ...), permettant également d'améliorer le pouvoir calorifique du gaz de synthèse [26]. Les différentes technologies sont présentées par la suite.

1.3.4.1 Séparation physique

De nombreuses méthodes permettent de séparer physiquement et à des températures élevées les goudrons des molécules gazeuses du syngas. Parmi elles, on trouve les filtres électrostatiques, les installations de séparation inertielle ou les séparateurs de particules rotatifs. Ces techniques utilisent les propriétés de condensation des goudrons à haute température ($T < 400$ °C) [26]. En

condensant, les goudrons forment des aérosols qui peuvent être facilement séparés des molécules de gaz. Une autre technique de séparation physique est le lavage par absorption, qui utilise de l'eau, un solvant et de l'huile pour piéger les molécules de goudrons [35]. La température dans ces procédés de lavage peut varier entre -80°C et 450°C . Bien que de nombreux goudrons soient insolubles dans l'eau, le lavage à l'eau permet d'abaisser leur température en-deçà de leur point de rosée formant ainsi des aérosols facilement absorbés [26]. En sortie du procédé, un bassin de décantation permet de séparer les goudrons non solubles de l'eau. Cette eau peut ensuite être réutilisée dans le procédé d'absorption. En revanche, l'accumulation de composés solubles dans l'eau dégrade sa qualité de solvant réduisant ainsi l'efficacité d'élimination des goudrons. L'inconvénient majeur de cette technologie réside dans le coût et la difficulté du traitement des eaux usées chargées en goudrons. D'autres procédés utilisent des huiles, en général de l'ester méthylique de colza, comme solvant pour l'absorption des goudrons [35], [42], [43] avec une efficacité supérieure à 99 % pour les composés aromatiques lourds. L'huile peut être régénérée par une étape de désorption à l'air ou à l'oxygène ; ce mélange air/oxygène-goudrons devant être traité ou pouvant être réinjecté dans le gazéifieur.

Ces procédés de séparation physique transfèrent les goudrons dans des phases liquides qui nécessitent un post-traitement. Ainsi, ces méthodes, bien qu'efficaces, ne sont pas viables économiquement dans la plupart des cas [44]. Par conséquent, il nous apparaît pertinent de profiter des niveaux de températures encore élevées du gaz de synthèse en sortie du réacteur ($500\text{-}700^{\circ}\text{C}$) pour opérer un reformage thermique ou catalytique des goudrons. Les efficacités de ces procédés sont en général plus élevées et les coûts opérationnels sont réduits [44].

1.3.4.2 Craquage des goudrons

a) Thermique

Le craquage thermique des goudrons est une solution simple pour réduire la concentration des goudrons présents dans le gaz de synthèse. Un réacteur en sortie du gazéifieur, opérant à une température supérieure à 1200°C et un temps de séjour suffisant permet le craquage thermique des goudrons [45]. Comme démontré par la Figure 1.8, l'efficacité du craquage thermique des goudrons augmente avec la température de traitement. Cependant, l'utilisation de telles températures nécessite un apport énergétique conséquent, ce qui rend ce système peu économique. De plus, il ne permet pas de valoriser le carbone contenu dans les goudrons. Le craquage des goudrons entraîne également la formation de suies par polymérisation. La Figure 1.9 montre la formation de polyaromatiques et de suies dans une flamme à partir des molécules

simples comme le C_2H_2 et le benzène. Houben et al. [46] ont étudié le craquage thermique des goudrons contenus dans les gaz de gazéification en lit fluidisé. Ils ont utilisé un réacteur tubulaire sur une gamme de température de 900-1150°C et un temps de séjour des gaz de 1-12 s. Un temps de séjour de 4 s dans un four à 1150°C permet de convertir 98 % des goudrons. La quantité totale de goudrons diminue largement mais en formant beaucoup de suies. Il faut donc prévoir un système adapté de filtration avant l'utilisation du gaz. Ces désavantages rendent le craquage thermique est peu envisagé dans les futures installations de gazéification de biomasse.

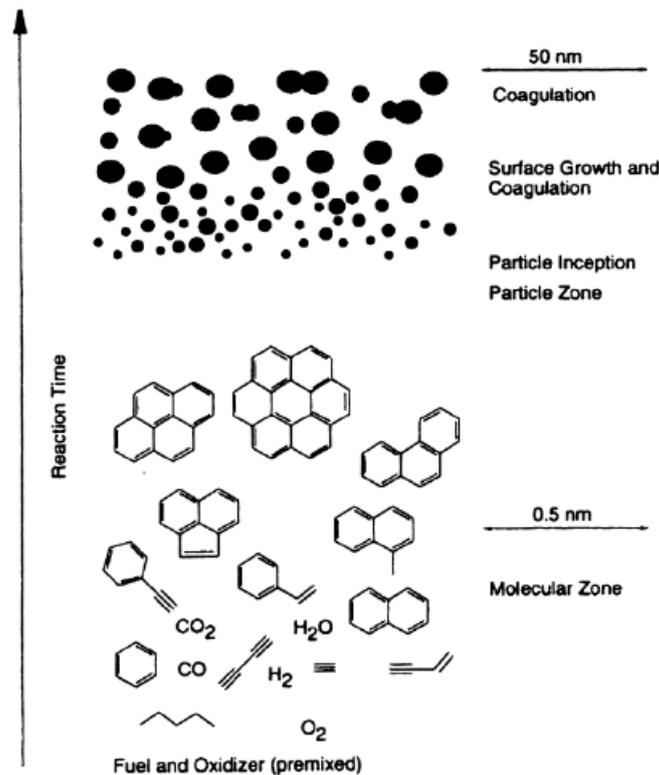


Figure 1.9 : Maturation de goudrons vers les suies dans une flamme [46]

b) Catalytique

Le craquage catalytique consiste à convertir les molécules de goudrons en gaz à forte valeur ajoutée à des températures inférieures à celles du craquage thermique ($< 1000\text{ °C}$). L'utilisation de plus faibles températures est rendue possible par la mise en œuvre de catalyseurs qui réduisent l'énergie d'activation des réactions de craquage par interactions électroniques entre polluants et catalyseur [47]. De nombreux catalyseurs ont été étudiés pour le craquage des goudrons, aussi bien d'origine minérales comme les roches calcinées : dolomite [48], [49], magnésite ou calcite [50], [51], olivine [18], [48], [52], les minéraux argileux [47] et les minéraux à base de fer [53], [54] ; que synthétiques : les zéolithes [55], les catalyseurs à base de métaux de transitions [56], à base d'alumine activée [47] et de métaux alcalins / alcalino-

terreux [57], [58]. Le craquage catalytique apparait comme une des solutions les plus intéressantes pour l'élimination des goudrons du syngas. Par rapport au craquage thermique, cette méthode permet de réduire le coût d'investissement des installations et l'énergie nécessaire à la conversion des goudrons. En revanche, le coût des catalyseurs est un inconvénient majeur de ce procédé. C'est pourquoi, le développement de catalyseurs peu onéreux, efficaces et résistants à la désactivation est un défi majeur pour la diffusion à grande échelle de cette technologie. Les catalyseurs sont exposés à de nombreux phénomènes de désactivation, comme le frittage [59], l'encrassement [57], [60] et l'empoisonnement [16].

Le biochar est un autre catalyseur synthétique prometteur pour le craquage de goudrons grâce à ses propriétés physico-chimiques, et son faible cout de production [19], [36], [38], [39], [61]–[66]. Les avantages et inconvénients des principaux catalyseurs sont résumés dans le Tableau 1.7.

Nos travaux portant spécifiquement sur le craquage des goudrons sur un lit de biochar, la section suivante présente un état de l'art sur ce sujet.

Tableau 1.7 : Avantages et inconvénients des principaux catalyseurs de craquage des goudrons (adapté de [19])

Catalyseur	Avantages	Inconvénients
Roches calcinées (dolomite, magnésite, olivine, calcite...)	<ul style="list-style-type: none"> - Peu coûteux et abondant - Taux de conversion élevé (95% avec la dolomite) - Résistant à l'attrition (pour l'olivine) - Utilisé comme garde de lit pour les catalyseurs plus onéreux 	<ul style="list-style-type: none"> - Matériau fragile, rapidement érodé en lit fluidisé - Activité catalytique sensible à la présence de CO₂
Minéraux argileux	<ul style="list-style-type: none"> - Peu coûteux et abondant - Élimination aisée après contamination en goudrons 	<ul style="list-style-type: none"> - Activité catalytique plus faible que la dolomite - Peu résistant aux températures de craquage (800-850°C)
Minerais de fer	<ul style="list-style-type: none"> - Peu coûteux et abondant 	<ul style="list-style-type: none"> - Désactivation rapide en absence de H₂ - Activité catalytique plus faible que la dolomite

Catalyseur à base de métaux alcalins	<ul style="list-style-type: none"> - Production naturelle en gazéification (cendres, char) - Exutoire des cendres du procédé 	<ul style="list-style-type: none"> - Agglomération à hautes températures - Activité catalytique plus faible que la dolomite
Alumine activée	<ul style="list-style-type: none"> - Taux de conversion comparable à la dolomite 	<ul style="list-style-type: none"> - Désactivation rapide par le coke
Catalyseur à base de métaux de transition	<ul style="list-style-type: none"> - Élimination complète des goudrons à 900°C - Augmentation des taux de production de CO₂ et H₂ - Activité catalytique élevée : catalyseurs à base de nickel 8 à 10 fois plus actif que la dolomite 	<ul style="list-style-type: none"> - Relativement onéreux - Désactivation rapide en présence de sulfures et de teneurs élevées en goudrons
Biochar	<ul style="list-style-type: none"> - Peu coûteux et abondant - Renouvelable, co-produit de pyro-gazéification - Taux de conversion élevé comparé à la dolomite - Propriétés (surface spécifique, distribution pores) modifiables par activation - Plus résistant que les catalyseurs solides acides (biochar neutre ou base faible) au dépôt de coke ou de métaux lourds 	<ul style="list-style-type: none"> - Consommation par les réactions de gazéification, approvisionnement en continu peut être nécessaire - Propriétés dépendantes du type de biomasse et des conditions opératoires du procédé de production

1.4 Le biochar

1.4.1 Généralités

Le biochar désigne le résidu solide produit par les procédés de pyrolyse et de gazéification de la biomasse et des déchets agricoles. Il est constitué majoritairement de carbone et des traces d'oxygène, d'azote, d'hydrogène et diverses espèces minérales [67]. La composition du biochar dépend de l'origine de la biomasse [68], du type de conversion thermo-chimique : pyrolyse ou gazéification, et des conditions opératoires (température, vitesse de chauffe, temps de séjour et

atmosphère réactive) [69]. Le rendement de gazéification en biochar est relativement faible (entre 5% et 10%) [16], [70], celui de pyrolyse se situe entre 10% et 35% [18], [61]. Le type de pyrolyse (lente ou rapide) impacte le rendement en biochar (Tableau 1.1). Jones et al. [71] montre que, par exemple, à une température de 527°C, le rendement du biochar d'une pyrolyse lente varie entre 25% et 35% massique, tandis qu'il se situe entre 10% et 20% dans le cas d'une pyrolyse rapide. Les biochars de pyrolyse doivent être distingués des biochars de gazéification parce que leurs conditions de production ainsi que leurs propriétés physico-chimiques sont différentes [72]. Cette différence se manifeste principalement dans leurs teneurs en carbone et leur porosité. Le biochar de pyrolyse est plus riche en carbone mais peu poreux, quant à celui de gazéification, il est moins riche en carbone et très poreux, grâce aux réactions d'oxydation partielles avec le CO₂ et le H₂O [72].

1.4.2 Applications

Les propriétés des biochars peuvent être améliorées par des processus d'activation. Le biochar activé est un matériau carboné caractérisé par une surface spécifique élevée (supérieure à 400 m².g⁻¹) et un haut degré de microporosité. Il présente un intérêt pour l'amendement des sols [73], ou encore comme adsorbant pour la purification des eaux usées [74]. Récemment, des études ont montré le potentiel du biochar activé lors pour l'épuration des biogaz par l'adsorption du H₂S [26] ou en tant que catalyseur lors du craquage des goudrons dans les gaz de synthèse [38], [39], [75]. Semaan et al. [76] ont regroupé les différentes applications du biochar et les principales propriétés d'intérêt pour chacune des applications (Tableau 1.8).

Tableau 1.8 : Différentes applications du biochar et principales propriétés d'intérêt (adapté de Semaan et al. [76])

Application du biochar	Principales propriétés requises
Amendement du sol	<ul style="list-style-type: none"> • Structures aromatiques liées au carbone • pH alcalin (8-12) • Surface spécifique entre 10-60 m².g⁻¹ • Présence des fertilisants (N, K et P) • Potentiel de séquestration du carbone • Ne contient pas de polluants, ni des phytotoxiques
Additif pour le béton	<ul style="list-style-type: none"> • Structure de silice amorphe • Surface spécifique entre 10 et 60 m².g⁻¹
Carburant solide	<ul style="list-style-type: none"> • Pouvoir calorifique inférieur importante (PCI de l'ordre de 19 MJ.kg⁻¹)

	<ul style="list-style-type: none"> • Porosité élevée (microporosité) • Taux des cendres faible (de l'ordre de 1,5% massique) • Taux d'humidité faible (moins de 5%) • Ne contient pas de polluants
Catalyseur ou support catalytique	<ul style="list-style-type: none"> • Surface spécifique élevée (400-600 m².g⁻¹) • Porosité élevée (mésoporosité) • Stabilité (pas de dégradation de carbone)
Traitement des eaux par adsorption	<ul style="list-style-type: none"> • Porosité élevée (microporosité) • Groupements oxygénés à la surface (carboxyl et hydroxyl) • Haute affinité pour les molécules non polaires • Surface spécifique élevée
Traitement des effluents gazeux (H ₂ S)	<ul style="list-style-type: none"> • pH alcalin (7-9) • Haute teneur en minéraux • Structure désordonnée de graphène • Porosité élevée (micro- et méso-porosité) • Groupements oxygénés à la surface (carboxyl et hydroxyl)

1.4.3 Propriétés physico-chimiques

Les propriétés physico-chimiques du biochar peuvent être classées en trois catégories [77]:

- Propriétés texturales
- Propriétés structurales
- Propriétés chimiques

1.4.3.1 Propriétés texturales

Le biochar est un matériau poreux dont sa porosité interne est le plus souvent non uniforme. A l'intérieur du biochar, il peut y avoir une large distribution de la taille des pores résultant de la structure de la biomasse lignocellulosique. Les réactions de pyrolyse ou gazéification (ou activation) contribuent à la création des nouveaux pores et à l'élargissement des pores existants [67]. Selon la taille des pores, l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) a défini trois classes de pores [78] :

- Les micropores ont un diamètre inférieur à 2 nm ($d_{pores} < 2 \text{ nm}$).
- Les mésopores ont un diamètre compris entre 2 et 50 nm ($2 < d_{pores} < 50 \text{ nm}$).
- Les macropores ont un diamètre supérieur à 50 nm ($d_{pores} > 50 \text{ nm}$).

Les pores peuvent également avoir différentes formes, être ouverts ou fermés, connectés ou non. La Figure 1.10 montre les différentes formes de pores qui peuvent exister dans une particule poreuse : des pores ouverts, accessibles directement depuis la surface ; des pores interconnectés, qui communiquent entre eux (I) ; des pores borgnes, ayant une seule connexion avec la surface (B) ; des pores traversant (T) et des pores fermés non accessibles (F). Selon leurs dimensions, la rugosité de surface (R) peut être considérée comme de la porosité de surface [79].

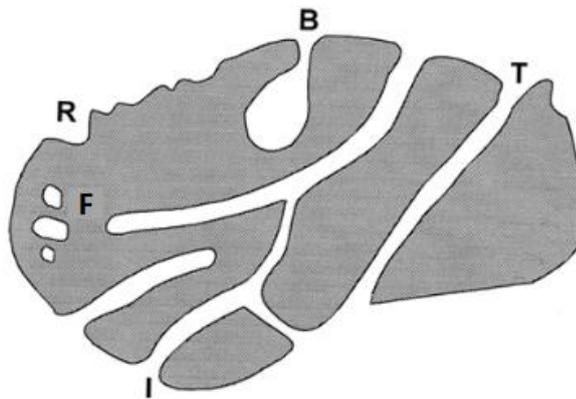


Figure 1.10 : Vue de coupe d'une particule poreuse avec différentes formes de pores : fermé (F), rugosité (R), borgne (B), traversant (T), Interconnecté (I), d'après [79]

Deux notions clés définissent les propriétés texturales du biochar : la surface spécifique (ou le volume poreux) et la distribution de la taille des pores. La surface spécifique, qui s'exprime en mètre carré par gramme de solide ($m^2.g^{-1}$), est la surface caractéristique de pores. Elle représente la surface d'échange entre le solide poreux et un éventuel adsorbant, comme les goudrons [80]. Le volume poreux souvent exprimé en $cm^3.g^{-1}$, représente le volume disponible par gramme de solide. A noter également la distribution de la taille de pores qui s'exprime généralement en nm .

Les méthodes de détermination de la surface spécifique, du volume poreux et de la distribution de la taille des pores reposent sur l'adsorption physique ou physisorption de gaz (Hg, N₂, CO₂, Ar, He) à la surface du solide. C'est un phénomène de surface par lequel des molécules de gaz (adsorbant) se fixent sur une surface solide (adsorbant). Il met en jeu des liaisons faibles, du type forces de Van der Waals entre les espèces chimiques adsorbées et l'adsorbant. Il est réversible

et le phénomène inverse, par lequel les molécules adsorbées sur une surface s'en détachent sous l'action de la baisse de pression, se nomme la désorption [81]. Les isothermes de sorption, à travers un ensemble de méthodes de calcul (BET, BJH, t-plot, ...), nous informent sur la surface spécifique, le volume poreux et la distribution de la taille des pores d'un matériau solide.

Historiquement, c'est en 1916 que Langmuir proposa une théorie d'adsorption monocouche qui permet de déterminer la surface spécifique d'un solide à partir de l'adsorption d'un gaz [82]. Comme la Figure 1.11 (A) le montre, cette théorie désigne le recouvrement de la surface de l'adsorbant par une seule couche de molécules d'adsorbat. En 1938, Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett et Edward Teller (BET) présentent une extension de la théorie de Langmuir à une adsorption multicouche (Figure 1.11 (B)). Le principe de cette théorie est d'appliquer la méthode de Langmuir à chacune des couches de molécules de gaz adsorbées [83].

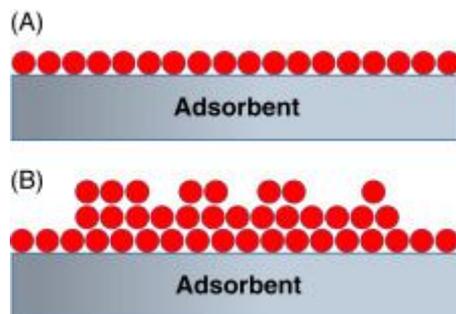


Figure 1.11 : (A) Monocouche et (B) multicouche d'adsorption physique [81]

Il existe six types d'isothermes de sorption selon la classification IUPAC pour la sorption de gaz sur la surface des adsorbants solides [84], comme le montre la Figure 1.12.

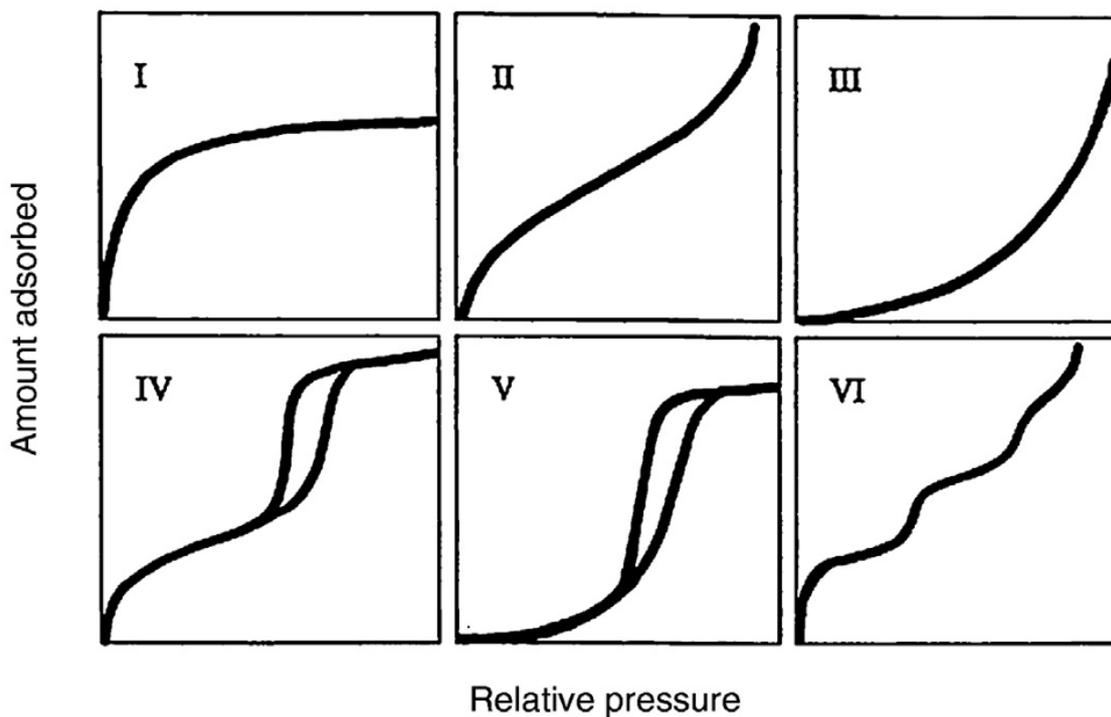


Figure 1.12 : Classification des isothermes de sorption selon l'IUPAC [84]

Le Tableau 1.9 résume les caractéristiques de chaque type d'isothermes de sorption [84].

Tableau 1.9 : Description des différents types d'isothermes de sorption

Isothermes d'adsorption	Description
Type I	Décrivent l'adsorption des molécules de gaz sur les adsorbants dotés de micropores tels que le charbon actif et l'acier inoxydable. Souvent décrit par une isotherme de Langmuir
Type II	Décrivent l'adsorption des molécules de gaz sur les adsorbants macroporeux
Type III	Correspondent à des solides non poreux ou macroporeux
Type IV	Décrivent l'adsorption des molécules de gaz sur les adsorbants à la fois microporeux et mésoporeux (désigné par la présence d'hystérésis)
Type V	Caractérisent les matériaux mésoporeux
Type VI	Ce qu'on appelle isothermes en marches. Ils sont très rares et décrivent une adsorption monocouche d'un matériau de surface très homogène (non poreuse)

Les isothermes de sorption de type IV et V montrent la formation d'hystérèses (appelée hystérésis aussi) entre la courbe l'adsorption et la désorption lors de la physisorption sur un adsorbant. Ce phénomène est dû à la condensation capillaire dans les mésopores à des pressions partielles (p/p_0) supérieur à 0,42 pour l'azote et supérieur à 0,23 pour l'argon. L'IUPAC [85] a identifié 4 types d'hystérèses (Figure 1.13).

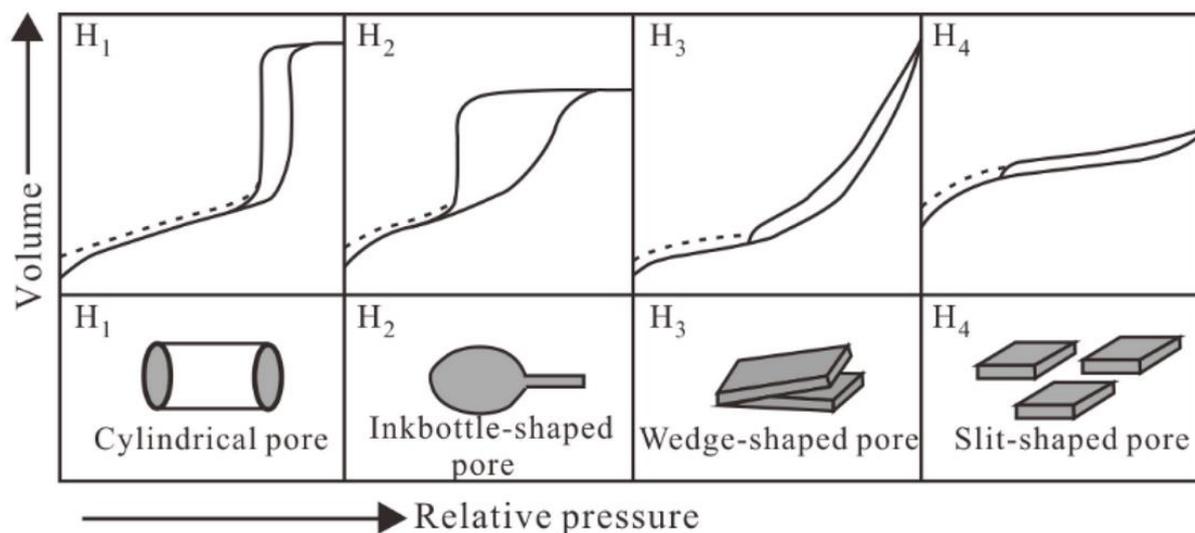


Figure 1.13 : Classification des hystérèses de sorption [85]

Ces hystérèses ont été corrélées à différentes formes de pores résumés dans le Tableau 1.10.

Tableau 1.10 : Corrélation entre les hystérèses et la forme des pores

Hystérésis	Forme de pores
Type H1	Forme cylindriques
Type H2	Forme de bouteille et /ou interconnectés
Type H3	Forme de Plaquettes ou forme de feuillets gonflants
Type H4	Forme de feuillets

Dans notre étude, l'isotherme d'adsorption du CO₂ à 25°C avec le modèle de Langmuir est utilisé pour déterminer la surface spécifique du biochar brut après pyrolyse. Et l'isotherme de sorption (adsorption et désorption) de l'N₂ à -196°C avec la méthode BET est utilisée pour caractériser les biochars activés (surface spécifique et distribution de la taille des pores).

Le Tableau 1.11 représente la surface spécifique de quelques biochars issus de différentes biomasses et températures de pyrolyse.

Tableau 1.11 : Surfaces spécifiques de biochar en fonction de la nature de la biomasse et de la température de pyrolyse.

Origine du biochar	Température de pyrolyse (°C)	Surface spécifique (m².g⁻¹)	Références
Bois de peupliers	350	136	[86]
	500	354	
Coquille d'arachide	300	3,1	[87]
	700	448	
Sciure d'eucalyptus	350	6	[88]
	450	8	
	750	10	
Bois de bambou	450	18	[89]
	600	470	
Coque de graines de coton	350	5	[90]
	800	322	
Bois de chêne	500	92	
Rafles de maïs	500	48	[91]
Pailles de maïs	500	38	

Nous observons que les biochars issus des biomasses présentant des taux de cendre élevés (riches en espèces minérales) développent peu de porosité après la pyrolyse. De plus, plus la température est élevée, plus la surface spécifique est importante. Mais, d'une manière générale, la surface spécifique des biochars reste faible, ne dépassant pas les $500 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, comparée à celle des charbons ou biochars actifs (surface spécifique supérieure à $700 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). La Figure 1.14 regroupe un état de l'art sur la surface spécifique et la distribution de la taille des pores d'un ensemble des biochars de pyrolyse produits entre 300°C et 1000°C réalisé par Leng et al. [92].

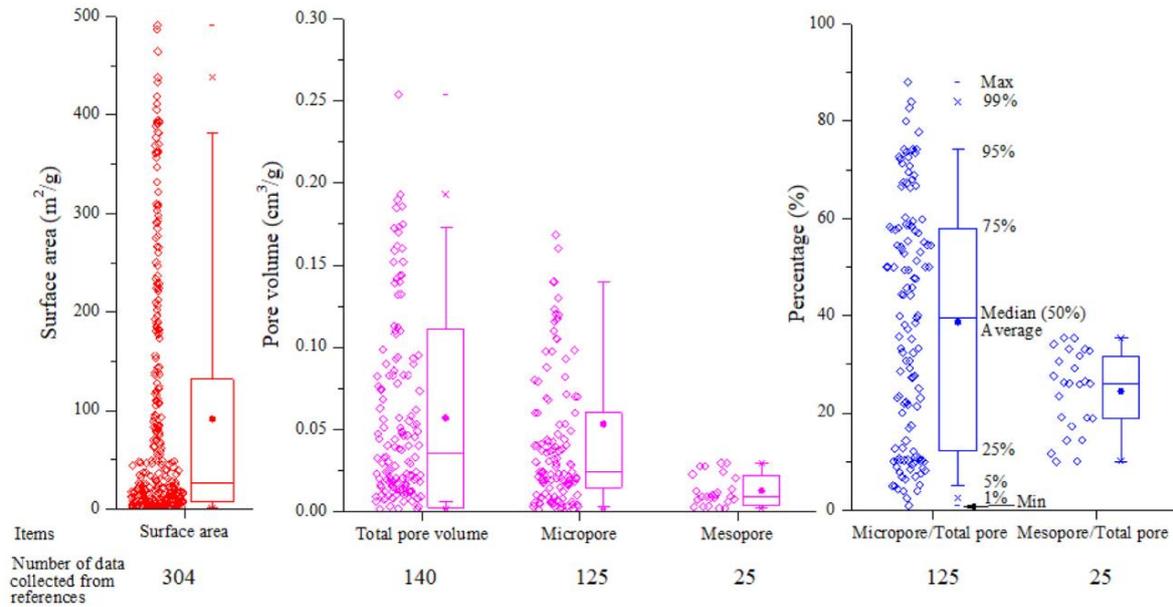


Figure 1.14 : Surface spécifique et porosité des biochars de pyrolyse entre 300°C et 1000°C [92]

Les surfaces spécifiques des biochars activés peuvent atteindre les 1000 m².g⁻¹, une valeur proche des charbons actifs industriels [93].

1.4.3.2 Propriétés structurales

La structure du biochar est caractérisé par une matrice carbonée amorphe et désordonnée. Cette matrice carbonée peut être constituée de feuillets de graphène qui forment un réseau bidimensionnel de cycles benzéniques. Les défauts aux feuillets de graphène donnent le caractère désordonné de la structure du biochar [94]. Ce désordre est causé par des lacunes (absence d'un ou plusieurs atomes de carbone), par l'insertion d'impuretés (principalement d'hétéroatomes d'O ou d'H) ou la présence de cycles non benzéniques appelés défaut de Stone-Wales (Voir Figure 1.15)

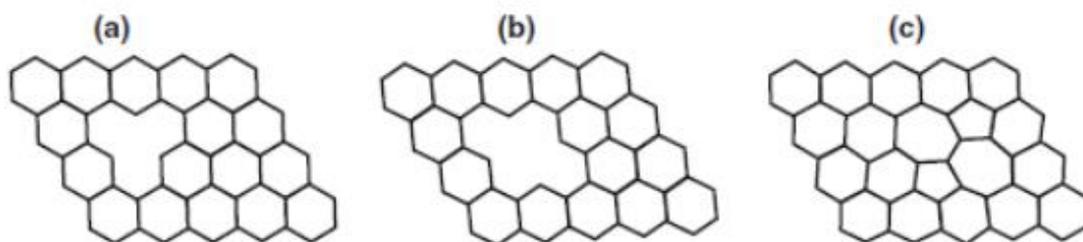


Figure 1.15 : Types de défauts dans les feuillets de graphène : (a) mono-lacune, (b) bi-lacune, (c) défaut de Stone-Wales [94]

Ils existent plusieurs techniques pour déterminer la structure microscopique du biochar telles que la Diffraction des Rayons X (DRX), la Microscopie Electronique à Transmission (Haute

Résolution) (MET/METHR) et la spectroscopie Raman (Raman). Seules la DRX et la MET sont utilisées dans cette étude pour caractériser les structures carbonées des biochars à différentes étapes d'utilisation (avant/après activation et après désactivation des biochars). Leur principe est expliqué plus en détails dans le Chapitre 2. Nielsen et al. [95] ont remarqués que la structure du biochar devient plus ordonnée avec l'augmentation de la température. Le traitement thermique induit l'enrichissement en carbone du biochar et la désorption de l'oxygène, de l'hydrogène ou d'autres hétéroatomes. La structure du charbon évolue vers celle d'un matériau graphite à très haute température. La Figure 1.16 montre l'influence de la température de pyrolyse sur la structure carbonée du biochar à travers des diffractogrammes DRX [95]. Le diffractogramme des matériaux carbonés est généralement composé de deux pics à $2\theta = 22,5^\circ$ et 44° correspondant aux plans de graphite (002) et (100), respectivement (Figure 1.16). L'intensité de la ligne de base I_{am} du diffractogramme (Figure 1.16) provient de la présence de carbone amorphe non aromatique dans le char [63]. On remarque sur la même figure que l'intensité de I_{am} diminue avec l'augmentation de la température d'où la diminution de la présence de carbone amorphe et l'enrichissement en cristallins.

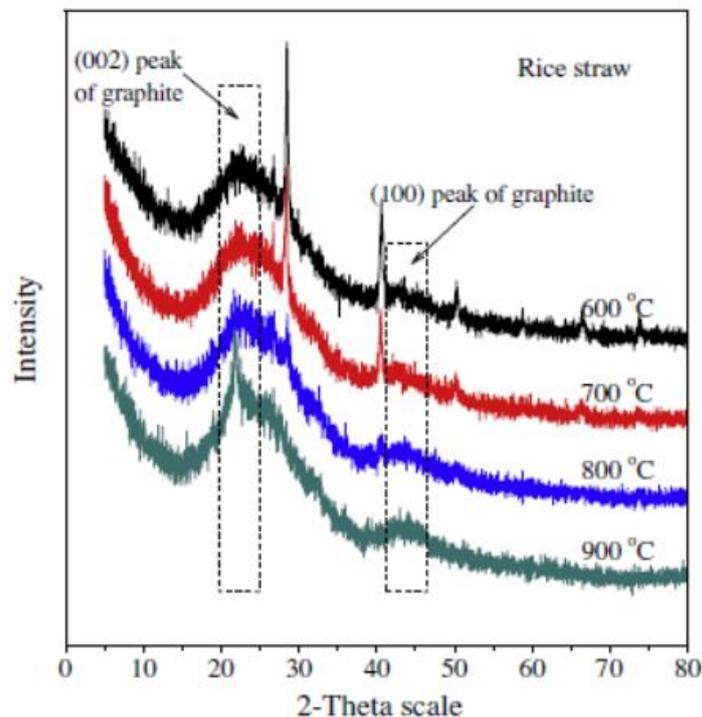


Figure 1.16 : Diffractogramme de biochars issus de pyrolyse de balles de riz à différentes températures [95]

1.4.3.3 Propriétés chimiques

Les propriétés chimiques du biochar représentent la composition chimique (C, N, H, O) ainsi que sa teneur en humidité, cendres et matières volatiles. Mukome et al. [96] ont montré que les biochars issus de la biomasse lignocellulosique sont caractérisés par des faibles teneurs en cendres (inférieure à 7% massique) et des hautes teneurs en carbone (entre 70% et 90% massique), tandis que les biochars issus de la biomasse non lignocellulosique contiennent des fortes teneurs en cendres (supérieur à 50% massique) et des faibles teneurs en carbone (entre 30% et 50% massique) [97]. Le Tableau 1.12 présente quelques exemples de compositions chimiques de biochars issus de différentes biomasses et conditions opératoires.

Tableau 1.12 : Quelques exemples de biochars de pyrolyse et leurs compositions chimiques

Origine du biochar	Température de pyrolyse (°C)	Durée de pyrolyse (min)	Analyse élémentaire				Analyse immédiate			Réf
			(% <i>massique base sèche</i>)							
			<i>C</i>	<i>H</i>	<i>N</i>	<i>O</i>	<i>MV</i>	<i>TC</i>	<i>CF</i>	
Copeaux de bois de pin maritime	750	60	93,7	2,2	6,1	0,1	4,9	1,4	89,8	[21]
			82,1	2,85	0,3	12,9	20	1,9	78,1	[98]
	550	30	70	4,2	1,4	15	n.c	9,8	n.c	[99]
		60	74,6	5,1	0,34	18,7	47,1	1,15	48,5	
Copeaux de bois de hêtre	500	30	79	3,5	0,48	15,3	28,8	1,92	65,4	
	600		84,9	3	0,47	9,2	19,3	2,37	75,5	[100]
	700		88,2	2,6	0,56	5,57	13,8	3	81	
	800		90,7	1,8	0,56	4,1	9,7	2,84	85	
Pailles de blé			76	4	0,24	18	n.c	1,3	n.c	
Coques de tournesol	550	60	78	3,4	0,63	12	n.c	5,6	n.c	[99]
Herbes vertes			52	2,5	2,7	11	n.c	31,3	n.c	
Balles de riz			44,3	2,1	0,5	8,2	14	44,9	41,8	
Rafles de maïs	450	45	80,5	3,2	0,8	9,7	16,9	5,6	78	[22]

MV : taux de matière volatile, TC : Taux de cendres, CT : taux de carbone fixe, n.c : non communiqué

1.4.4 Activation

Selon les applications visées, certaines propriétés du biochar sont essentielles, et notamment la surface spécifique et le volume poreux du matériau ou encore la distribution de la taille des pores [26], [39]. L'activation peut permettre d'optimiser ces propriétés en fonction des applications. Il existe essentiellement deux modes d'activation : physique et chimique.

1.4.4.1 Activation chimique

L'activation chimique se déroule en deux étapes :

- Une étape d'imprégnation du biochar par un produit chimique tel que l'acide phosphorique (H_3PO_4), le chlorure de zinc ($ZnCl_2$), l'hydroxyde de potassium (KOH) ou le carbonate de potassium (K_2CO_3), afin de dégrader et déshydrater la structure carbonée.
- Une étape de pyrolyse durant laquelle le biochar est chauffé dans une atmosphère inerte à des températures modérées entre $400^\circ C$ et $700^\circ C$ avant d'être lavé et séché.

Par exemple, Gao et al. [101] ont montré que la surface spécifique du biochar issu de paille de riz avait augmenté de 351 à $902\text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, et son volume poreux de 0,186 à $0,432\text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ grâce à une activation chimique avec $(NH_4)_2HPO_4$. Dans cette étude, le ratio entre l'agent chimique et le biochar était de 1:1 et la température d'activation de $700^\circ C$. Notons que le biochar après activation était composé de 65% de micropores et de 35% de mésopores.

L'efficacité de l'activation chimique dépend principalement de la température d'activation, du type et de la concentration de l'agent chimique et de la durée d'activation [67]. Malgré son efficacité, cette méthode génère un effluent liquide à traiter lors de l'étape de lavage du biochar.

1.4.4.2 Activation physique

L'activation physique des biochars est une méthode couramment utilisée pour améliorer leur structure poreuse et augmenter leur réactivité. Elle implique l'exposition du biochar à des températures élevées dans des conditions contrôlées. Cette technique provoque la dégradation thermique de la matière organique, l'oxydation partielle du carbone et l'augmentation de la surface des sites actifs dispersés du biochar tels que les minéraux alcalins et alcalino-terreux et les groupes oxygénés. Les principaux paramètres à prendre en compte lors de l'activation thermique sont la température, l'avancement d'activation (équivalent à la durée) et l'agent d'activation. Des températures et des avancements élevés favorisent la formation de pores et le développement de surface [67]. Le Tableau 1.13 résume l'effet des conditions opératoires sur l'évolution de la surface spécifique et de la porosité du biochar au cours d'une activation

physique. On peut remarquer que la surface spécifique du biochar issu de rafles de maïs activé sous H₂O à 800°C est d'environ 1000 m².g⁻¹ à 60% d'avancement d'activation tandis qu'elle dépasse le 1300 m².g⁻¹ à 900°C. Le volume poreux total suit la même tendance : il est de 0,511 cm³.g⁻¹ à 800°C contre 0,657 cm³.g⁻¹ à 900°C. Quel que soit l'agent d'activation, l'augmentation de l'avancement d'activation implique une augmentation de la surface spécifique et du volume poreux. En effet, la surface spécifique passe de 437 m².g⁻¹ pour le biochar issu de bois de hêtre à 1028 m².g⁻¹ 1334 m².g⁻¹ après activation sous respectivement CO₂ et H₂O (à 900°C et 70% d'avancement d'activation). Le volume poreux total passe lui de 0,194 à 0,62 cm³.g⁻¹ sous CO₂ et à 1,01 cm³.g⁻¹ sous H₂O. Cependant, des températures ou des avancements d'activation élevés peuvent entraîner une perte de la structure carbonée [102], et donc une diminution de la surface spécifique et du volume poreux à cause de phénomènes d'effondrement, de coalescence, des pores [92]. La Figure 1.17 présente l'évolution de la surface spécifique d'un biochar issu des déchets agricoles en fonction de l'avancement d'activation à trois températures 800°C, 850°C et 900°C ; la surface spécifique décroît au-delà de 60% d'avancement. Ce phénomène est observé également sur le Tableau 1.13 avec le biochar pour l'activation de rafles de maïs activé sous CO₂ à 900°C.

Tableau 1.13 : Evolution de la surface spécifique et la porosité au cours de l'activation physique à des conditions opératoires différentes

Origine du biochar	Agent d'activation	Température d'activation (°C)	Degré d'activation (Burn-off) (%)	Surface spécifique BET (m².g⁻¹)	Volume total poreux (cm³.g⁻¹)	Ratio volume microporeux/ volume total (%)	Ratio volume mésoporeux/ volume total (%)	Réf	
Rafles de mais	100% CO ₂	800	0	91	0,022	n.c	n.c	[102]	
			1,5	405	0,194	72	17		
			7	473	0,245	75	23		
			9,5	608	0,297	79	17		
			16,5	658	0,324	83	16		
			29	670	0,342	82	16		
			900	0	549	0,251	86		12
			19,5	569	0,277	79	12		
			35,5	863	0,441	64	42		
			47	1014	0,545	57	36		
		71	1705	0,884	51	46			
		800	3	568	0,275	85	11		
			22	823	0,411	80	16		
			31	897	0,452	75	22		
			38	930	0,483	75	22		
		60	998	0,511	75	23			

	100% H ₂ O	900	23	685	0,337	84	11	
			33	1006	0,501	81	16	
			46	1201	0,600	75	22	
			59	1315	0,657	74	23	
			68	1063	0,536	75	2	
			0	437	0,194			
	20% CO ₂		20	669	0,302	Majoritairement microporeux		
			50	842	0,457			
			70	1028	0,512			
			0	437	0,194			
Bois de hêtre	20% H ₂ O	900	20	866	0,356			
			50	1225	0,512	Méso+micropores	[103]	
			70	1334	0,62			
			0	437	0,194			
	20% CO ₂		20	824	0,419	Méso+micropores		
	+ 20% H ₂ O		50	1174	0,814			
			70	1332	1,01			
Charbon actif commercial	-	-	-	1026	0,614	47	47	[102]

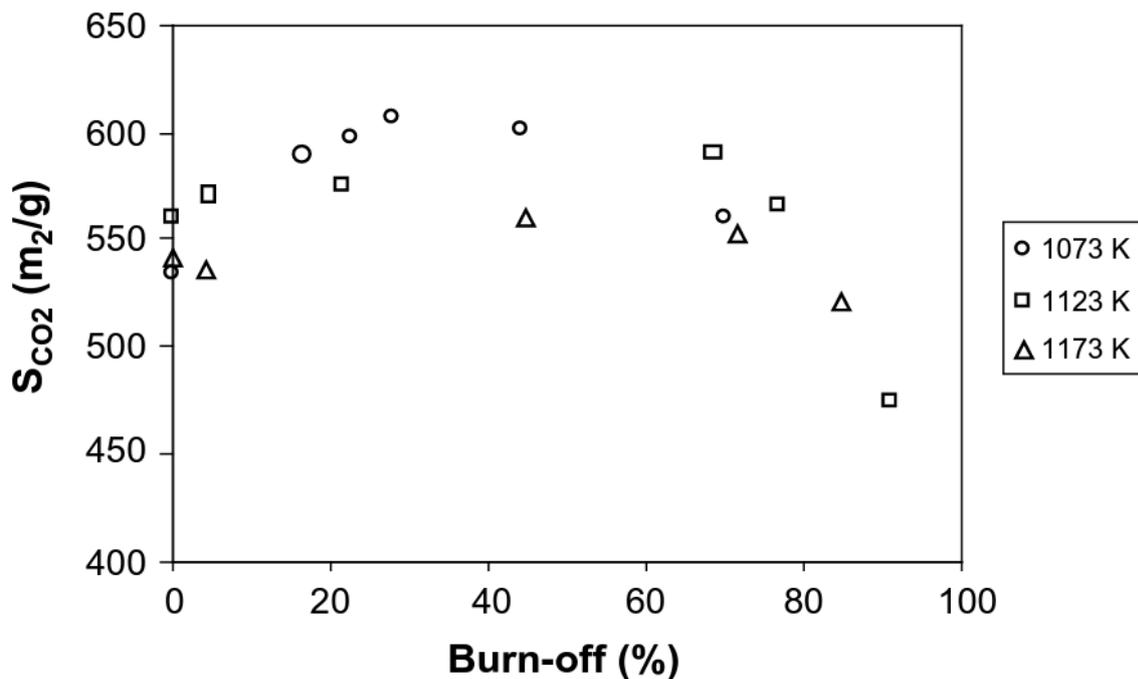


Figure 1.17 : Evolution de la surface spécifique déterminée par les isothermes de CO₂ à 25°C en fonction de l'avancement d'activation sous 50% CO₂ + 50% de H₂O à différentes températures d'un biochar issu de déchets agricoles [104]

Sur le Tableau 1.13, nous remarquons que l'activation sous CO₂ à 800°C peut générer des micropores comme des mésopores. Quant à l'activation sous la vapeur d'eau du biochar issu de rafles de maïs, elle génère majoritairement des micropores. Contrairement, d'autres travaux [26], [105] qui ont montré que quel que soit la température d'activation, sous CO₂ l'activation génère majoritairement des micropores, tandis que l'activation à la vapeur d'eau génère également des mésopores. De plus, la proportion des mésopores augmente avec l'avancement d'activation à cause de la coalescence des micropores qui deviennent des mésopores.

Nos travaux portent spécifiquement sur l'activation physique de biochar et son influence sur le craquage du toluène.

1.5.4 Liens entre les propriétés du biochar et le craquage catalytique des goudrons

Le biochar s'est avéré être un bon catalyseur pour le craquage et le reformage des goudrons présents dans le gaz de synthèse [106]. En tant que co-produit des procédés de pyro-gazéification de la biomasse, la valorisation du Biochar en tant que catalyseur présente une valeur ajoutée certaine à ces procédés [106]. Abu El-Rub et al. [107] ont constaté qu'un biochar, avec des propriétés spécifiques, possède un pouvoir catalytique pour la conversion des goudrons aussi élevé que celui de l'olivine par exemple. L'efficacité du craquage catalytique des goudrons sur le biochar dépend de plusieurs facteurs, notamment les propriétés physico-

chimiques du biochar tels que la structure carbonée [108], la surface spécifique [5], [37], [109]–[113], la porosité et la distribution de la taille des pores [109], [114], la présence des espèces minérales tels que les métaux (ex. Fe, Al), les alcalins (ex. Na, K) et les alcalino-terreux (ex. Mg, Ca) [37], [109], la chimie de surface par la présence des groupements oxygénés [115] ainsi les conditions opératoires du craquage, par exemple la température et le temps de contact entre les goudrons et le biochar [107], [114], [116].

Par la suite, nous allons mettre l'accent sur les liens entre ces propriétés et le craquage des goudrons.

1.5.4.1 Rôle de la matrice carbonée

Selon Fuentes-Cano et al. [117], la structure carbonée amorphe et les défauts dans les feuillets de type graphène favorisent la réactivité du biochar avec les molécules présentes dans les goudrons. De plus, les interactions entre la structure carbonée et les espèces minérales améliorent l'activité catalytique du biochar grâce à la bonne dispersion des minéraux au sein de sa structure désordonnée, ainsi que la présence de sites actifs organométalliques [118].

1.5.4.2 Rôle des espèces minérales

Plusieurs études dans la littérature ont évoqué l'effet des espèces minérales présentes dans les biochars sur le craquage catalytique des goudrons [32], [39], [115], [119], [120]. Klinghoffer et al. [115] ont testé le craquage de méthane sur trois lits de solides divisés différents : biochar de biomasse (2% massique de minéraux : Ca, K, P et Mg) ; le même biochar sans cendres (élimination par lavage acide de plus de 95% des minéraux initiaux) ; et uniquement les cendres de ce biochar. Ils ont montré une diminution de 18% de la quantité de méthane craquée sur le biochar sans cendres par rapport au biochar brut. Ils ont constaté également une réduction de plus de 90% de l'activité catalytique des cendres seuls envers le méthane par rapport au biochar brut, démontrant le rôle essentiel ainsi de la matrice carbonée dans le mécanisme de craquage des goudrons. Sun et al. [119] ont étudié l'effet du potassium (K) et du calcium (Ca) sur le craquage catalytique du méthane en testant trois lits de catalyseurs : biochar issu de pailles de maïs, le même biochar enrichi de potassium K (K-biochar) et un autre enrichi en calcium Ca (Ca-biochar). Les résultats ont montré une conversion de 95% sur K-biochar, 89,3% sur le Ca-biochar et 86% du biochar brut. Cependant, certains minéraux peuvent désactiver le biochar par frittage. En effet, par exemple, la présence de silicium dans les biochars mène à la formation de silicates alcalins à partir de 600°C, qui inhibent l'effet catalytique [121], [122].

1.5.4.3 Rôle des propriétés texturales : surface spécifique et porosité

Une surface spécifique élevée implique potentiellement une conversion maximale des goudrons [123], [124]–[126]. D'autres études [116], [127] ont montré l'importance de la distribution de la taille des pores (macro, méso et micro-pores) dans le mécanisme de craquage des goudrons. En particulier, les macropores améliorent la diffusion des molécules des goudrons à l'intérieur des biochars et facilitent l'accès aux méso- et micro-pores sièges de l'adsorption et des réactions de craquage. Fukuyama et al. [120], ont montré que les macro- et méso-pores amélioreraient la dispersion des espèces minérales et des métaux et faciliteraient la diffusion interne des goudrons dans le réseau poreux du biochar. La Figure 1.18 schématise le réseau poreux d'une particule du biochar activé et visualise la diffusion interne d'une molécule de toluène au sein d'un réseau macro-, méso- et microporeux. Par ailleurs, Nestler et al. [128] ont trouvé que l'activité catalytique de biochars (bois) activés était proportionnelle à la quantité de micropores de diamètres inférieurs à 0,7 nm (ultra-micropores).

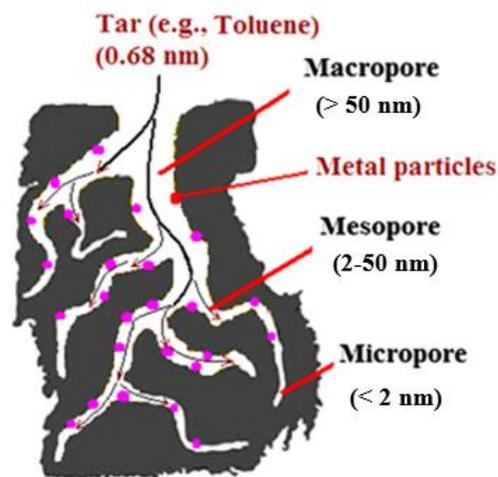


Figure 1.18 : Diffusion du goudron dans un réseau poreux du biochar activé [129]

1.5 Craquage catalytique du toluène sur le biochar

Le craquage du toluène en présence d'un biochar s'effectue par le mécanisme de catalyse hétérogène. La réaction catalytique ayant lieu à la surface du solide, les phénomènes de transport de matière ont une importance considérable. Sept étapes sont nécessaires pour décrire le transfert du toluène en phase gazeuse vers les sites actifs localisés à la surface des pores puis la désorption des produits de réaction (Figure 1.19) [26] :

1. Diffusion du toluène à travers le film gazeux entourant une particule de catalyseur (diffusion externe).

2. Diffusion du toluène dans le réseau poreux du catalyseur (diffusion interne).
3. Le toluène est adsorbé sur les sites actifs.
4. Transformation du toluène adsorbé en produit gazeux B (réaction superficielle).
5. Le produit B est désorbé des sites actifs.
6. Diffusion de B au sein du réseau poreux du catalyseur (diffusion interne).
7. Diffusion externe de B à travers le film gazeux entourant la particule de catalyseur.

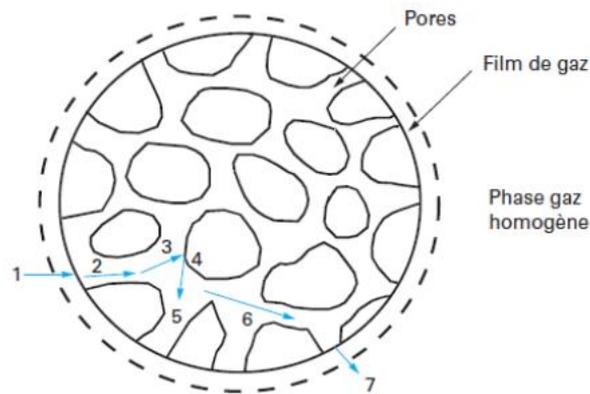


Figure 1.19 : Etapes de transport et de réaction de la catalyse hétérogène [26]

1.5.1 Conditions opératoires

Les conditions opératoires du procédé de craquage telles que la température, le temps de contact gaz-solide, l'atmosphère réactionnelle (N_2 , H_2O , CO_2 , H_2 , O_2 , CO ,...), et la composition et concentration initiale des goudrons sont des facteurs importants à prendre en compte dans le processus de craquage des goudrons [130]. El-Rub et al. [131] ont montré que la température est le facteur le plus important pour l'élimination du naphtalène, et que l'effet de la concentration initiale est le facteur le moins important. Le Tableau 1.14 regroupe les différentes études de craquage de toluène sur un lit de biochar. On remarque que l'ensemble de ces études ont été réalisées à une température entre 700 et 900°C, et pour un temps de contact entre 0,1 s et 1,3 s. On observe que l'augmentation de la température favorise le craquage du toluène mais que la composition de l'atmosphère n'a pas d'effet considérable sur le craquage du toluène.

1.5.2 Formation des suies

Le toluène se transforme en H_2 et suie à travers la réaction de craquage catalytique (Eq. 1.1) :



Lors de la décomposition du toluène sur le biochar, des composés dits « précurseurs de suies » peuvent apparaître par réaction de polymérisation, puis condenser pour former des suies. Par exemple en présence d'acétylène, le mécanisme HACA (Abstraction d'Hydrogène et Addition d'Acétylène) a été proposé par Frenklach et al. [134] pour expliquer ce phénomène de formation de suies. Un atome d'hydrogène est retiré d'un composé aromatique pour former un radical, et un acétylène (C_2H_2) est ajouté au site libre. Le mécanisme se répète, jusqu'à la formation des HAP (hydrocarbures aromatiques polycycliques) de plus en plus lourds. La Figure 1.20 montre un exemple de ce mécanisme à partir de benzène [134]. Ces HAP s'agglomèrent et finissent par se condenser en particules appelée suies. Les suies formées sont des particules sphériques de type graphite principalement composées de carbone et d'hydrogène.

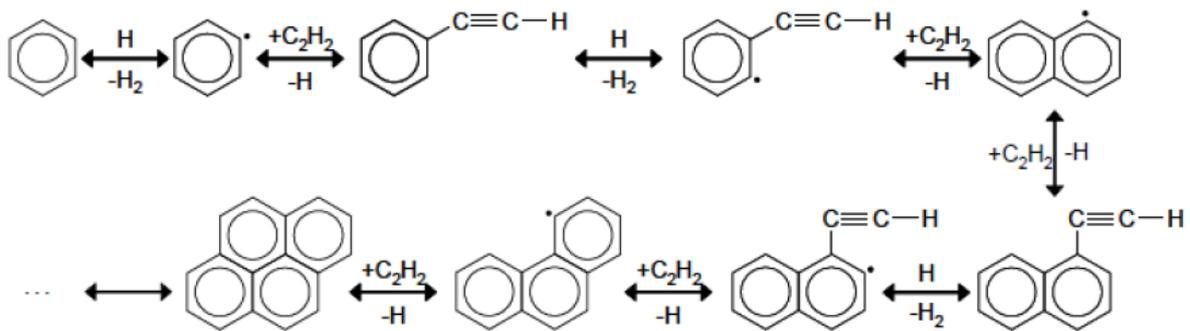


Figure 1.20 : Exemple du mécanisme HACA (H-abstraction- C_2H_2 -addition) avec le benzène [134]

D'autres mécanismes peuvent intervenir dans la formation des suies, par exemple à partir de l'addition de deux benzènes [135] comme le montre la Figure 1.21.

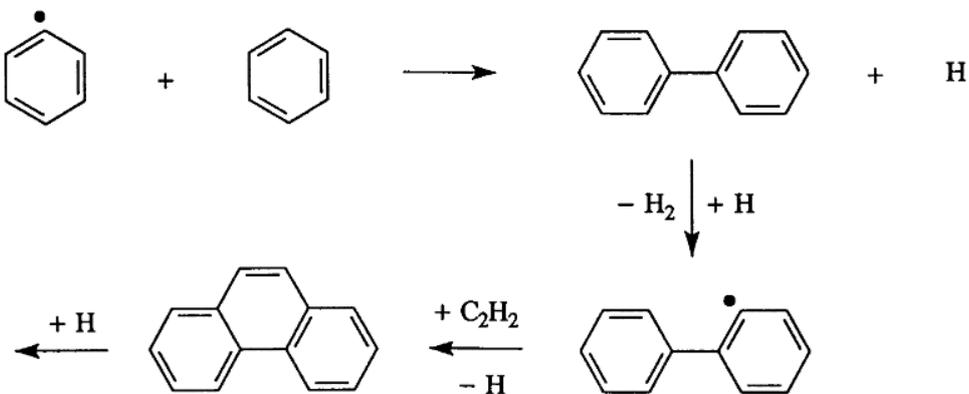


Figure 1.21 : Mécanisme de formation de suie par l'addition de deux aromatiques de benzène [135]

1.5.3 Désactivation du biochar

Les particules de suies peuvent se déposer à la surface du biochar, colmater les pores et donc bloquer l'accès du toluène aux sites actifs. Ce dépôt de coke est la principale cause de désactivation du biochar lors du craquage des goudrons [136].

Korus et al. [39] ont suivi l'évolution du dépôt de suies en fonction du temps lors du craquage catalytique du toluène sur trois biochars différents (Figure 1.22). Ils ont constaté que le dépôt de coke augmente en fonction du temps pour passer de 20 mg à 5 min jusqu'à 120 mg au bout de 60 min. Ce dépôt de coke a été accompagné par une diminution du taux de conversion du toluène en fonction du temps (Figure 1.23), où le taux de conversion passe d'environ 100% à 5 min à 40% au bout de 60 min pour le bois de hêtre. Ils ont conclu que le dépôt de suies impliquait une désactivation des biochars, responsable de la chute du taux de conversion du toluène. Fuentes et al. [5] ont observé le même phénomène de dépôt de coke et de réduction du taux de conversion du toluène. Ils ont constaté que la surface spécifique avait perdu 35% de sa valeur initiale au bout de 75 min à 850°C.

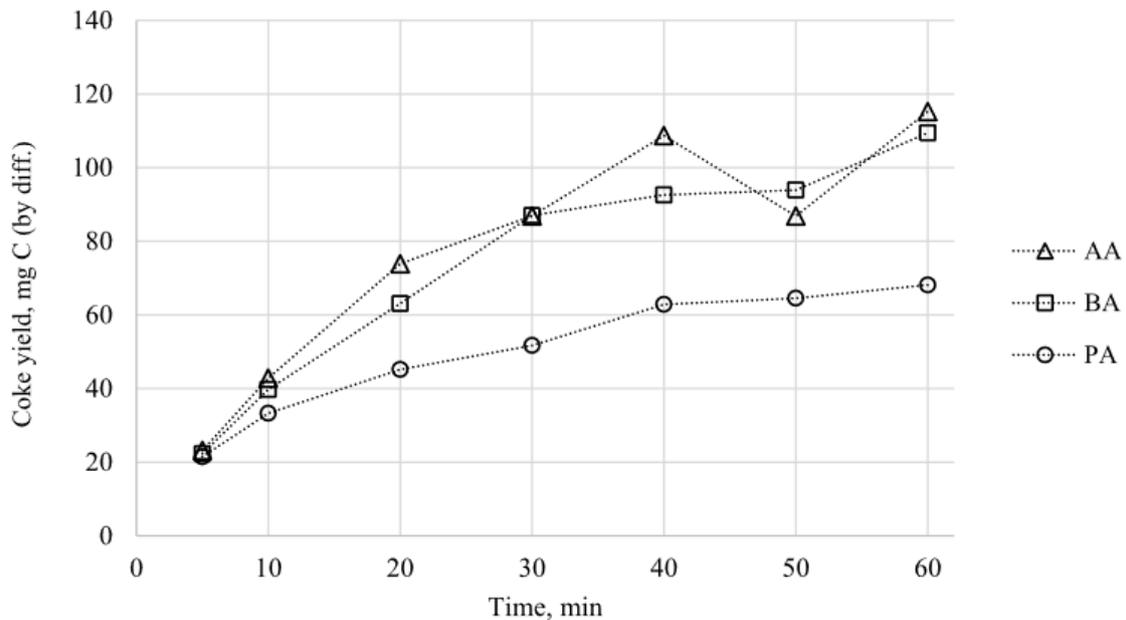


Figure 1.22 : Evolution de dépôt de coke lors de conversion du toluène sur AA : biochar de bois d'aulne, BA : biochar de bois de hêtre, PA : biochar de bois de pin [39]

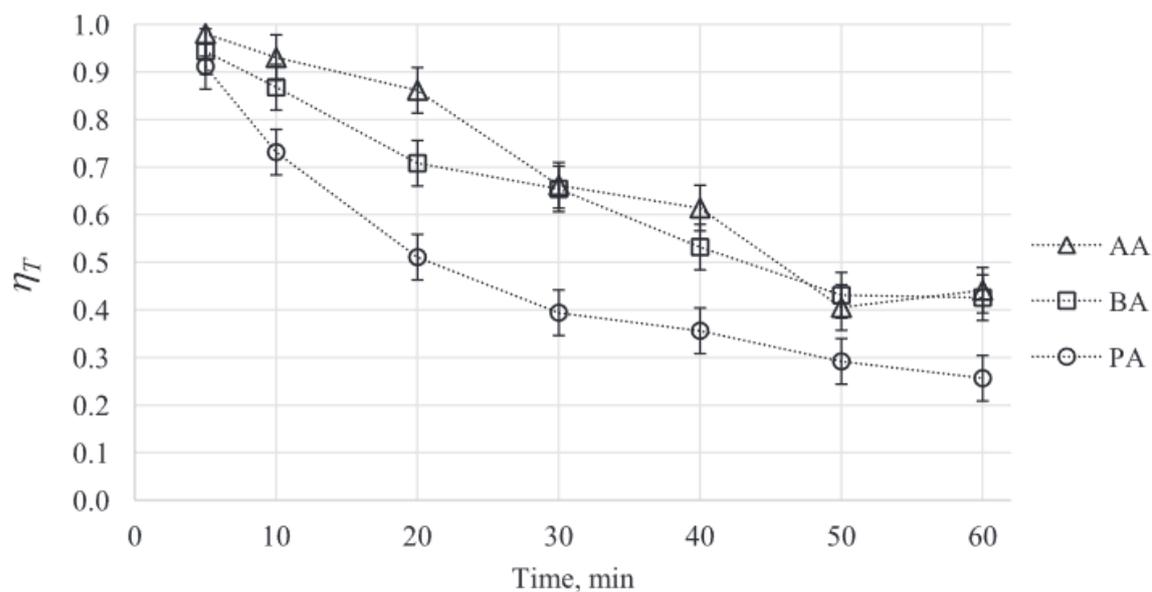


Figure 1.23 : Evolution de conversion du toluène en fonction du temps sur les AA : biochar de bois d'aulne, BA : biochar de bois de hêtre, PA : biochar de bois de pin [39]

Hervy et al. [26] ont montré que la distribution de la taille des pores jouait un rôle dans la désactivation du biochar et notamment la présence de mésopores et d'une surface spécifique élevée ralentissaient la désactivation des biochars lors du craquage de l'éthylbenzène.

Cependant l'effet relatifs des différentes classes de pores (més- et des micro) sur le craquage catalytique des goudrons n'a jamais été vraiment étudié précisément.

Conclusion

Au regard de l'ensemble des travaux présentés dans cette étude bibliographique, nous pouvons retenir que les propriétés physico-chimiques du biochars sont des paramètres clés pour la conversion des goudrons. En particulier, un craquage efficace du toluène nécessite les propriétés suivantes du biochar :

- Une surface spécifique élevée ;
- Une distribution de la taille des pores équilibrée : des micropores (favorise l'activité catalytique initiale des sites actifs) et des mésopores (améliorent la diffusion du toluène et piègent du coke limitant ainsi la désactivation des sites actifs) ;
- La présence d'espèces minérales dispersés à la surface du biochar ;
- Un taux de carbone fixe élevé.

La plupart des travaux antérieurs décrivent un effet global de ces propriétés, et il est difficile de connaître l'influence spécifique et individuelle de chacune de ces propriétés sur le craquage des goudrons.

L'enjeu global de ces travaux est de définir les conditions opératoires optimales de production de biochar pour le craquage des goudrons. Ainsi les objectifs scientifiques sont : d'une part de comprendre le rôle des paramètres opératoires d'activation sur les propriétés des biochars ; et d'autre part d'étudier l'influence de ces propriétés sur le craquage du toluène.

Dans le cadre de cette thèse, les questions recherche spécifiques sont les suivantes :

- Quelle est l'influence de l'agent d'activation et de l'avancement d'activation sur les propriétés texturales des biochars ?
- Quelle est le rôle de ces propriétés sur le craquage du toluène et sur la désactivation du biochar ?

Pour répondre à ces questions nous avons mené deux études expérimentales à l'échelle laboratoire : l'une sur le processus d'activation ; l'autre sur le craquage du toluène sur un lit de biochar. Ces études ont été complétées par de nombreuses caractérisations structurales des biochars en vue d'accéder aux propriétés d'intérêt (surface, pores, ...). Et enfin les résultats obtenus nous ont permis de mettre en place et valider un modèle numérique du craquage de toluène sur lit de charbon.

Chapitre 2 : Matériels et méthodes

Introduction

Ce chapitre est constitué de trois parties. La première est dédiée à la description des équipements et des méthodologies mis en place pour la production et l'activation des biochars. La seconde partie décrit les pilotes expérimentaux utilisés pour étudier l'efficacité des biochars activés comme catalyseur pour le craquage du toluène, comme molécule modèle des goudrons. Enfin, la troisième partie présente les différentes techniques analytiques mises en œuvre pour caractériser les biochars avant activation, après activation et après son utilisation comme catalyseur pour le craquage de toluène.

2.1 Production et activation des biochars

Cette partie décrit les différentes étapes intervenantes dans la production et l'activation des biochars. La biomasse entrante, le procédé de carbonisation ainsi que celui d'activation physique sous CO_2 et H_2O des biochars sont présentés.

2.1.1 Carbonisation

2.1.1.1 Matières premières

Nous avons choisi le bois de hêtre de granulométrie comprise entre 1,8-2,5 mm en aspect de batonnets (Figure 2.1) pour produire du biochar. Le choix de cette matière première revêt plusieurs intérêts. En effet, il s'agit de la deuxième essence feuillue la plus répandue en France, après le chêne, plus de 271 millions de m^3 dans les forêts françaises [137], riche en carbone, autour de 46% de C à base sèche, elle contient un taux de cendre relativement faible (autour de 0,8% sur base sèche). La teneur élevée en carbone et la faible teneur en cendres font du bois de hêtre un bon matériau de départ pour la production de biochars activés.



Figure 2.1 : biomasse entrante, copeaux de bois de hêtre

La granulométrie fine sélectionnée nous a permis de produire des échantillons de biochar homogènes lors de la carbonisation du fait de l'absence de limitations par les phénomènes de transferts thermiques à l'échelle de particule. Le nombre de Biot (B_i) calculé dans le réacteur de production du biochar est de 0,15. Le B_i est très inférieur à 1, le système est dit mince.

La biomasse a été fournie par la société *SOWOOD*. Elle contient un taux d'humidité de 11%, broyé, tamisé et stocké dans des sacs fermés de 25 kg. Avant la pyrolyse, ce sac a été stocké sous abri dans un milieu dédié au stockage de biomasse.

2.1.1.2 Four de carbonisation

Un four de carbonisation a été utilisé pour produire le biochar brut. Il s'agit du réacteur de pyrolyse en lit fixe (Figure 2.2) situé sur la plateforme Biomasse-Energie de l'unité de recherche BioWooEB du CIRAD (Montpellier, France). C'est une technologie en lit fixe fonctionnant en batch, où l'apport de chaleur est assuré par une chauffe électrique externe.

Ce dispositif est bien décrit dans la thèse de Dufourny A. [138] et repris ci-dessous pour préciser quelques modifications de configuration tel que l'ajout de dix plateaux remportant la biomasse au lieu d'un seul panier afin d'améliorer le transfert thermique et d'éviter les chemins préférentiels au sein du réacteur:

Le réacteur consiste en un tube en acier réfractaire inoxydable (1) (937 mm de hauteur, 264 mm de diamètre intérieur) à l'intérieur est disposé un panier amovible (670 mm, de hauteur, 252 mm de diamètre intérieur). Ce dernier est constitué de 10 plateaux en acier réfractaire inoxydable de diamètre intérieur 240 mm, hauteur 38 mm, avec un tube central de diamètre 42,4 mm. Quant aux empilements, il y a un espace de 15 mm entre chaque plateau (2). La charge est placée sur les dix plateaux. Le panier est inséré/extrait par le haut du réacteur, dont la partie supérieure est amovible. L'étanchéité est assurée par un joint graphite.

L'ensemble est chauffé par un four tubulaire à résistances (3) (ROK 300/1200/11-3Z) fabriqué par Ceradel Industries (1200 mm de hauteur chauffée, 280 mm de diamètre intérieur) et d'une puissance de 20 kW maximum pour une température maximale de 1100 °C. Il est équipé de trois zones de chauffe indépendantes de 400 mm chacune, assurant ainsi une chauffe homogène de la paroi du réacteur. Le réacteur est alimenté en azote par le bas au travers d'un serpentin (4) de 6 m de longueur et 6 mm de diamètre intérieur. Ce serpentin est chauffé dans la partie basse du four et est connecté au fond du réacteur, assurant la diffusion d'un gaz inerte préchauffé sous le lit de biomasse au travers d'une buse. Le débit d'azote est contrôlé par un débitmètre

massique Brooks 5850S pour un débit maximum de 30 NI.min^{-1} . L'utilisation d'azote comme gaz vecteur permet d'améliorer l'homogénéité des températures au sein du réacteur et de faciliter l'évacuation des matières volatiles vers la chambre de post-combustion. Le refroidissement du réacteur est assuré par convection forcée d'air entre le réacteur et les éléments chauffants et par injection d'un débit d'azote froid.

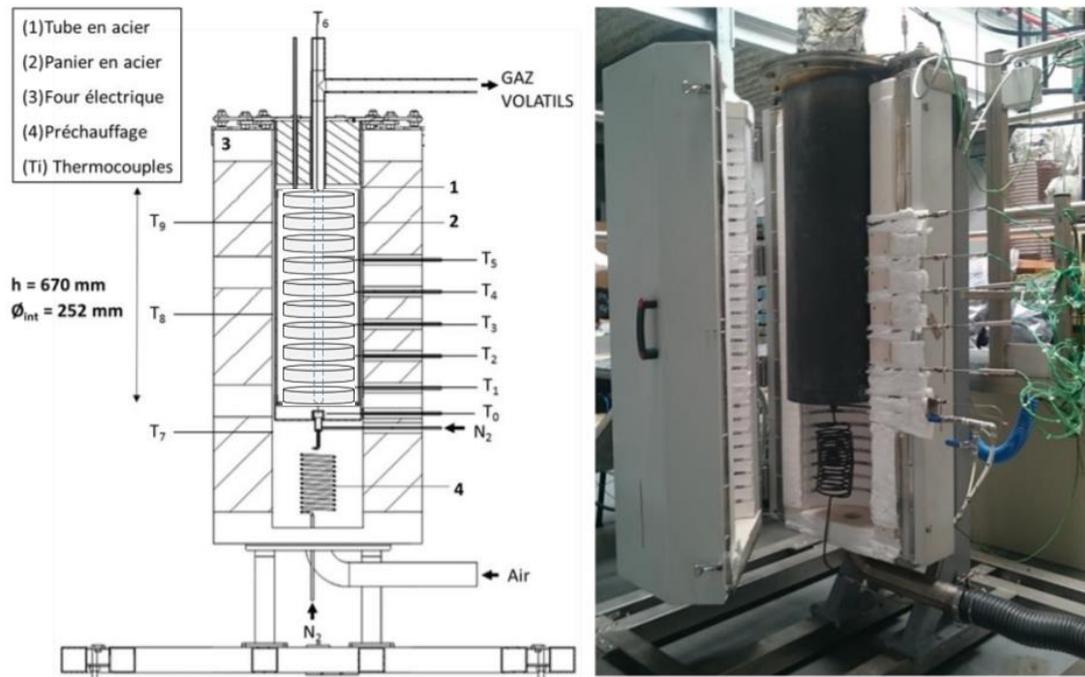


Figure 2.2 : Dispositif expérimental de carbonisation pour la production de biochar

2.1.1.3 Procédure expérimentale de carbonisation

Environ 3 kg de matière première ont été répartis sur les 10 plateaux du réacteur de carbonisation. Un débit d'azote de 5 NI.min^{-1} dans le réacteur maintient une atmosphère inerte pour la pyrolyse. Les échantillons de bois sont chauffés à une vitesse de 5 K.min^{-1} jusqu'à une température finale de 900°C , puis maintenus à cette température pendant 1 heure. Une température de pyrolyse aussi élevée a été choisie afin de garantir l'élimination de tous les composés volatils de la biomasse. La faible vitesse de chauffe assure une bonne homogénéité de la température dans le lit de particules de bois, garantissant un biochar relativement homogène du point de vue structural et chimique [139]–[141]. En fin de pyrolyse, le four est refroidi à température ambiante sous un flux d'azote de 3 NI.min^{-1} . Les gaz de pyrolyse sont brûlés dans un foyer de combustion en sortie du réacteur de pyrolyse. Les biochars produits sont quant à eux pesés et stockés dans des boîtes hermétiques.

Le rendement en biochar est calculé selon l'équation (2.1) :

$$\eta_{\text{biochar}} = \frac{m_{(\text{biochar})\text{sec}}}{m_{(\text{biomasse})\text{sec}}} \quad (2.1)$$

2.1.2 Activation physique

2.1.2.1 Réacteur d'activation

Le réacteur d'activation utilisé pour cette étude (Figure 2.3) consiste en un tube en acier réfractaire de diamètre intérieur 41,9 mm. Ce diamètre permet de conserver un ratio diamètre intérieur du réacteur sur diamètre des particules supérieur à 15 [39]. Ce rapport est conseillé pour assurer un écoulement piston et ainsi éviter notamment les effets de bords. A noter que les particules de biochar ont une granulométrie comprise entre 1 et 1.8 mm.

Ce réacteur est chauffé dans un four tubulaire à résistance électrique fabriqué par Ceradel Industrie (longueur chauffée de 1200mm, diamètre intérieur de 190mm). La température maximale est de 1100°C, avec une homogénéité assurée sur 900mm grâce à 3 zones de chauffe indépendantes de respectivement 300/600/300 mm.

Un thermocouple (T) permet la régulation de la température du four. Deux capteurs de pression, placés en amont et aval du lit de biochar, permettent de mesurer la perte de charge et éventuellement de détecter un encrassement.

Le gaz réactif (H₂O ou CO₂ dans N₂) est injecté en partie haute du réacteur à travers 4 points d'injection de diamètre 2 mm permettant d'assurer un bon mélange. Ce gaz réactif est préchauffé en traversant un tube de 4 mm disposé à l'intérieur du four. L'activation physique se déroule lors du passage du gaz réactif à travers le lit de biochar. Ce dernier est supporté par une grille et positionné en milieu du four. L'alimentation en azote permet d'inertiser le réacteur pendant la mise en chauffe ou le refroidissement.

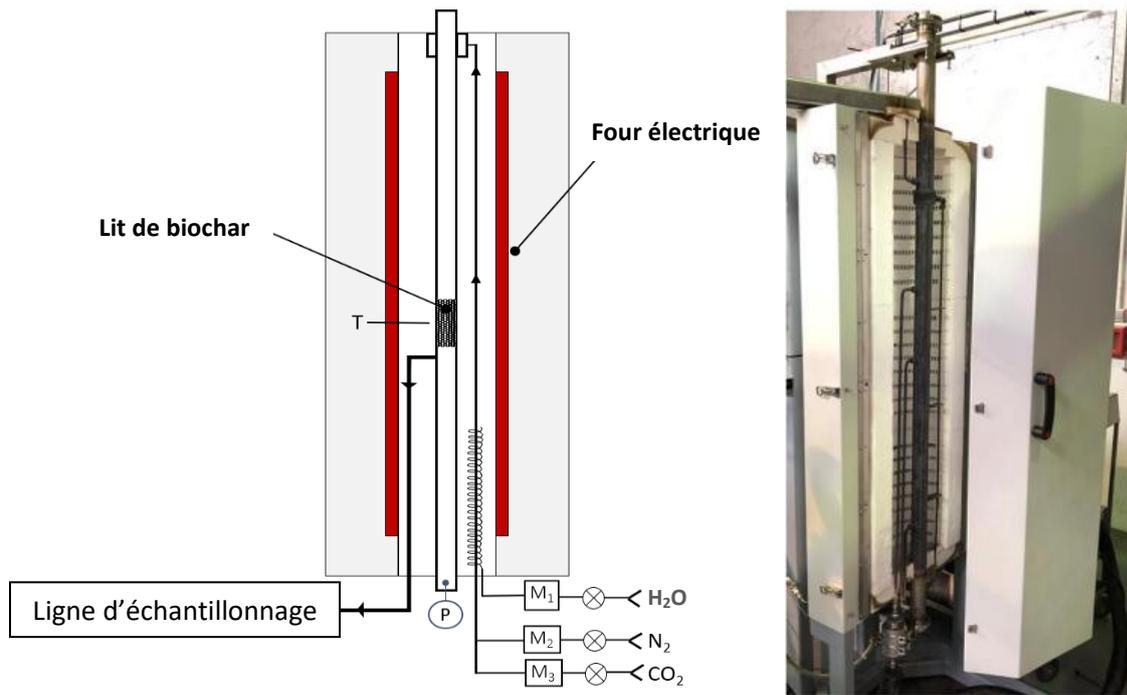


Figure 2.3 : Installation expérimentale pour l'activation du biochar

2.1.2.2 Mode opératoire

Dans cette étude, l'échantillonnage de biochar brut obtenu par carbonisation pour l'activation se fait en deux étapes. La première s'appuie sur un diviseur rotatif (Figure 2.4 (a)) permettant la répartition du lot à échantillonner en plusieurs sous-échantillons uniformes. La deuxième étape est basée sur la méthode des quarts (Figure 2.4 (b)) qui consiste à séparer notre échantillon en quatre, à mélanger les deux quarts opposés, les séparer à nouveau en quatre, et ainsi de suite jusqu'à obtenir la quantité nécessaire pour les tests d'activation (7 g). Chaque échantillon a les mêmes propriétés physiques et chimiques, et chacun peut représenter les attributs de l'ensemble du lot d'échantillons. Ensuite, l'échantillon est placé sur la grille au milieu du réacteur d'activation.

Après un test de fuite, un débit d'azote de 8 Nl.min^{-1} est alimenté pour chauffer le réacteur jusqu'à la température de consigne ($800 \text{ }^\circ\text{C}$ pour l'activation sous la vapeur d'eau et $900 \text{ }^\circ\text{C}$ pour l'activation sous CO_2). Dès l'atteinte de la température consigne, le gaz d'activation composé de 20% de CO_2 ou de H_2O dans l'azote est introduit à un débit de 10 Nl.min^{-1} . Des débitmètres massiques thermiques permettent de réguler précisément les débits d' N_2 , de CO_2 , et d'eau liquide. L'eau liquide est ensuite vaporisée dans la zone de préchauffage du four électrique. La hauteur du lit de biochar est d'environ 30 mm, permettant un temps de contact avec le gaz de 0,03 s. Les choix du débit du gaz d'activation, de la hauteur du lit de biochar et

de la température ont été faits pour limiter la diminution de la concentration du gaz réactif à travers le lit à 2% vol. et donc pour garantir une bonne homogénéité de l'activation à travers le lit de biochar. Ceci explique également pourquoi une température plus basse a été choisie dans le cas de l'activation avec la vapeur, connue pour être plus rapide qu'avec le CO_2 [21]. La sortie du réacteur est connectée à une ligne d'échantillonnage afin d'analyser les gaz à la sortie de réacteur d'activation. Les méthodes d'analyse seront détaillées dans le paragraphe ci-après. A la fin de chaque activation, de l'azote est injecté jusqu'à la fin du refroidissement du four.

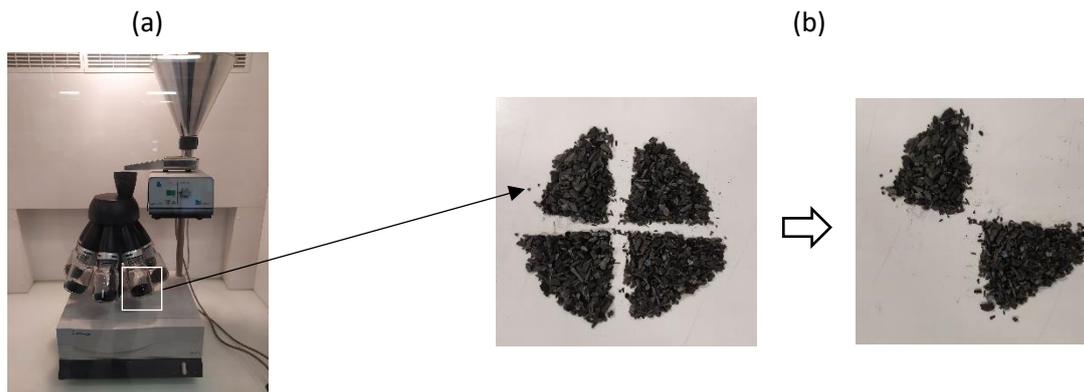


Figure 2.4 : Méthode d'échantillonnage : (a) Diviseur rotatif, (b) Méthode des quarts

2.1.2.3 Analyse des gaz

La ligne d'échantillonnage qui permet le prélèvement des gaz en aval du réacteur d'activation est présentée sur la Figure 2.5. Le gaz à la sortie est prélevé à travers un filtre chauffé et une ligne tracée à 350°C (1) afin d'éviter toute condensation de l'eau. Le gaz passe à travers 4 bulleurs en série afin de piéger l'ensemble des condensats. Les 2 premiers bulleurs (2) qui sont vides sont maintenus dans un bain à 20°C pour condenser la majorité de la vapeur d'eau lors de l'activation sous H_2O . Les deux bulleurs qui suivent (3) contiennent environ 200 ml d'isopropanol chacun et sont maintenus à -20°C afin de récupérer les composés les plus légers. Le gaz sec traverse ensuite un bulleur contenant du silica gel (4), un débitmètre massique (6) et un compteur volumétrique (7). Ce dernier bulleur permet d'absorber traces d'isopropanol et de vapeur d'eau résiduels pour protéger la micro chromatographie gazeuse (Micro GC). Le gaz à la sortie est ainsi analysé en continu par la Micro GC.

Les teneurs en gaz permanents sont mesurées par Micro GC. L'appareil utilisé (VARIAN CP 4900) est équipé de détecteurs TCD avec 2 colonnes (MolSieve 5 Å et PoraPlot Q). La 1^{ère} colonne, MolSieve 5 Å, utilise l'Argon comme gaz vecteur et permet de quantifier les gaz suivants : N_2 , CO , H_2 , O_2 et CH_4 . La 2^{ème} colonne, PoraPlot Q, utilise l'hélium comme gaz vecteur et permet de mesurer les gaz suivants : CO_2 , CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 et C_2H_6 .

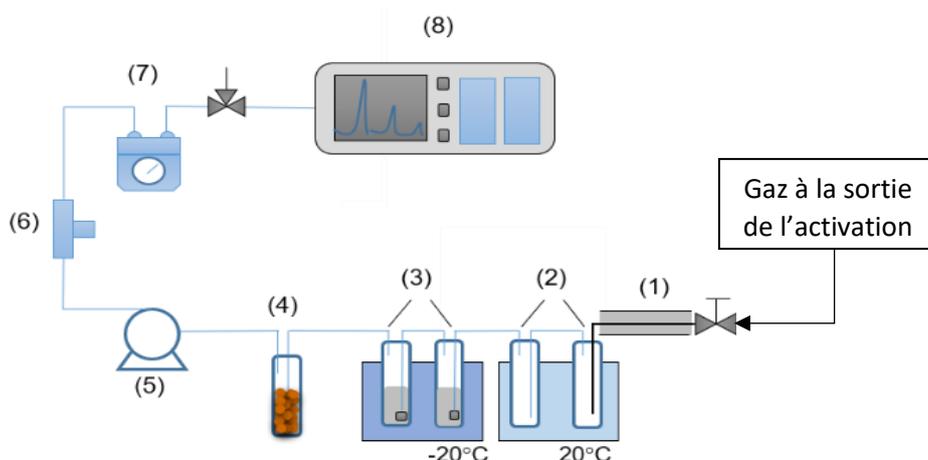


Figure 2.5 : Schéma de la ligne d'échantillonnage du gaz à la sortie de l'activation

2.1.2.4 Méthodes de détermination de taux de conversion du biochar : activation sous CO₂ et H₂O

Les expériences ont été réalisées afin d'atteindre différents stades d'activation en variant la durée des tests. Ainsi, la gazéification du biochar a été stoppée à différents avancements d'activation, autour de 15%, 25%, 55% et 85%. Le taux de conversion de biochar a été calculée à l'aide de deux méthodes : le bilan de masse sur le biochar et le bilan élémentaire sur le carbone.

- Méthode par bilan de masse sur le biochar

Le taux de conversion X est calculé suivant l'équation (2.2) à la fin de l'activation

$$X(\%) = \frac{m_0 - m_{ba}}{m_0 - m_{cendres}} \times 100 \quad (2.2)$$

Avec m_0 , m_{ba} et $m_{cendres}$ sont respectivement la masse initiale de biochar brut (avant activation), la masse du biochar activé et la masse des cendres dans le biochar brut.

- Méthode par bilan élémentaire sur le carbone

Le taux de conversion X_{gaz} quant à lui est défini par l'équation (2.3)

$$X_{gaz}(\%) = \frac{n_{C,converti,t} \cdot M_C}{m_0 - m_{cendres}} \times 100 \quad (2.3)$$

Avec $n_{C,converti,t}$ et M_C sont respectivement le nombre de mole de carbone converti après un temps t et la masse molaire du carbone. Ceci a été possible car nous avons mesuré la composition du gaz à la sortie du réacteur d'activation grâce à la micro GC. L'azote présent

dans la matrice gazeuse initiale est utilisé comme traceur car ce dernier n'est ni produit, ni consommé au cours des réactions.

Le débit volumique total des gaz en sortie ($Q_{v_{tot}}^S$) est calculé selon l'équation (2.4)

$$Q_{v_{tot}}^S = \frac{Q_{v_{N_2}}}{C_{N_2}^S} \times 100 \quad (2.4)$$

Avec

- $Q_{v_{N_2}}$ (L. min⁻¹) : débit volumique d'azote à l'entrée du réacteur, constant au cours de l'essai ;
- $C_{N_2}^S$ (%vol) : concentration volumique d'azote en sortie.

Le nombre de moles cumulés de chaque espèce gazeuse i ($i : CO, CO_2, CH_4$) produit ou consommé n_i^S est alors calculé selon l'équation (2.5) :

$$n_i^S = \frac{V_i^S}{V_{molaire}} = \int_{t=0}^t \frac{(C_i^t Q_{v_{tot}}^S - C_i^0 Q_{v_{tot}}^E)}{100 \times V_{molaire}} dt \quad (2.5)$$

Avec :

- V_i^S : volume du gaz i cumulé produit ou consommé ;
- $V_{molaire}$: volume molaire de gaz parfait ($V_{molaire} = 22,414$ L.mol⁻¹) ;
- C_i^t (%vol) : concentration volumique du gaz i en sortie du réacteur au temps t ;
- C_i^0 : concentration volumique du gaz i à $t=0$ s.

A noter que la mesure des gaz se fait chaque 100 secondes.

Le nombre de mole de carbone converti lors de chaque activation est déduit de l'équation (2.6) :

$$n_{C,converti,t} = \sum_{i=\{CO,CO_2,CH_4\}} n_i^S \quad (2.6)$$

2.1.2.5 Conclusion sur l'élaboration des biochars activés

Neuf biochars ont été produits, comprenant un biochar brut (avant activation) et huit biochars activés. Parmi les biochars activés, quatre ont été activés au CO₂ et quatre à la vapeur d'eau, chacun à des taux de conversion différents : 15%, 25%, 55% et 85%. Le Tableau 2.1 résume le nom et la nature des différents biochars.

Ces matériaux ont ensuite fait l'objet d'une caractérisation physico-chimique à différentes échelles d'observation afin d'identifier leurs propriétés.

Tableau 2.1 : Différents biochars produits

<i>Matériau</i>	<i>Description</i>
Biochar brut	Biochar de pyrolyse de bois de hêtre à 900°C
CO₂-X13	Biochar activé au CO ₂ à 900°C, à 13% de conversion
CO₂-X25	Biochar activé au CO ₂ à 900°C, à 25% de conversion
CO₂-X51	Biochar activé au CO ₂ à 900°C, à 51% de conversion
CO₂-X86	Biochar activé au CO ₂ à 900°C, à 86% de conversion
H₂O-X16	Biochar activé au H ₂ O à 800°C, à 16% de conversion
H₂O-X27	Biochar activé au H ₂ O à 800°C, à 27% de conversion
H₂O-X55	Biochar activé au H ₂ O à 800°C, à 55% de conversion
H₂O-X84	Biochar activé au H ₂ O à 800°C, à 84% de conversion

2.2 Craquage du toluène sur un lit de biochar

Un réacteur de craquage de toluène sur lit de charbon a été conçu, dimensionné et utilisé au cours de cette thèse. Les dispositifs expérimentaux mis en place ainsi que les protocoles opératoires suivis sont décrits dans cette partie.

Nous avons choisi d'utiliser un réacteur à lit fixe dont les quantités de solide, la température et les temps de contact/séjour sont bien contrôlés au cours des expérimentations.

2.2.1 Le réacteur Aligator : description et mise au point

Dans l'objectif d'expérimenter une atmosphère gazeuse réactive traversant différents types de lit de solide, un réacteur spécifique mis au point à partir du réacteur Aligator existant [142] (Figure 2.6 (a)). Celui-ci doit répondre à plusieurs conditions :

- L'atmosphère réactive traversant le lit doit être homogène en composition chimique et température ;
- Les flux de gaz doivent être suffisants pour éviter les limitations diffusionnelles externes ;
- L'écoulement dans le réacteur doit être proche de celui dit "piston".

Le réacteur est traversé par un flux de gaz suffisant ($>200 \text{ Nml.min}^{-1}$) pour que les temps de contact soient faibles (autour de 0,13 s) et proches de ceux rencontrés dans les lits fluidisés industriels [18]. Il est constitué d'un tube en quartz externe de 30 mm de diamètre et de 420 mm de long, ainsi que d'un tube en quartz interne de 20 mm de diamètre et de 410 mm de long,

équipé d'un fritté placé à 150 mm du haut du tube (Figure 2.6 (b)). Un schéma du réacteur est présenté dans la Figure 2.7. Le gaz traversant le lit est préalablement chauffé dans l'espace annulaire par échange thermique entre les tubes externes et internes. Le dimensionnement du réacteur a été réalisé de manière à ce que la surface d'échange soit suffisante pour permettre le préchauffage du gaz. La pression en amont du lit est mesurée afin de pouvoir anticiper des problèmes de colmatage du lit de charbon ou du fritté.

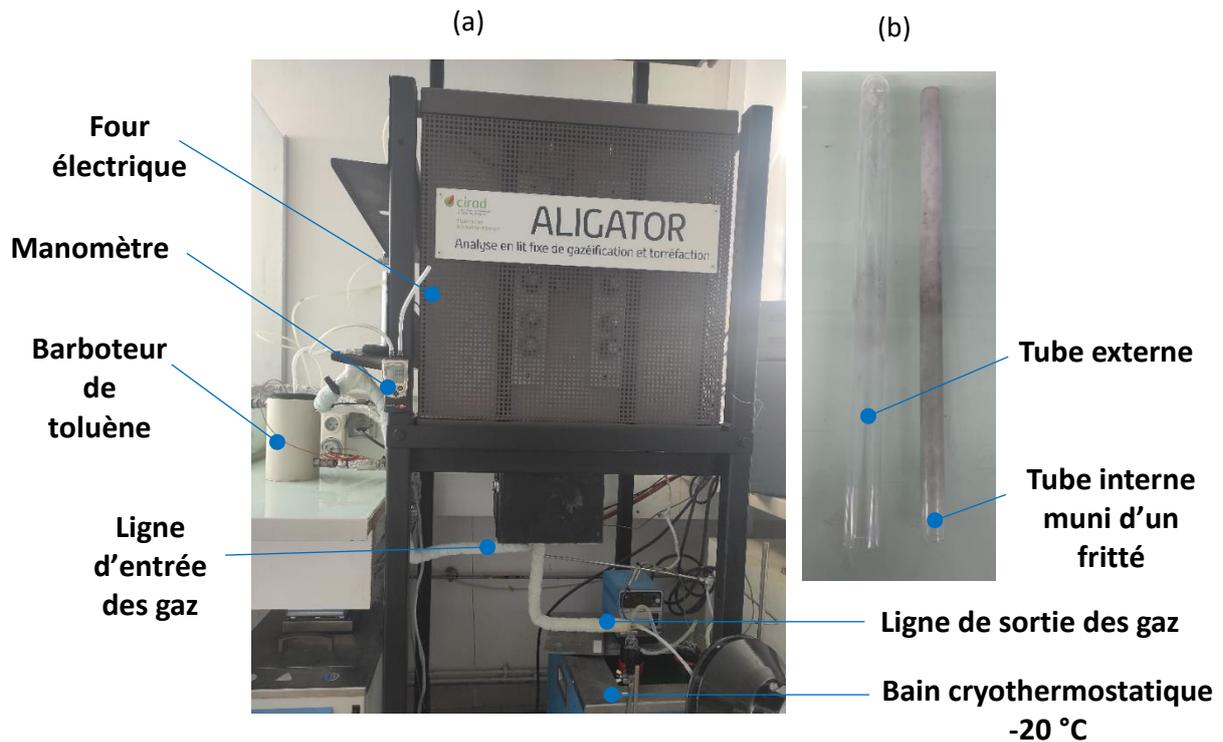


Figure 2.6 : Réacteur développé au CIRAD pour les tests de craquage de toluène

2.2.2 Montage expérimental complet

Pour permettre la préparation d'un flux de gaz de composition contrôlée et constante dans la durée des manipulations, et l'analyse des différents produits de dégradation des goudrons en sortie du réacteur, un dispositif expérimental complet a été mis en place autour du réacteur Aligator.

2.2.2.1 Description

Le montage expérimental complet est schématisé en Figure 2.7. Le dispositif de préparation des gaz est composé d'un débitmètre massique Brooks pour réguler le flux d'azote ainsi qu'un système de barbotage de toluène thermorégulé. Ces systèmes sont présentés plus en détail dans la suite de ce chapitre. Au niveau du réacteur, un dispositif de vannes permet de faire circuler soit le gaz chargé (N_2 + toluène), soit un gaz inerte (N_2) qui sera utilisé pour balayer le réacteur

avant et après l'expérimentation. Avant le début de l'expérimentation, le gaz chargé est envoyé directement vers les dispositifs d'analyse sans passer par le réacteur, ceci afin de déterminer avec précision la concentration initiale de toluène. La concentration du toluène à l'entrée a été vérifiée également grâce à une expérience préliminaire où on condense pendant 20 min 2400 ppm vol. du toluène dans l'isopropanol en traversant le réacteur à froid, puis on détermine la quantité condensée par la GC-MS. La masse initiale de toluène injectée sur 20 min est de 40 mg. Cela a été répété trois fois pour valider la quantité initiale du toluène avec un écart-type de 3%. Ainsi, cette on retrouve la même quantité analysée par micro-GC.

Les lignes de gaz sont chauffées depuis le barboteur jusqu'aux systèmes de condensation à une température de 250 °C à l'aide de plusieurs résistances. Une résistance thermorégulée spécifique est dédiée au chauffage des brides sous le réacteur, et la température de l'ensemble est contrôlée par plusieurs thermocouples placés au niveau du barboteur, des lignes de gaz, des vannes et de l'entrée du four.

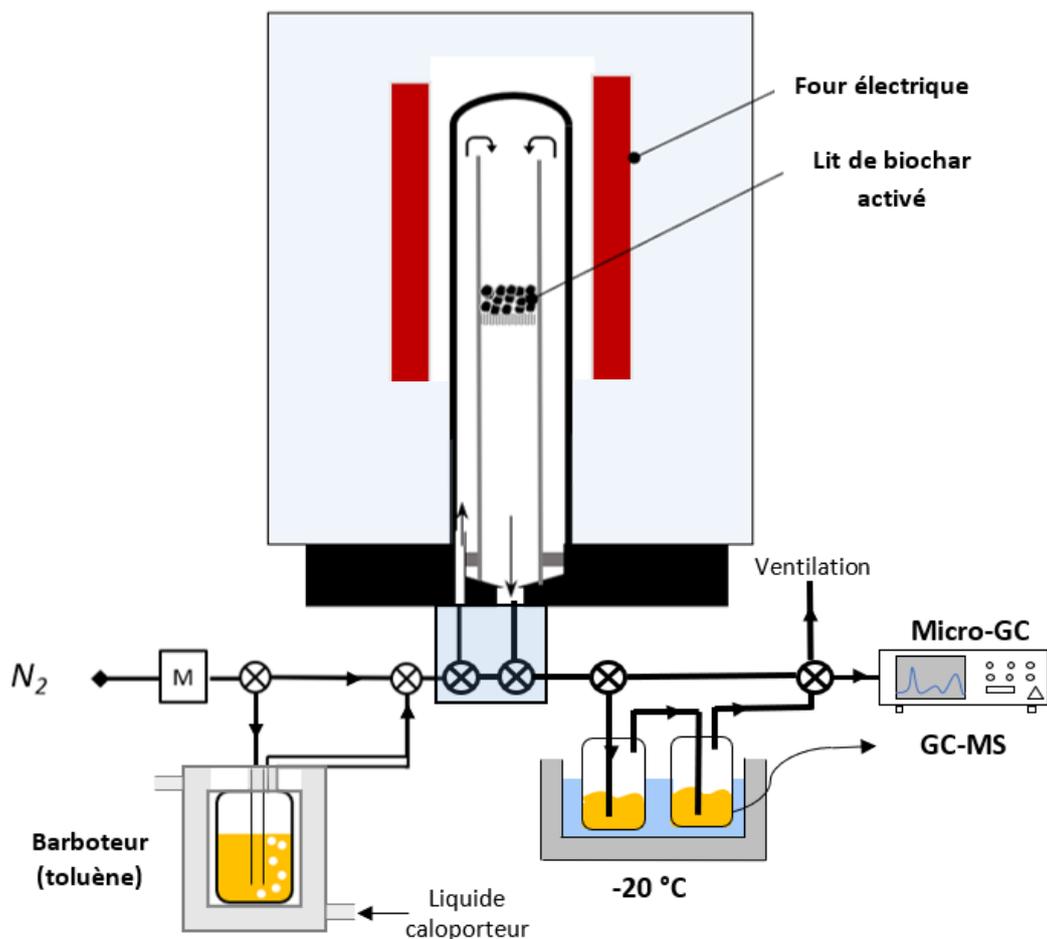


Figure 2.7 : Montage expérimental

Le débit d'azote est contrôlé par un débitmètre massique Brooks RS485 étalonné pour 0-500 NmL.min⁻¹. La bouteille d'azote utilisée est de pureté 4.5.

2.2.2.2 Dispositif d'injection de toluène

L'injection de toluène dans le montage est un point clé du dispositif expérimental : c'est sur cette espèce que les bilans sont réalisés, et une instabilité ou une inconstance à ce niveau peut rendre une expérimentation complètement caduque.

Un barboteur a été développé et mis au point pour injecter le toluène dans le réacteur. Il consiste à saturer un gaz vecteur en le faisant buller dans un bain de toluène dont la température est régulée. La concentration de toluène injectée est fixée à 10 g.Nm⁻³. Comme démontré dans l'étude bibliographique (paragraphe 1.3.2, Tableau 1.3), cette valeur est représentative de la teneur en goudrons dans le syngas [28].

La pression partielle de toluène dans le gaz en fonction de la température peut être déterminée théoriquement par la loi d'Antoine :

$$\text{Log } P = A - \frac{B}{T+C} \quad (2.7)$$

Avec P la pression partielle du goudron dans le gaz (mmHg), T la température (°C) et A, B et C les paramètres d'Antoine spécifiques à chaque goudron. Pour le toluène, A=6,95337, B=1343,943 et C=219,377 [143].

Un barboteur en verre a été utilisé (Figure 2.8). Ils disposent d'une hauteur utile de 100 mm et d'un diamètre de 30 mm. Les essais préliminaires ont été faites avec un plongeur muni d'un fritté de porosité 2, nous avons remarqué une grosse perte charge créée, ce que nous a amené à utiliser un plongeur sans fritté. Un joint en téflon a été utilisé pour assurer l'étanchéité du barboteur.

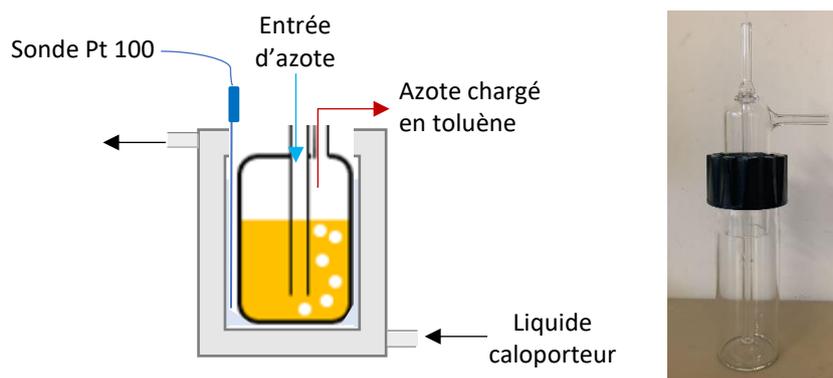


Figure 2.8 : Schéma de la double enveloppe thermorégulée et photo du barboteur

Pour réguler la température du toluène, une double enveloppe en acier aux dimensions du barboteur a été utilisée. Le liquide caloporteur retenu est l'huile de silicone qui peut être utilisée sur une large gamme de température allant de -40 à $+165^{\circ}\text{C}$. Sa température est régulée par un bain cryothermostatique Fischer Scientific Polystat 37 asservi à une sonde externe Pt100 se trouvant entre la double enveloppe et le barboteur. Afin d'assurer un bon transfert thermique et d'éviter la formation d'une couche de glace entre la double enveloppe et le barboteur, nous avons rempli cet espace interstitiel par le fluide caloporteur.

Les différents essais ont montré une excellente stabilité de la concentration en toluène dans le temps. Cependant, ce dispositif nécessite un temps de mise en régime de plusieurs dizaines de minutes pour atteindre une concentration en toluène stable. Cela s'explique par l'inertie thermique du système. Lors de nos expérimentations, le système de barbotage était mis en fonctionnement au moins une heure avant les essais.

Le débit de gaz est ajusté en fonction de la température du lit de biochar. Les différents débits utilisés sont résumés dans le Tableau 2.2 ainsi que la vitesse horaire (GHSV : Gas Hourly Space Velocity) au sein de lit de biochar activé. La vitesse horaire représente le ration masse du lit par le débit volumique horaire, il permettra de comparer nos résultats avec des résultats de la littérature.

Tableau 2.2 : Débit de gaz et vitesse horaire à l'entrée du lit de biochar activé à différentes températures

T ($^{\circ}\text{C}$)	Débit de gaz ($\text{NmL}\cdot\text{min}^{-1}$)	GHSV ($\text{Nm}^3\cdot\text{Kg}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$)
700	260	31,15
750	248	29,67
800	237	28,41
850	225	27,03

2.2.2.3 Méthodes d'analyse

L'analyse des goudrons a été réalisée par un système d'analyse en ligne (micro GC), ainsi qu'un système avec échantillonnage et analyse hors-ligne (GC-MS). Il est à noter que certains produits comme le benzène et le toluène peuvent être analysés par les deux instruments d'analyse, ce qui nous permet de vérifier la validité des résultats.

Gaz incondensables

L'analyse des gaz incondensables est réalisée par une micro-GC Varian équipée de trois colonnes (Figure 2.9 (b)) :

- Une colonne MS5A-Molsieve pour la quantification de H₂, O₂, N₂, CO et CH₄ avec Ar pour gaz vecteur ;
- Une colonne PPU pour la quantification de CH₄, CO₂, C₂H₂, C₂H₄ et C₂H₆ avec He pour gaz vecteur ;
- Une colonne 5CB-Sil pour la quantification du benzène, du toluène et du xylène avec He pour gaz vecteur.

Par ailleurs, la micro-GC est également utilisée en début d'expérimentation pour valider le débit de Toluène. La mesure du Toluène après craquage n'est pas recommandée dans la mesure où d'autres goudrons plus lourds coexistent et sont susceptibles de condenser dans les colonnes et dégrader l'équipement.

Gaz condensables

La collecte des gaz condensable se fait dans deux bulleurs remplis de 25 ml d'isopropanol et maintenus à -20 °C dans un bain thermostatique. Enfin, une membrane génie assure la récupération des espèces condensables résiduelles et apporte une protection supplémentaire au système de double piège en amont.

La solution d'isopropanol chargé en goudrons est ensuite prête à recevoir un triétalon (Phénol-D6, toluène-D8, et naphthalène-D10) avant injection dans la l'analyseur GC-MS (Figure 2.9 (a)). Celui-ci est composée d'un passeur d'échantillons Agilent 7683, d'une chromatographie phase gaz (GC) Agilent 6890N et d'un spectromètre de masse (MS) Agilent 5975. La colonne utilisée est une J&W 1701-CPsil 19CB, chauffée de 40 à 270°C. Le spectromètre de masse est à impact électronique à 70eV.

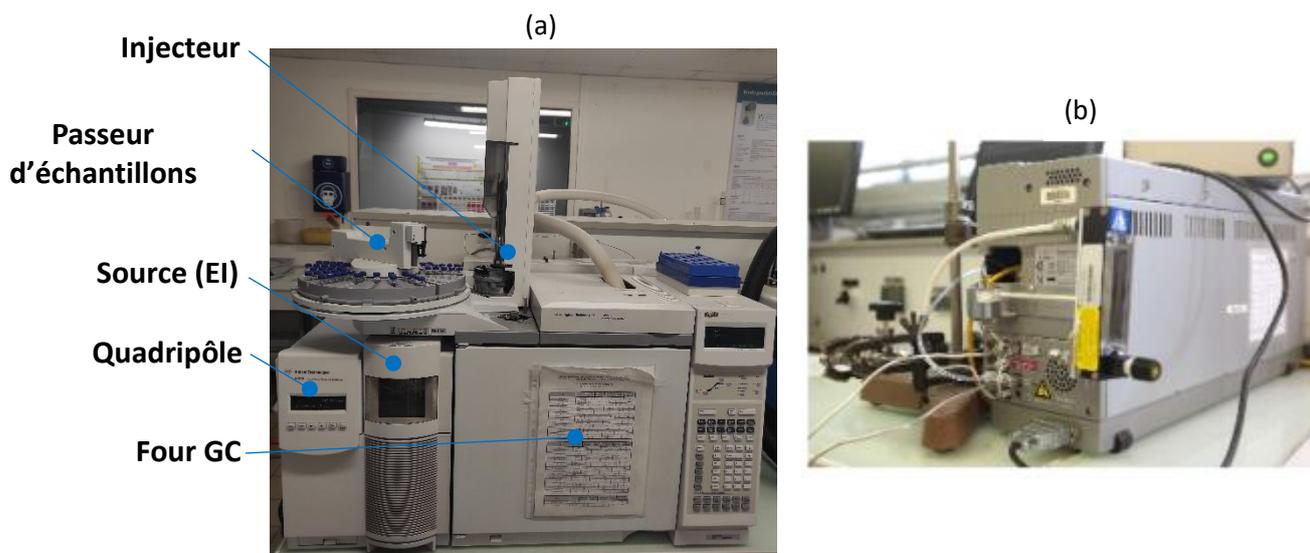


Figure 2.9 : Les systèmes d'analyses : (a) la GC-MS (condensables), (b) la micro-GC (incondensables)

2.2.3 Méthodologie

La réalisation d'une expérimentation type obéit à une méthodologie stricte qui permet de s'assurer à la fois du bon déroulement de l'expérience, et donc de la validité des résultats, mais également et surtout de la sécurité de l'utilisateur. En effet, l'utilisation et la préparation d'un mélange de gaz à la fois explosif (H_2), toxique (formation de CO) et de goudrons classés comme CMR (Cancérigène, Mutagène, Reprotoxique) implique des règles strictes quant aux manipulations sur ce montage expérimental. Ainsi, en plus du matériel de laboratoire habituel, nous avons réalisé les expériences équipées d'un détecteur de CO portatif ainsi qu'un masque à gaz lors de l'étape de manipulation de toluène ou d'isopropanol chargé en goudrons. Des hottes d'aspiration permettent d'extraire les éventuelles vapeurs de goudrons lors des étapes de démontage.

Les différentes étapes de l'expérimentation sont détaillées ci-dessous. Mais avant toute expérimentation l'opérateur doit s'assurer que le masque à gaz est conforme et à proximité du dispositif.

Préparation du lit de solide :

- Peser la quantité de biochar activé utilisée 0,5 g, soit environ 13 mm d'hauteur.
- Mettre le biochar sur son support dans le tube en quartz de diamètre intérieur 16mm, l'insérer dans le tube de diamètre intérieur 26 mm ; placer l'ensemble sur la bride, puis à l'intérieur du four.

Préparation de l'atmosphère réactive

- Mettre en route le système de thermorégulation (-15 °C pour le toluène et -20 °C pour l'isopropanol)
- Mettre les sorbonnes en marche.
- Préparer le barboteur de toluène sous la hotte, peser la masse de toluène.
- Mettre les bouchons puis aller installer sur le dispositif en mettant un masque à gaz.
- Préparer les deux bulleurs d'isopropanol (25mL dans chacun) et les installer dans les bains froids.
- Vérifier l'étanchéité de l'installation en injectant un débit de 5 Nml.min⁻¹ azote et en bouchant la sortie. Pour ce débit la pression doit se stabiliser au-dessus de 30 mbar.
- Si le critère d'étanchéité n'est pas atteint, vérifier toutes les connexions.
- Injecter l'azote dans le réacteur avec un débit de 230 Nml.min⁻¹ et mettre la micro GC en marche.
- Bien purger l'installation à l'azote
- Mettre en marche le four, et chauffer jusqu'à la température consigne (800°C par exemple), pendant cette étape ne pas balayer les bulleurs d'isopropanol (pour éviter de les charger en condensats résiduels).
- Mettre en chauffe les 2 lignes de traçage thermique à 250°C, en amont et aval du four.

Vérification du débit de toluène

- Lorsque les températures de consigne sont atteintes, le mélange toluène + azote est injecté directement dans la micro-GC afin de vérifier la concentration initiale en toluène.

Après un temps de stabilisation d'une heure environ, temps de stabilisation de la teneur en toluène (2400 ppm vol. dans nos conditions opératoires), le mélange est alimenté dans le réacteur à travers le lit de biochar.

Craquage sur lit de biochar

- Pendant la durée de l'expérimentation (20 min), les condensats sont piégés dans les bulleurs d'isopropanol et les gaz non condensables sont analysés en continu (un échantillonnage toutes les 100 s).

Fin de l'essai

- Le flux de gaz réactif alimentant le réacteur est rebasculé directement vers les analyseurs pour vérifier la concentration de toluène injectée.
- Le four est arrêté
- Le barbotage du toluène est arrêté, en by-passant le flux d'azote.
- Le flux d'azote est injecté quelques minutes dans le four, et les bulleurs afin de purger le système.
- Le flux d'azote traversant le réacteur n'est arrêté que lorsque le four aura atteint une température inférieure à 500°C.

Après l'essai

- Peser le biochar et les bulleurs d'isopropanol.
- Collecter l'isopropanol dans un même contenant.
- Peser le barboteur de toluène en respectant les consignes de sécurité :
 - Extracteur en marche,
 - Masque à gaz durant manipulation dans le laboratoire,
 - Bouchons sur les barboteurs pour le transport vers un autre laboratoire,
 - Manipulation sous la hotte pour transfert vers la bouteille ou autre contenant.

Une fois le lit de solide récupéré, nettoyer les tubes dans le four à moufle (710°C, sous air, 10 minutes à température finale).

2.2.4 Etablissement du bilan massique

Pendant un essai, le flux du gaz à la sortie traverse les condenseurs d'isopropanol pour piéger les condensables (toluène, benzène, styrène et d'autres goudrons), puis un échantillon des gaz alimente la micro-GC pour analyser en continue des incondensables (H_2 , CO , CO_2 , CH_4). Le N_2 étant un gaz inerte, il est retranché des bilans. Les condensables sont analysés ensuite par GC-MS afin de déterminer la masse du toluène restant $m_{toluène}^s$, et les masses produites de benzène $m_{benzène}^s$ et de styrène $m_{styrène}^s$.

Pour établir les bilans massiques, les pourcentages massiques des condensables $i = \{\text{toluène, benzène et styrène}\}$ et les incondensables $j = \{H_2, CO, CO_2, CH_4\}$ sont calculés par l'expression 2.8 :

$$\% \text{ massique}_{i,j} = \frac{m_i^s}{m_{toluène,entrée}} \times 100 \quad (2.8)$$

Quant aux incondensables, le nombre de moles cumulés sur les 20 minutes de l'essai de chaque espèce gazeuse j ($j : H_2, CO, CO_2, CH_4$) produit, n_j^s , est alors calculé selon l'Eq (4.9) :

$$n_j^s = \frac{V_j^s}{V_{molaire}} = \int_{t=0}^{t=20 \text{ min}} \frac{c_j^t \times Q_{v_{tot}}^s}{100 \times V_{molaire}} dt \quad (2.9)$$

Avec :

- V_j^s : volume du gaz i cumulé produit ;
- $V_{molaire}$: volume molaire de gaz parfait ($V_{molaire} = 22,414 \text{ L.mol}^{-1}$) ;
- C_j^t (%vol) : concentration volumique du gaz i en sortie du réacteur au temps t ;
- $Q_{v_{tot}}^s$: débit volumique total des gaz en sortie.

A noter que la mesure des gaz se fait chaque 100 secondes.

La masse de chaque espèce gazeuse j est déduit par l'équation 2.10 :

$$m_j^s = n_j^s \times M_j \quad (2.10)$$

2.2.5 Choix de durée d'essai

Dans l'objectif de déterminer la durée d'essai optimale pour les manipulations de craquage de toluène, nous avons réalisé cette expérience préliminaire.

Tout d'abord, nous avons suivi la conversion du toluène sur une longue durée, 60 min, dans les conditions opératoires suivantes (biochar activé-CO₂-X30, concentration du toluène, 2400 ppm, température, 850°C, temps de contact, 0,13 s). Une fois la concentration initiale du toluène est stable (Figure 2.10) et le lit est chauffé à la température de consigne (850 °C). On lance à $t=0$ (Figure 2.11), l'injection du toluène dans l'azote pour traverser le lit du biochar.

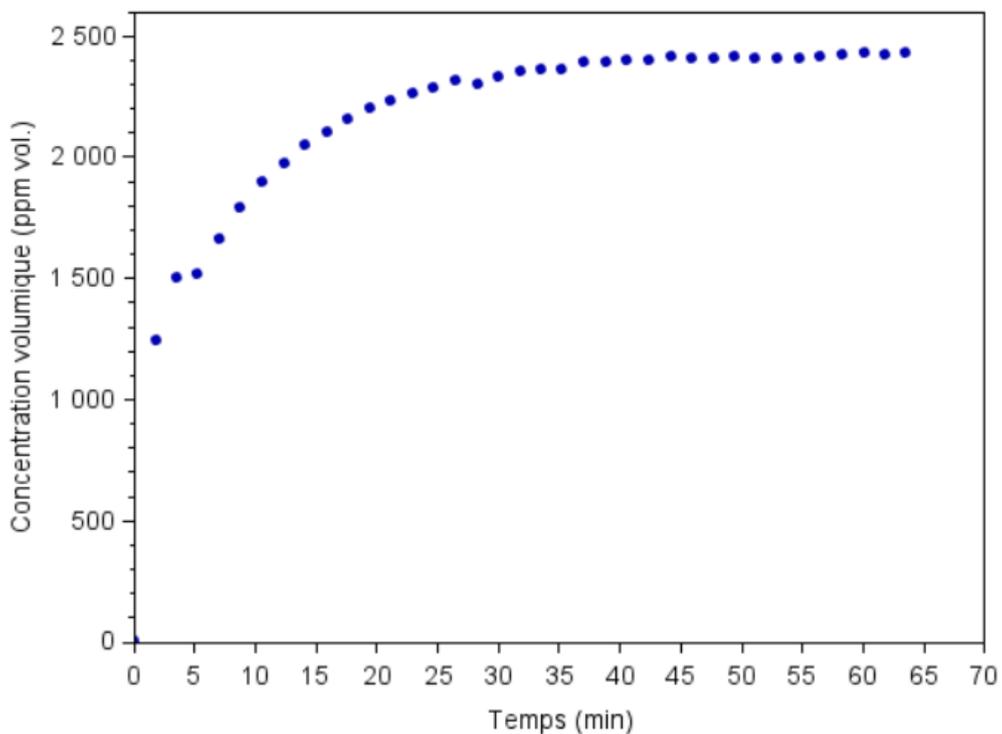


Figure 2.10 : Stabilisation de la concentration initiale du toluène à 2400 ppm vol. avant l'essai du craquage

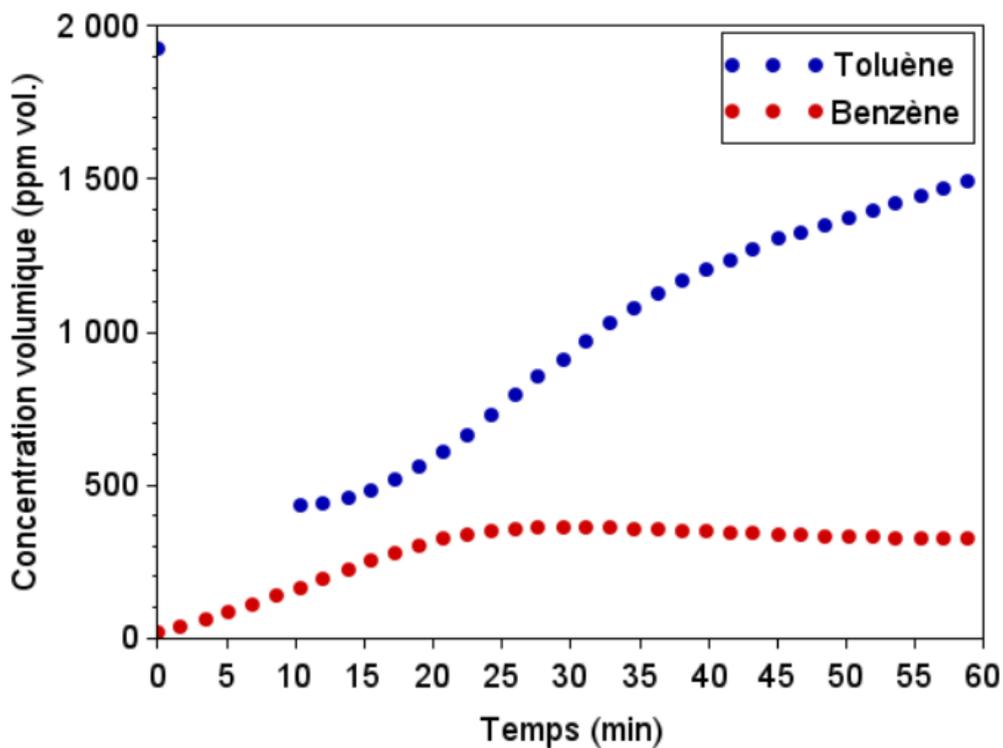


Figure 2.11 : Evolution de la concentration volumique du toluène et de benzène à la sortie du réacteur du craquage sur le biochar CO₂-X25 à 850 °C et à 0,13 s de temps de contact

A la sortie du réacteur, on remarque la fraction volumique de toluène se stabilise entre 400 et 600 ppm vol. à partir de 20 min (Figure 2.11), par conséquent, le taux de conversion se

stabilise à 80 % massique jusqu'à 20 min (Figure 2.12). Au-delà de 20 min, le toluène à la sortie du réacteur augmente en fonction du temps jusqu'à atteindre environ 1500 ppm vol. à 60 min. Cela engendre une diminution du taux de conversion jusqu'à environ 38% massique à 60 min.

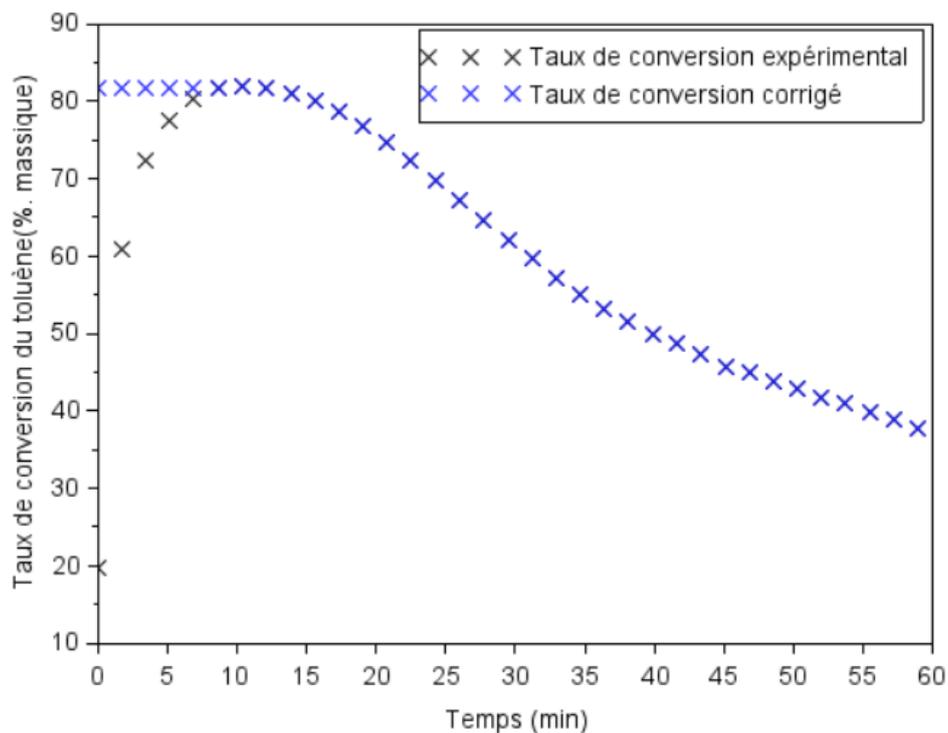


Figure 2.12 : Evolution du taux de conversion du toluène en fonction du temps lors du craquage de toluène à 850 °C et à 0,13 s de temps de contact sur le biochar CO₂-X25

Cet essai a été réalisé avec un biochar activé au CO₂, moins favorable au craquage catalytique que les biochars activés à la vapeur d'eau. En plus, un taux de conversion faible de X=25% a été choisi, moins favorable au craquage catalytique que les biochars activés avec des taux de conversion plus importants. Cela sera démontré dans le chapitre des résultats sur le craquage catalytique du toluène. Donc, pour la suite de l'étude, nous avons choisi la durée de 20 min comme durée d'essai pour l'étude du craquage catalytique avant désactivation des biochars où le taux de conversion du toluène reste constant. En effet, cette durée de 20 min est un bon compromis entre le temps de début de la désactivation des biochars et un temps minimum nécessaire à la détection des condensables, accumulés dans de l'isopropanol à la sortie du réacteur, par GC-MS. Cette technique de récupération des condensables dans de l'isopropanol sera privilégiée afin de protéger la micro-GC. Les effets de la surface spécifique et la distribution de taille des pores sur le craquage du toluène seront déterminés pour cette durée.

2.3 Caractérisation des biochars

Comme expliqué dans le Chapitre 1, les biochars activés sont des matériaux complexes dont chacune des propriétés peut être impliquée dans les mécanismes d'adsorption et de craquage catalytique. Dans l'optique d'identifier les relations existantes entre les éléments de la microstructure des biochars et leur pouvoir catalytique, une caractérisation multi-échelle des matériaux a été entreprise. Les propriétés physico-chimiques, morphologique, structurale et texturale des biochars activés, utilisés comme catalyseurs, ont été investiguées. Les techniques utilisées dans cette étude sont présentées dans la section suivante.

2.3.1 Propriétés physico-chimiques

Les analyses élémentaires (CHNS) et immédiates (taux d'humidité, taux de cendres et taux de matières volatiles) ont été effectuées sur tous les matériaux : biomasse, biochar brut et biochars activés.

Taux d'humidité

Le taux d'humidité est déterminé en plaçant 1 g de matériau dans une étuve à 105 °C. La masse est relevée chaque une heure jusqu'à stabilisation. La perte de masse correspond à la teneur massique en humidité du matériau.

Composition élémentaire

La composition élémentaire des échantillons a été réalisée conformément à la norme EN 15407 pour la détermination du carbone (C), de l'hydrogène (H), de l'azote (N) et du soufre (S). C, H, N et S ont été déterminés par une méthode de combustion à l'aide d'un analyseur élémentaire Flash 2000 (Thermo Scientific, USA). L'oxygène (O) a été déterminé par différence à partir des mesures des masses de C, H, N, S et des cendres.

Analyse immédiate

L'analyse immédiate a été réalisée dans un four à moufle selon les normes ISO 562:2010 pour déterminer le taux de matières volatiles et EN 15403:2011 pour déterminer la teneur en cendres. La teneur en carbone fixe a été obtenue par différence.

Pour les matières volatiles, l'échantillon sec est chauffé dans une atmosphère inerte à 900°C pendant 7 minutes. Le pourcentage massique de matières volatiles est calculé à partir de la perte de masse de l'échantillon. Un régime de chauffage a été utilisé pour déterminer la teneur en cendres : une vitesse de chauffage de 5°C.min⁻¹ a été appliquée pour atteindre une température de 250°C. Ensuite, une isotherme de 250°C a été maintenue pendant 60 minutes sous air ; la

même vitesse de chauffage de $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ a été appliquée pour atteindre 550°C , en présence d'air. Enfin, une isotherme de 550°C a été maintenue pendant 120 minutes sous air.

2.3.2 Propriétés texturales et morphologiques

Surface spécifique et distribution de taille de pore

La surface spécifique et la distribution de taille de pore du biochar brut (avant activation) ont été mesurées par adsorption de CO_2 à 0°C ; celles des biochars activés à partir des isothermes de sorption d'azote à -196°C . Les isothermes ont été mesurées à l'aide d'un analyseur 3FLEX (Micromeritics, USA).

Avant chaque mesure, les échantillons ont été dégazés sous vide à 300°C pendant au moins 12 heures. Feng et Bhatia [144] indiquent que les deux méthodes standards largement utilisées pour déterminer la surface des pores du carbone par sorption physique de gaz sont la théorie Brunauer-Emmett-Teller (BET) [81], [145] pour les isothermes de sorption d'azote et l'équation de Langmuir [146] pour les isothermes d'adsorption du CO_2 . En outre, le volume total des pores (V_t) a été calculé en mesurant le volume liquide de l'adsorbat (N_2) à une pression relative de 0,985 atm. Nous avons utilisé la méthode t-plot pour estimer le volume des micropores (V_{micro}) et la méthode Barrett-Joyner-Halenda (BJH) pour estimer le volume des mésopores (V_{meso}). Le volume des macropores (V_{macro}) a été obtenu en soustrayant le volume des micropores et des mésopores du volume total des pores.

Morphologie

Le microscope électronique à balayage (MEB) est couramment utilisé pour examiner en détail la morphologie d'un échantillon. Dans cette étude, tous les échantillons de biochar ont été soumis à une analyse MEB à l'aide d'un microscope Philips ESEM FEG XL-30, permettant de visualiser la forme des particules et leur porosité. En outre, une analyse aux rayons X à dispersion d'énergie (EDX) a été associée au MEB pour détecter les éléments chimiques présents dans les chars étudiés. Cependant, étant donné que l'EDX a été réalisée uniquement sur certains points de l'échantillon de biochar, elle est considérée comme une méthode qualitative. Étant donnée que l'analyse MEB nous renseigne sur la morphologie des biochars à l'échelle microscopique, et sachant que les pores des biochars sont plutôt nanométriques, une analyse au microscope électronique à transmission (MET) avec le microscope Jeol 2100F (200 kV) a été utilisée pour effectuer des observations à l'échelle nanométrique ($<100\text{ nm}$). Cette technique nous permet ainsi d'obtenir des images à l'échelle des mésopores et des micropores.

2.3.3 Propriétés structurales

Les structures cristallines et amorphes des biochars ont été étudiées à l'aide de la technique par diffraction des rayons X (DRX) de l'équipement D8 Advance (Bruker, Allemagne). Cette technique implique de diriger des faisceaux de rayons X de différentes longueurs d'onde vers l'échantillon et de mesurer les angles de déviation correspondants. Chaque forme cristalline se caractérise par une série de pics présents sur le spectre DRX. Dans notre cas, cette analyse est de nature qualitative et permet d'identifier les phases (cristallines et amorphes) présentes dans les échantillons de biochar.

Conclusion

Ce chapitre a présenté la méthodologie mise en place pour répondre aux objectifs de la thèse. Les dispositifs expérimentaux pour la production du biochar, leur activation, et pour la conversion du toluène sont détaillés. De plus, les différentes méthodes d'analyse et de caractérisation des produits (gaz permanents, goudrons, biochar) sont décrits.

Chapitre 3 : Activation physique de biochar : influence des conditions opératoires sur les propriétés du biochar

Introduction

L'étude bibliographique a mis en valeur les propriétés physico-chimiques des biochars activés vis-à-vis le craquage de goudrons. Par contre, il y a peu d'informations sur les liens entre les conditions opératoires de production des biochars activés et ses propriétés. L'objectif de ce chapitre est d'étudier la possibilité de contrôler les propriétés d'un biochar produit à partir de bois de hêtre par pyrolyse suivie d'une activation physique contrôlée. Les effets des agents d'activation (CO_2 et H_2O) et de taux de conversion de biochar sur la surface spécifique et la distribution de taille des pores de biochar ont été étudiés.

Ce chapitre est constitué de trois parties. La première est consacrée à la cinétique d'activation du biochar sous CO_2 et sous H_2O ainsi que sa réactivité durant l'activation. La deuxième partie s'intéresse à la production des biochars activés à différent taux de conversion pour les deux agents d'activation. Au final, la troisième partie décrit l'évolution des propriétés texturale, structurale, morphologique et physico-chimique des biochars en fonction de l'avancement d'activation.

3.1 Activation de biochar brut

3.1.1 Cinétiques d'activation sous CO_2 ou H_2O

Dans l'objectif de déterminer les cinétiques d'activation (gazéification) de biochar sous CO_2 et sous H_2O , nous avons réalisé, dans un premier lieu, une conversion complète des biochars dans les deux configurations pour déterminer la durée complète de conversion. Dans un second lieu et à partir de ces deux expériences, nous avons déduit les durées nécessaires pour atteindre les taux de conversion choisis (15%, 25%, 55% et 85%).

Les cinétiques de conversion des biochars lors de l'activation sous CO_2 à 900 °C et sous H_2O à 800 °C sont présentés sur la Figure 3.1. On observe sur le graphe le taux de conversion de biochar (%) en fonction du temps (en s). Le taux de conversion X_{gaz} tracé sur le graphe est calculé grâce à méthode par bilan élémentaire sur le carbone expliquée dans le chapitre 2, paragraphe 2.1.3.4.

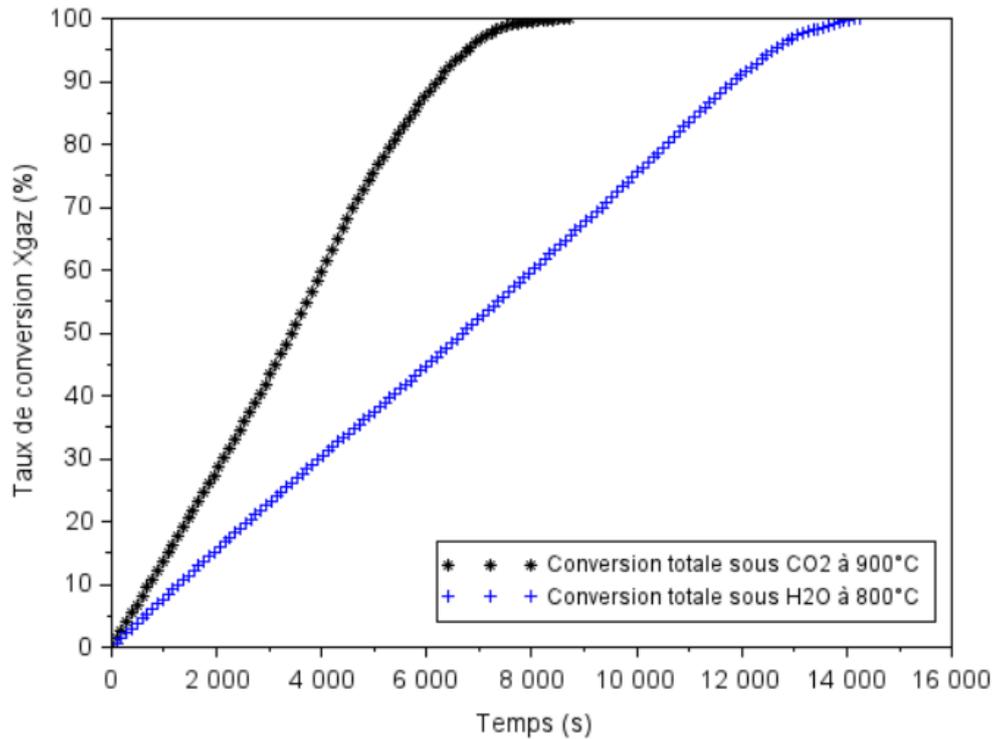


Figure 3.1 : Cinétiques d'activation de biochar sous CO₂ et sous H₂O

Pour la même température, la cinétique d'activation du carbone est connue pour être significativement plus élevée avec la vapeur d'eau qu'avec le CO₂ [20], [102], [147]. La Figure 3.1 montre que l'activation sous CO₂ est environ 1,8 fois plus rapide que sous H₂O car nous avons choisi la température de 900°C pour l'activation sous CO₂ et 800°C sous H₂O.

Les données de X_{gaz} ont ensuite été utilisées pour calculer la réactivité instantanée de biochars tout au long de l'activation sous CO₂ et sous H₂O. La réactivité $R_{(X)}$ est définie comme suit :

$$R_{(X)} = -\frac{1}{m_{(t)}} \times \frac{dm_{(t)}}{dt} = -\frac{1}{1-X} \times \frac{dX_{(t)}}{dt} \quad (3.1)$$

Où, $m_{(t)}$ représente la masse instantanée l'échantillon (exempt de cendres), et $X_{(t)}$ le taux de conversion instantané.

Il est connu que le biochar subit des modifications de ses propriétés texturales et structurales tout au long de la réaction de gazéification en raison de création des micro- et des méso-pores, ce qui entraîne des variations du nombre de sites actifs de carbone disponibles pour les agents d'activation [23]. La réactivité, qui est fonction de la température, de la pression partielle du gaz et de la surface active disponible, change donc continuellement au cours de l'activation.

Pour pouvoir comparer nos résultats entre eux, la réactivité a été normalisée par le ratio $\frac{R_{(X)}}{R_{(réf)}}$.

Ce ratio est couramment utilisé dans la littérature dans une plage où les erreurs expérimentales sont acceptables. Par exemple, Barrio et al. [148] ont choisi une plage de X entre 20% et 80% avec une réactivité de référence calculée à $X = 50\%$. D'autres auteurs [20], [23], [149] ont choisi des plages de taux de conversion entre 15 et 90% avec une réactivité de référence à $X = 50\%$. Dans notre étude, la réactivité normalisée à $X = 50\%$ a été déterminée dans la plage de taux de conversion de 0% à 90%. Nous avons choisi d'écartier les réactivités calculées à des taux de conversion très élevés en raison des incertitudes expérimentales de mesures dans ces plages-là. Les réactivités normalisées en fonction de taux de conversion sont présentées sur la Figure 3.2 pour les deux agents d'activation utilisés. Chaque essai a été répété deux fois. Les deux essais sont plutôt répétables avec une faible différence lors de l'activation sous H_2O et pour des taux de conversion supérieur à 80%. Cela s'explique par les incertitudes qui sont plus importantes à des conversions élevées. Les résultats montrent pour les deux agents d'activation que les réactivités sont des fonctions croissantes. Les courbes indiquent une faible augmentation de la réactivité normalisée (de 0,5 à 1) jusqu'à un taux de conversion de 50%, puis une très forte augmentation ensuite. Cette figure montre également que la réactivité du biochar avec le CO_2 n'a pas le même profil que celle avec le H_2O à partir de 60% de conversion. L'augmentation de la réactivité sous CO_2 est ralentie entre 60% et 80% de taux de conversion puis réaugmente fortement ensuite. Au contraire, la réactivité sous H_2O maintient une forte augmentation (profil exponentiel). Ce phénomène a été observé par Barrio et al. [150] lors de la gazéification de biochar de bois de bouleau. Ils expliquent cela par l'inhibition par le CO de la réaction de Boudouard et ont montré que l'évolution de la réactivité était liée au ratio CO/CO_2 .

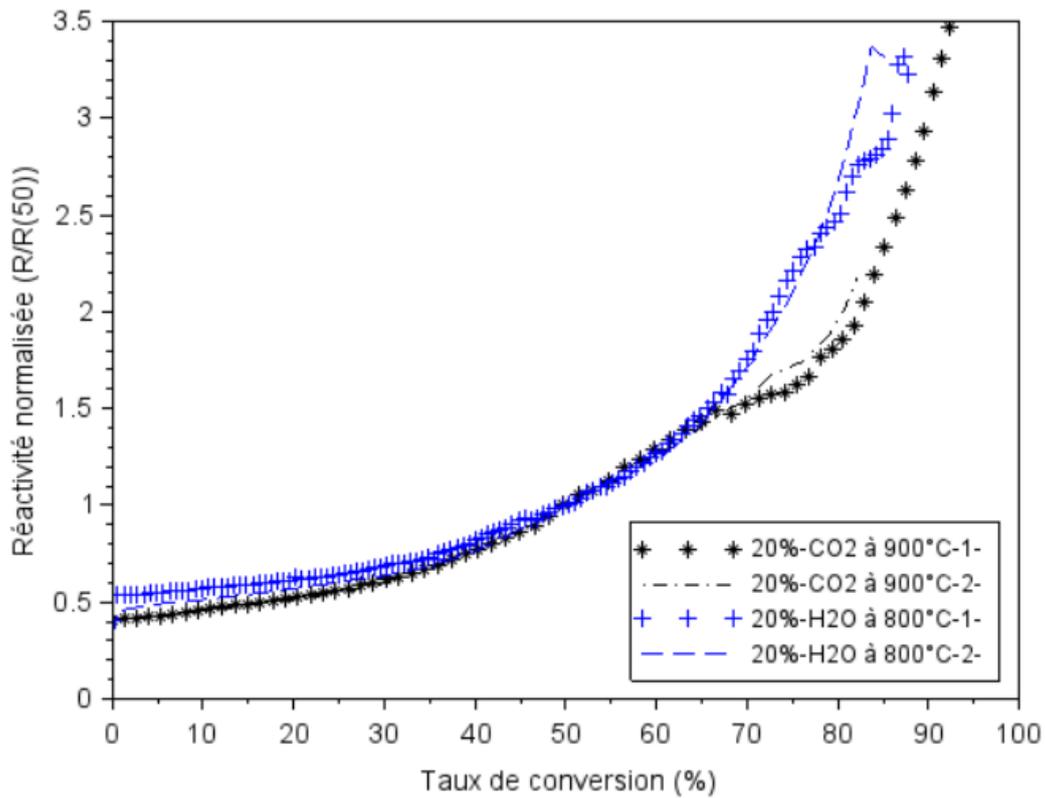


Figure 3.2 : Evolution de la réactivité durant l'activation sous CO₂ et H₂O

3.1.2 Mécanismes réactionnels de l'activation

Activation sous CO₂

La réaction mise en jeu lors de l'activation de biochar sous CO₂ est celle de **Boudouard** :



Les gaz mesurés en sortie du réacteur sont : CO, CO₂ et N₂. La Figure 3.3 montre l'évolution des pressions partielles de CO et de CO₂ en fonction du taux de conversion durant l'activation sous CO₂.

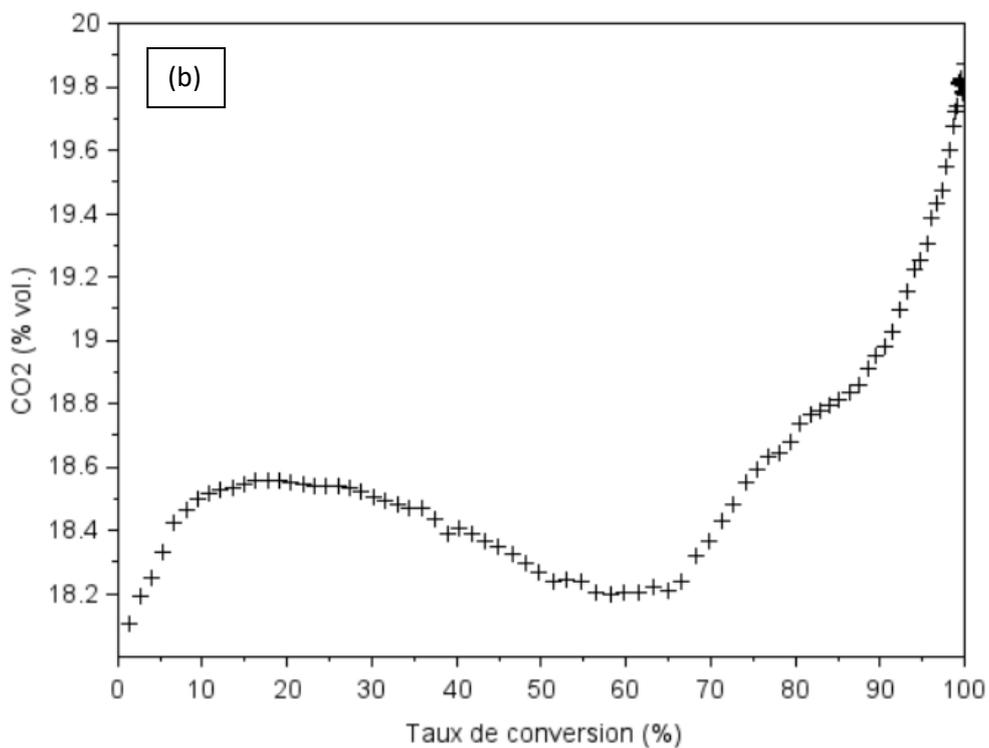
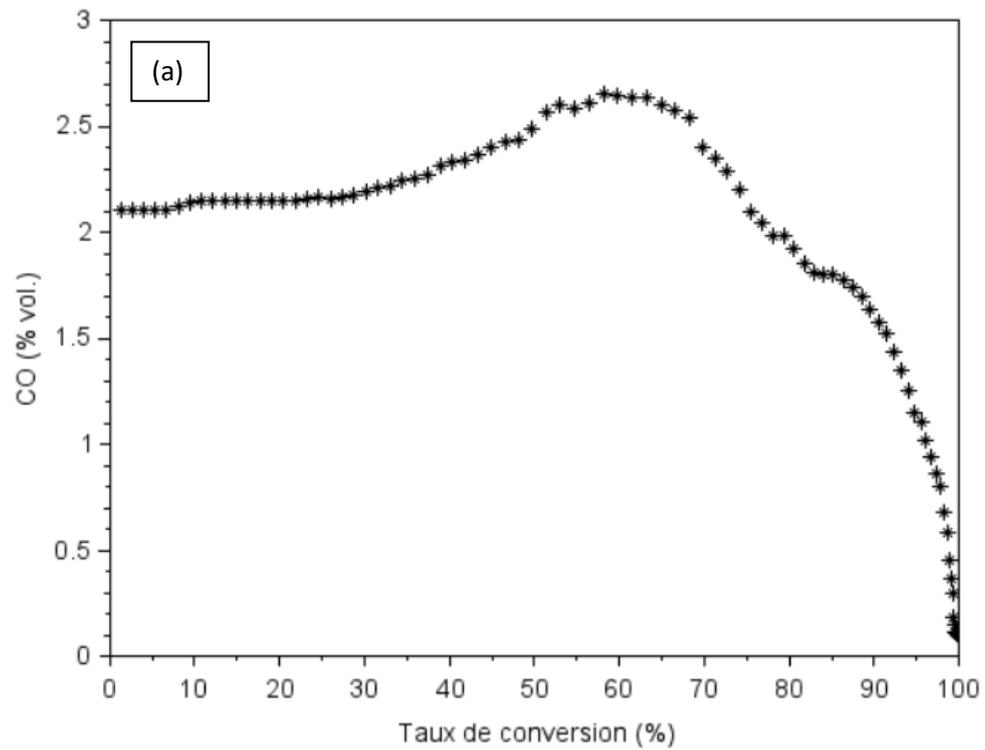


Figure 3.3 : Evolution des pressions partielles de (a) CO et (b) CO₂ durant l'activation sous CO₂

La teneur en CO se maintient proche de 2,1% vol. jusqu'à 30% de conversion, puis augmente jusqu'à 2,6% à 60% de conversion. Cette augmentation est expliquée par le développement de la surface spécifique au cours de l'activation donnant naissance à une surface de contact

gaz/solide plus importante ce qui favorise la réaction de gazéification. Au-delà de 65% de conversion, la teneur en CO diminue fortement car la quantité du biochar restant est réduite. Concernant la teneur en CO₂, pour une teneur en entrée de 20%, on remarque qu'immédiatement la gazéification fait chuter sa valeur proche des 18%. Ensuite la teneur suit une tendance en accord avec l'évolution de la teneur en CO. Elle n'évolue que faiblement jusqu'à 30% de conversion. Entre 30% et 65% de conversion, le CO₂ diminue de 18,5% à 18,2% car la réaction de gazéification est accentuée grâce au développement de la surface de biochar au cours de l'activation. Au-delà de 65% de conversion, la quantité de CO₂ qui réagit est faible du fait de la diminution de la quantité résiduelle de charbon.

Activation sous H₂O

L'activation sous H₂O est plus complexe que l'activation sous CO₂ en termes de mécanismes réactionnels car au-delà de la réaction de vapogazéification C-H₂O, d'autres réactions co-existent entre les différents gaz et notamment la réaction homogène de Water gas shift. Ainsi, il est fréquent de décrire l'activation sous H₂O par les quatre réactions suivantes :



La réaction de Boudouard joue un rôle limité dans notre cas en raison de la faible température d'activation choisie : 800 °C. La Figure 3.4 montre l'évolution des teneurs en gaz (H₂, CO et CO₂) à la sortie du réacteur en fonction de taux de conversion tout au long de l'activation sous H₂O. La réaction de water gas shift est bien présente dans nos conditions opératoires d'activation sous H₂O puisque nous observons la présence de CO₂ à la sortie du réacteur d'activation. Le CH₄ n'était pas tracé sur la grave parce qu'il est produit en très faible quantité environ 100 ppm vol. à la sortie du réacteur. Cela explique que la réaction de méthanation n'était pas favorisée lors de l'activation du biochar sous H₂O.

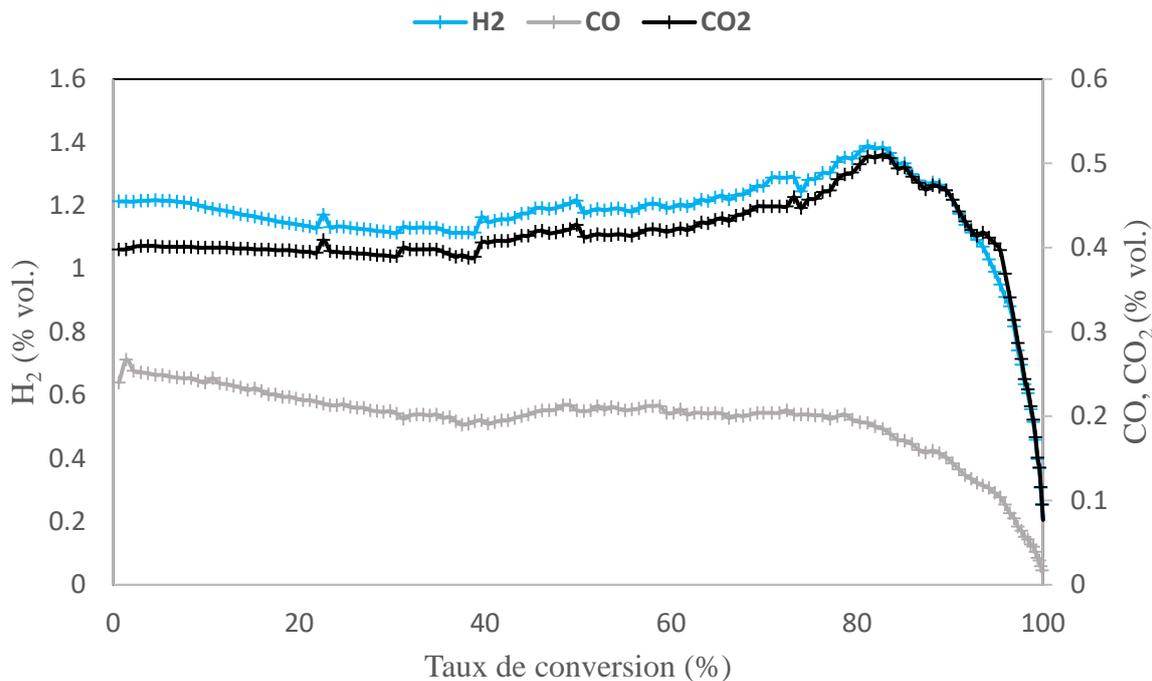


Figure 3.4 : Concentrations des gaz à la sortie durant l'activation sous H₂O

A partir de la Figure 3.4, on peut constater que, entre 0% et 40% de conversion, les teneurs en CO et H₂ diminuent légèrement, de 0,25% à 0,19% pour le CO et de 1,21% à 1,11% pour le H₂, tandis que la teneur en CO₂ reste quasiment constante autour de 0,4%. Durant l'activation, la surface spécifique du biochar se développe, ce qui augmente la surface de contact gaz-solide pour la réaction de gazéification. Cela se traduit par une augmentation des teneurs en CO et H₂ au cours de l'activation. Par contre ce n'était pas le cas pour l'activation sous H₂O, parce qu'une partie de CO produite par la réaction de vapogazéification a réagi avec la vapeur d'eau par la réaction de water gas shift ce qui donne une quantité constante de CO₂ jusqu'à 40% de conversion. Du 40% à 60% de conversion, le H₂, CO et le CO₂ augmente tous légèrement grâce au développement de la surface spécifique qui arrive à récompenser la consommation de CO et de H₂ par la réaction de water gas shift. Au-delà de 60% de conversion, la quantité de CO produite reste constant jusqu'à 80% avant de se chuter à cause de la diminution de la quantité du biochar restante dans le réacteur. Quant aux H₂ et CO₂, ils continuent à augmenter jusqu'à arriver à leurs maximums à 82% de conversion (1,35% pour le H₂ et 0,51% pour le CO₂). Cette augmentation est due à la domination de la réaction de water gas shift sur cette gamme de conversion. Au-delà de 82%, les quantités de H₂ et de CO₂ suivent la tendance de CO parce qu'il est devenu le réactif en défaut pour la réaction de water gas shift.

3.2 Production des biochars activés

Dans le but de suivre l'évolution des propriétés du biochar au cours de l'activation sous CO_2 et sous H_2O , nous avons stoppé l'activation à différents taux de conversion, et récupéré les échantillons pour les analyser.

Des biochars activés à des taux de conversion différents (environ 15%, 25%, 55% et 85%) ont été produits grâce à un contrôle de la durée de l'activation. La Figure 3.5 présente le taux de conversion du biochars en fonction du temps d'activation des biochars produits en utilisant séparément deux agent d'activation (CO_2 et H_2O). Les traits continus montrent l'évolution de la conversion par la méthode du bilan carbone sur les gaz. Les marques correspondent aux taux de conversion par pesée lors de la récupération des biochars. A noter que des résultats similaires ont été obtenus par Chang et al [102] (Figure 3.5) avec un autre matériau précurseur, des résidus agricoles.

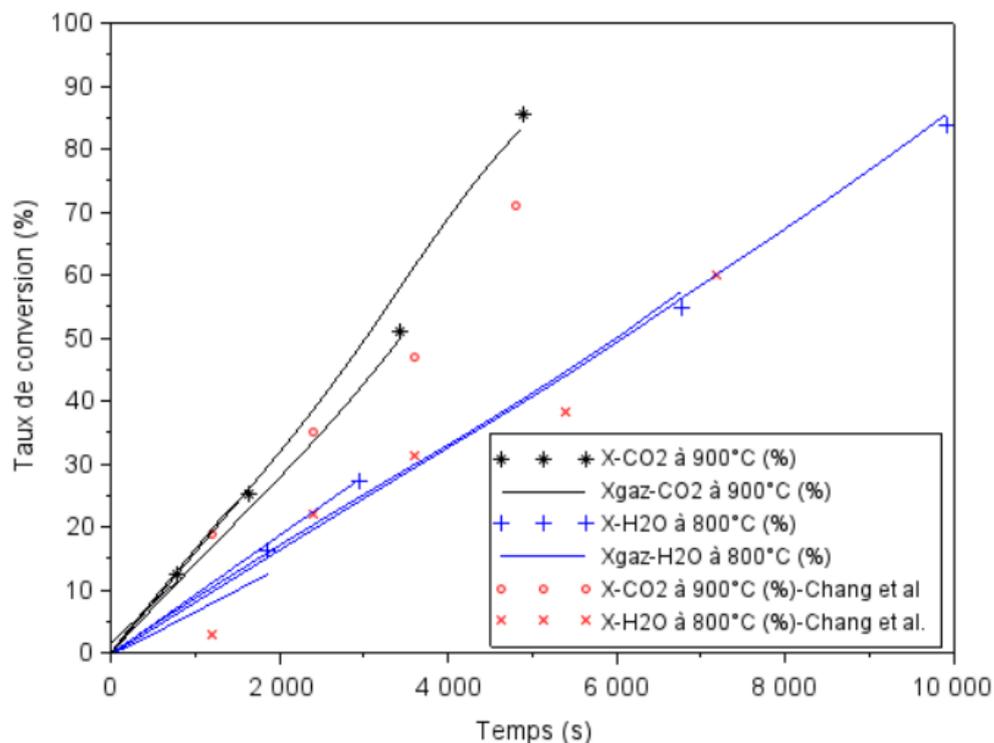


Figure 3.5 : Influence du temps d'activation sur le taux de conversion du biochar durant l'activation

Les taux de conversion des différents biochars activés sont résumés dans le Tableau 3.1. Il est à noter que l'erreur relative entre les deux méthodes de calcul est inférieure à 9% sauf pour le taux de conversion le plus bas pour H_2O . Il est intéressant d'observer que jusqu'à 90% de conversion, les pentes des courbes de gazéification pour le CO_2 et le H_2O (vitesses de réaction) sont quasiment constantes, ce qui est en accord avec des études antérieures [151], [152].

Tableau 3.1 : Comparaison des taux de conversion des biochars activés calculés par les deux méthodes

	X (%)	X_{gaz} (%)	Erreur relative (%)
Activation sous CO₂ à 900 °C	12,6	11,4	9%
	25,2	26,1	4%
	51,2	50	3%
	85,5	83,2	3%
Activation sous H₂O à 800 °C	16,3	12,6	23%
	27,4	25,5	7%
	54,8	53,5	2%
	83,8	85,5	2%

3.3 Evolution des propriétés texturales des biochars durant l'activation sous CO₂ et H₂O

La surface spécifique du biochar brut est d'environ 295 m²/g (calculée à partir de l'isotherme d'adsorption du CO₂ à 25°C et en appliquant le modèle de Langmuir). Comme le biochar brut est caractérisé par un volume de pore mort élevé et de taille de pore ultramicroporeux, le CO₂ est plus adapté pour la mesure de sa surface que les isothermes de sorption d'azote à -196°C. Les propriétés texturales des biochar activés en termes de surface BET (S_{BET}), de surface des micropores (S_{micro}), de volume total des pores (V_t), de volume des micropores (V_{micro}), de volume des mésopores (V_{meso}) et de volume des macropores (V_{macro}) sont répertoriées dans le Tableau 3.2 et discutées dans les sous-sections suivantes.

Tableau 3.2 : Propriétés texturales des biochars activés

Matériaux	Taux de conversion (% m)	Surface spécifique BET S_{BET} (m^2/g)	Surface microporeuse S_{micro} (m^2/g)	Volume des pores (cm^3/g)			
				Total (V_t)	Micro (V_{micro})	Méso ($V_{méso}$)	Macro (V_{macro})
Activation sous CO_2 à 900 °C							
CO_2 -X13	13	418	381	0,2309	0,1817	0,0171	0,0322
CO_2 -X25	25	582	540	0,3294	0,2423	0,046	0,0466
CO_2 -X51	51	757	661	0,4286	0,3143	0,0541	0,0603
CO_2 -X86	86	791	659	0,4527	0,3001	0,0719	0,081
Activation sous H_2O à 800 °C							
H_2O -X16	16	437	376	0,2527	0,1787	0,0402	0,0337
H_2O -X27	27	600	452	0,3891	0,2054	0,1358	0,029
H_2O -X55	55	794	432	0,5875	0,1917	0,2836	0,1122
H_2O -X84	84	783	392	0,62	0,1739	0,3349	0,1112

3.3.1 Surface spécifique

La Figure 3.6 montre la surface spécifique BET en fonction du taux de conversion du biochar (ligne continue en noir) pour les 2 atmosphères d'activation. L'activation sous CO_2 à 900°C et celle sous H_2O à 800°C développent la même surface spécifique BET. Elle a presque doublé sa valeur entre X=15% ($\approx 420 m^2/g$) et X=55% ($\approx 775 m^2/g$). Au-delà de 55% de conversion, la surface spécifique est constante jusqu'à X=85%. Une valeur optimale de surface spécifique BET à un taux de conversion entre 50 et 60% de taux de conversion, a été obtenue par plusieurs études antérieurs [153]–[157]. Fu et al. [158] notamment ont constaté que la surface spécifique la plus élevée était obtenue pour un taux de conversion de 49% lors d'une activation sous vapeur d'eau à 900°C, puisqu'elle diminuait légèrement au-delà. Certains auteurs [159], [160] expliquent ce phénomène par la diminution de la porosité causée par la coalescence et l'effondrement des pores à des taux de conversion élevés. D'autres [161] indiquent que cela est lié à la présence d'une quantité importante de cendres à des taux de conversion élevés, qui masque une partie de la surface spécifique lors de sa mesure.

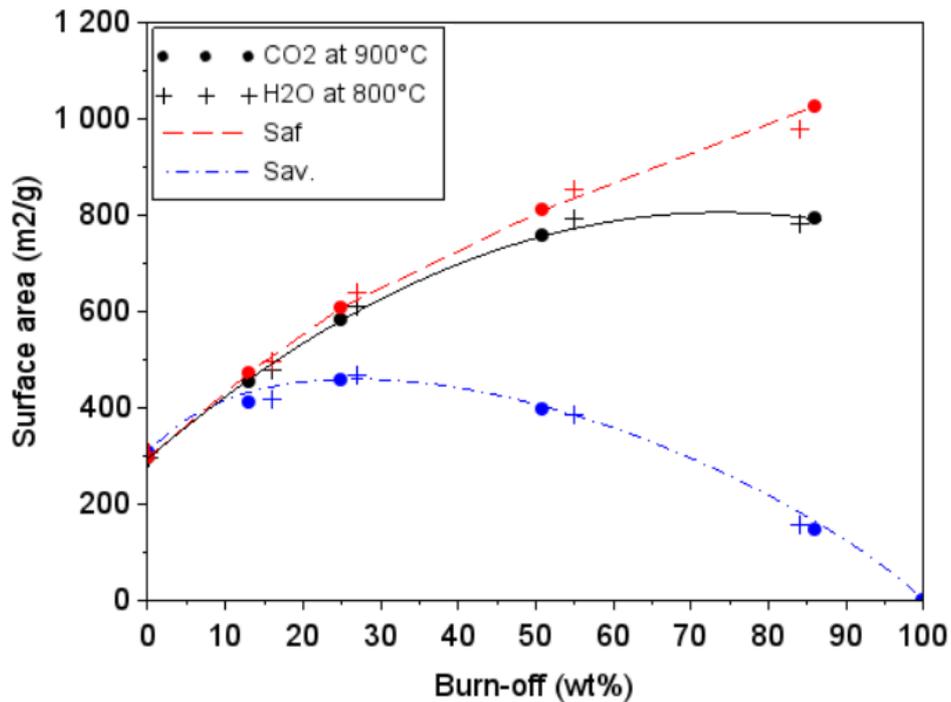


Figure 3.6 : Evolution de la surface spécifique avec le taux de conversion durant l'activation

Dans le but d'observer l'effet de l'activation sur la surface du carbone seule uniquement, nous avons tracé la surface spécifique sans cendres (S_{af} , en $m^2 \cdot g^{-1}$ de biochar activé) (Figure 3.6, ligne rouge en pointillés). Comme attendu, la surface spécifique sans cendres augmente presque linéairement avec la conversion.

Au cours de l'activation, bien que la surface spécifique augmente avec le taux de conversion, la masse de biochar diminue en raison de sa consommation avec l'agent de l'activation. Par conséquent, un compromis entre le développement de la surface spécifique et la consommation de biochar doit être trouvé afin d'identifier le taux de conversion optimal pour avoir la surface spécifique maximale par rapport à la quantité de biochar initiale. Pour cela, nous avons défini la surface disponible (S_{av}), calculée par l'équation suivante :

$$S_{av} = S_{af}(1 - X) \quad (3.3)$$

Cette surface correspond à un rendement surfacique : la surface spécifique par gramme de carbone initial (avant activation). La courbe bleue de la Figure 3.6 visualise l'évolution de S_{av} , en fonction de taux de conversion. La surface disponible optimale est obtenue vers un taux de conversion de 25%. Des résultats similaires ont été obtenus par Seo et al. [162], qui ont conclu une surface disponible maximale à environ 30% de taux de conversion lors d'une activation sous CO_2 de bois de pin.

3.3.2 Distribution des tailles des pores

Afin de déterminer la distribution des tailles des pores de biochars activés sous CO_2 et H_2O , nous avons fait appel aux isothermes de sorption d'azote à $-196\text{ }^\circ\text{C}$.

La Figure 3.7 présente les isothermes de sorption de N_2 à $-196\text{ }^\circ\text{C}$ (a et b) et la distribution des tailles de pores (c et d) des biochars activés sous CO_2 et H_2O . Les isothermes montrent que le volume de N_2 adsorbé/désorbé augmente avec le taux de conversion pour tous les biochars au cours de l'activation. Cela est dû à l'augmentation de la porosité causé par l'avancement des réactions d'activation. Selon Sing et al. [85], les isothermes de sorption de N_2 des biochars activés sous CO_2 (Figure 3.7 (a)) sont de type I, ce qui indique qu'ils sont majoritairement microporeux [146], [163]. Les isothermes de sorption de N_2 des biochars activés sous H_2O (Figure 3.7 (b)) quant à eux sont de type IV, à l'exception du biochar $\text{H}_2\text{O-X16}$. L'apparition d'une hystérésis sur ces courbes indique que les échantillons possèdent une structure partiellement mésoporeuse. Cette hystérésis est classifiée en tant que type H4 [85], ce qui suggère que les pores adoptent une forme de fente [164]. L'isotherme correspondant au biochar $\text{H}_2\text{O-X16}$ est de type I, ce qui reflète le caractère majoritairement microporeux de sa structure.

La Figure 3.7 (c) et (d) montre les distributions des tailles de pores des biochars activés sous CO_2 et H_2O respectivement. On constate qu'avec l'activation sous CO_2 la taille des pores sont majoritairement inférieure à 2 nm tandis qu'avec l'activation sous H_2O , une partie importante des pores de taille entre 2 et 10 nm (mésopores) s'ajoute aux micropores.

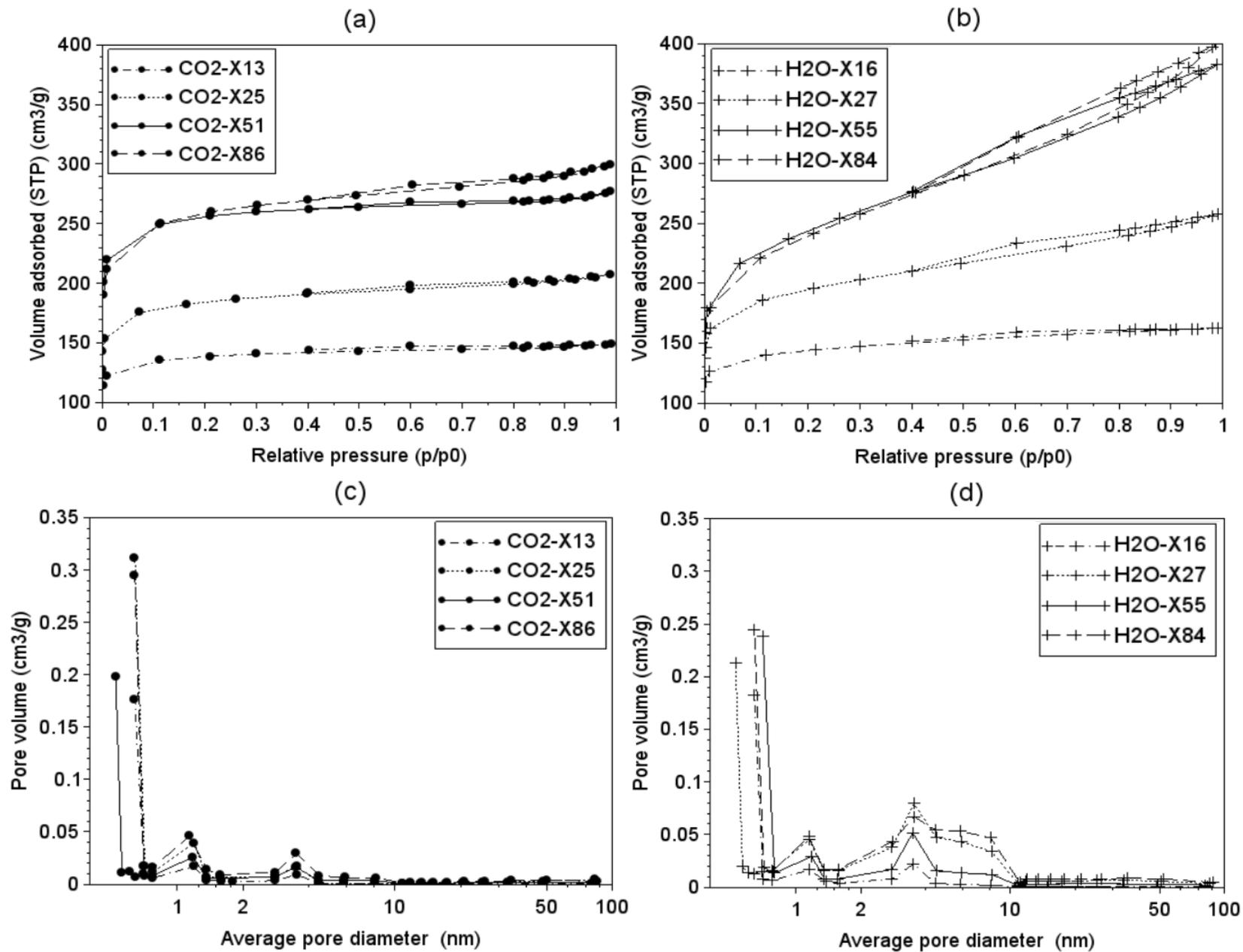


Figure 3.7 : Isothermes de sorption d'azote à -196 °C des biochars activés sous CO₂ (a), biochars activés sous H₂O (b) et leurs distributions de taille de pore correspondantes (c) et (d)

3.3.3 Evolution de la distribution des tailles des pores durant l'activation

3.3.3.1 Analyse quantitative : Isothermes de N₂

Afin de visualiser l'évolution de la distribution des tailles des pores au cours de l'activation sous CO₂ et H₂O, nous avons tracé les ratios V_{micro}/V_t et $V_{méseso}/V_t$ en fonction de taux de conversion pour les deux familles de biochars activés. La Figure 3.8 montre l'évolution des proportions de micropores et des mésopores en fonction du taux de conversion. L'activation sous CO₂ a principalement conduit à une structure microporeuse (plus de 65% du volume total des pores), avec une faible proportion de mésopores (moins de 20% du volume total des pores). Les proportions de volumes de micropores et des mésopores varient légèrement en fonction de la progression de l'activation. Au contraire, l'activation sous H₂O génère des changements significatifs des proportions des micropores et mésopores en fonction de taux de conversion. En effet, la proportion du volume des mésopores a augmenté de 15% pour X=16% à 55% pour X=84% et la proportion de volume des micropores a diminué de 70% pour X=16% à 30% pour X=84% durant l'activation. Rodríguez-Reinoso et al. [156] expliquent cette observation par la fusion des micropores qui forment des mésopores.

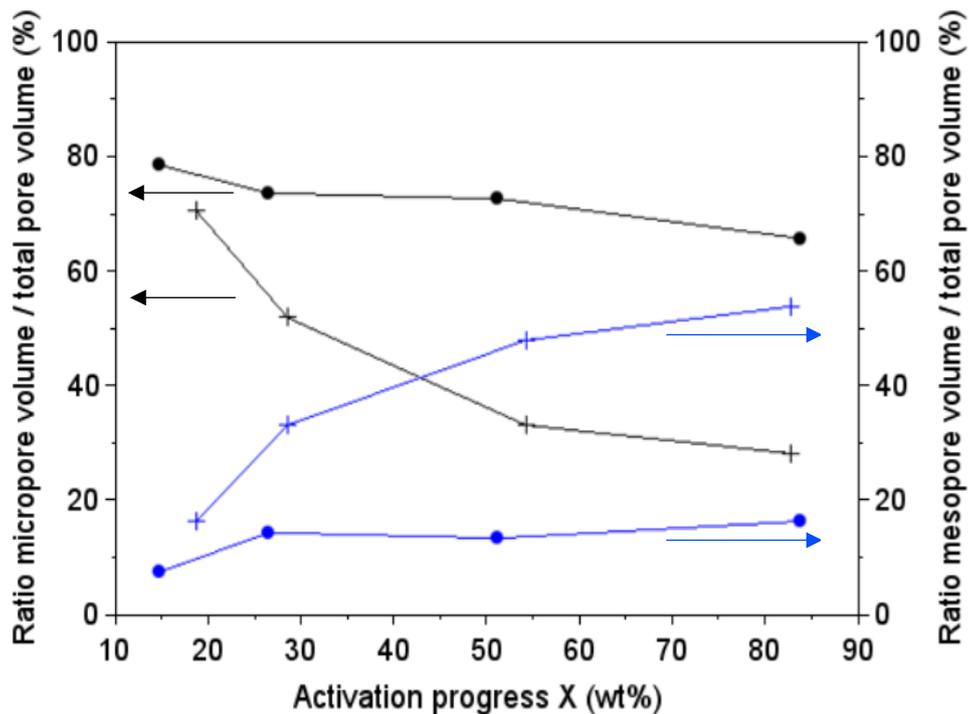


Figure 3.8 : Evolution des ratios V_{micro}/V_t et $V_{méseso}/V_t$ en fonction du taux de conversion (● : biochars activés sous CO₂, + : biochars activés sous H₂O)

3.3.3.2 Analyse qualitative : MET

Des images MET ont été réalisées sur des biochars activés sous CO_2 et sous H_2O pour avoir des observations à l'échelle nanométrique. La Figure 3.9 présente les images MET des biochars activés à 25% de taux de conversion dans les deux modes d'activation. Les images montrent une différence de maillage entre les biochars activés sous CO_2 et ceux activés sous H_2O . Pour les biochars activés sous H_2O , on observe une destruction de la surface avec des réarrangements de taille similaires à celles des mésopores (environ 10 nm). Cela peut être interprété comme un résultat complémentaire de ce qui a été observé avec les isothermes de sorption d'azote à -196°C , à savoir l'apparition d'une partie mésoporeuse dans la structure des biochars activés sous H_2O .

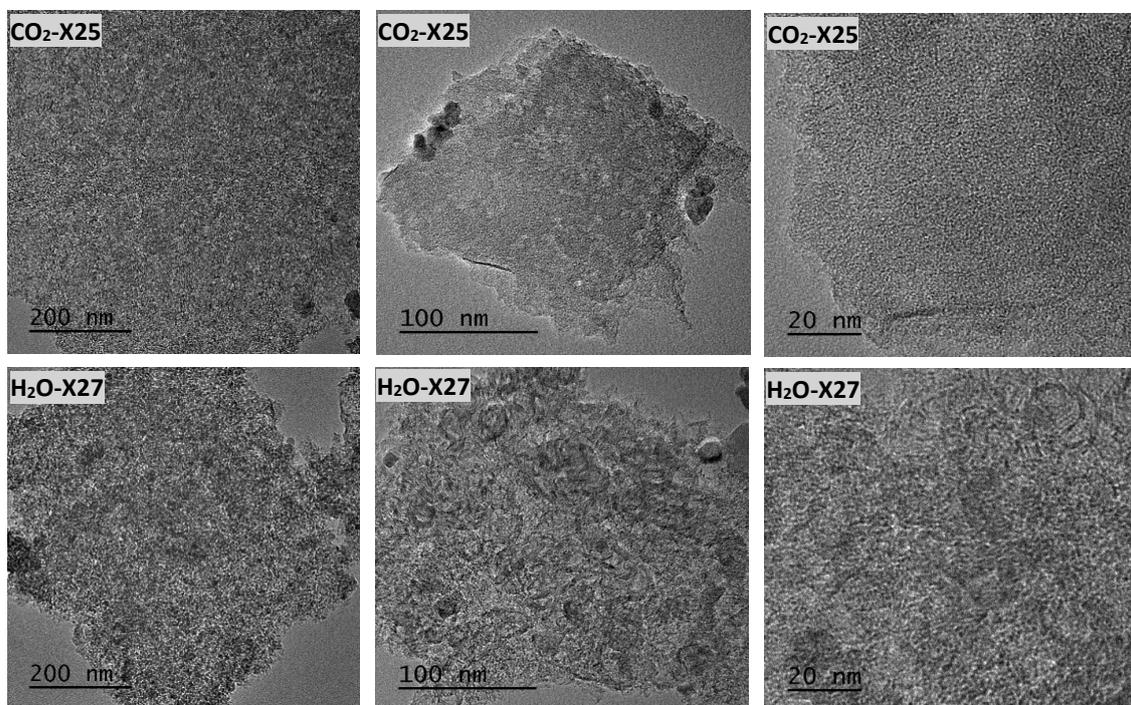


Figure 3.9 : Images MET des biochars activés à 25% de conversion, en haut activés sous CO_2 et en bas activés sous H_2O

3.3.4 Effet de l'agent d'activation et du taux de conversion de biochar

A partir des résultats présentés dans les paragraphes précédents, nous pouvons interpréter l'effet de l'agent d'activation ainsi que du taux de conversion sur les propriétés texturales des biochars durant l'activation. En effet, l'agent d'activation agit principalement sur la nature des pores créés durant l'activation : le CO_2 développe essentiellement des micropores tandis que le H_2O génère à la fois des micro- et des méso- pores. Le taux de conversion quant à lui agit sur la surface spécifique et le volume des pores : la surface spécifique et le volume total des pores augmente avec le taux de conversion. Durant l'activation sous H_2O , nous avons observé que le

taux de conversion agit également sur la nature des pores créées dans la mesure où la proportion des mésopores augmente avec le taux de conversion.

3.4 Propriétés structurales

Nous avons choisi deux biochars activés : CO₂-X51 et H₂O-X55, pour mesurer leurs propriétés structurales et morphologiques et les comparer avec le biochar brut avant activation.

3.4.1 Composition chimique

Les analyses immédiates (taux d'humidité, taux de cendres et taux de matières volatiles) et élémentaires (CHN) réalisées sur le biochar brut et les biochars activés, à partir de bois de hêtre, sont répertoriées dans le Tableau 3.3.

Tableau 3.3 : Analyses immédiates et élémentaires des biochars brut et activés

	Analyse immédiate			Analyse élémentaire			
	(% massique base sèche)			(% massique base sèche)			
	MV	TC	CF*	C	H	N	O*
Biochar brut	6,6	3,1	90,3	92,8	0,6	0,3	3,2
CO ₂ -51	6,4	3,7	89,9	90,9	0,7	0,2	4,5
H ₂ O-55	6,7	4,3	89	89,5	0,7	0,2	5,3

MV : taux de matières volatiles, TC : taux de cendres, CF : taux de carbone fixe

L'analyse CHNO montre que le biochar brut ainsi que les biochar activé (CO₂-51 et H₂O-55) sont très riche en carbone (> 90% massique) et la majorité du carbone représente du carbone fixe ce qui montre que les biochars sont des catalyseurs stables. On remarque que les biochars contiennent une teneur en O non négligeable (environ 3 à 5%), cet oxygène forme les groupes oxygénés présents à la surface chimique du biochar [97], [117].

3.4.2 Structure carbonée

Une technique analytique a été utilisée pour étudier la structure de la matrice carbonée à l'échelle globale, la diffraction des rayons X (DRX). Les diffractogrammes des trois chars étudiés (biochar brut, biochar activés CO₂-X51 et biochar activé H₂O-54) (Figure 3.10) présentent des allures similaires et caractéristiques des matériaux carbonés.

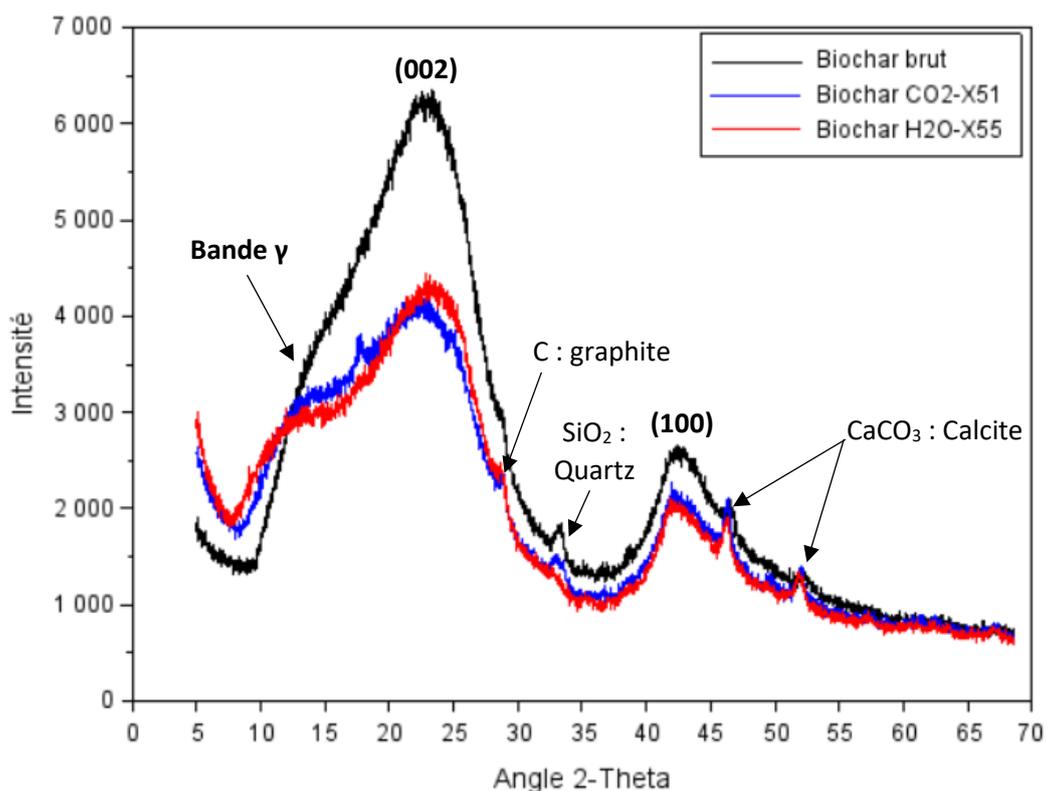


Figure 3.10 : Diffractogrammes des biochars brut, CO₂-X51 et H₂O-X55

Les trois échantillons sont constitués de deux pics à $2\theta=23^\circ$ et $2\theta=44^\circ$ correspondant respectivement à la diffraction par les plans de graphite d'indice (002) et (100). La présence de ces deux pics est associée à la formation de carbone amorphe [76]. Le pic (100) est attribué aux structures de type graphite [165] et reflète donc la taille des strates aromatiques [166], [167]. Plus ce pic est étroit, plus le degré de condensation des cycles aromatiques est élevé.

Le pic (002) est attribué à la distance inter-réticulaire entre les plans graphitiques des cristallites présents dans le biochar [168], [169]. Théoriquement, ce pic est symétrique. Cependant, plusieurs études ont montré qu'une asymétrie caractérisée par l'apparition d'un épaulement sur le côté gauche du pic (nommée bande γ) peut traduire la présence d'un empilement de structures saturées comme les chaînes aliphatiques [170], [171]. La bande γ ne contribue pas à la partie droite du pic (002) (supposé symétrique) du fait de sa faible intensité et de sa position éloignée

[170]. La région comprise entre 8° et 35° est donc composée de deux pics, (002) et bande γ , dont les intensités intégrées ont été déconvoluées [26] (Figure 3.11).

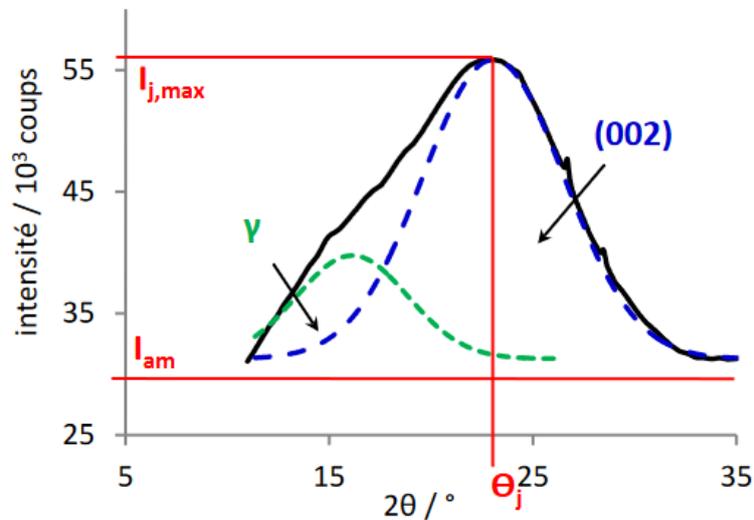


Figure 3.11 : Déconvolution du pic (002) et de la bande γ du diffractogramme pour la caractérisation des structures carbonées [26]

L'aromaticité est généralement définie par le rapport du nombre d'atomes de carbone dans les cycles aromatiques sur le nombre d'atomes de carbone dans les chaînes aliphatiques greffées sur les bords des cristallites. Ces derniers sont associés à la bande γ . Ainsi, l'aire de la bande γ doit être proportionnelle au nombre d'atomes de carbone dans les structures aliphatiques, tandis que l'aire du pic (002) est relative au nombre de carbone constituant les cycles aromatiques [26].

Les diffractogrammes des biochars brut, activés $\text{CO}_2\text{-X51}$ et $\text{H}_2\text{O-X54}$ montrent que l'activation entraîne :

- Une baisse de la concentration en carbone amorphe, traduite par une baisse du signal de la ligne de base. Cela est en accord avec l'analyse de la composition élémentaire.
- Une augmentation de la teneur en carbone aliphatique et une diminution de la teneur en carbone constituant les cycles aromatiques, révélée par l'augmentation de l'asymétrie sur la partie droite du pic (002) : l'aire de la bande γ augmente et l'air du pic (002) diminue.

En outre, des structures cristallines ont été trouvées dans les trois échantillons de biochars. Comme nous pouvons le voir dans la Figure 3.10. Chaque forme cristalline est caractérisée par une série de pics sur le spectre DRX. Comme les échantillons sont issus de la même matière première, il n'est pas surprenant de trouver les mêmes formes cristallines. Le quartz, à $2\theta=33^\circ$,

et la calcite, à $2\theta=46^\circ$ et 52° , ont été trouvés dans les trois échantillons. Du carbone graphite a été détecté sur les biochars activés à $2\theta=28^\circ$. Celui-ci pourrait être formé lors de l'activation par la formation d'un empilement des feuillets de graphène dotés d'une structure hexagonale durant la consommation du carbone et la création de la porosité sur la surface des biochars. Des résultats similaires ont été trouvés par Hervy et al. [26] montrant que la quantité de structure de type graphène augmente avec l'activation.

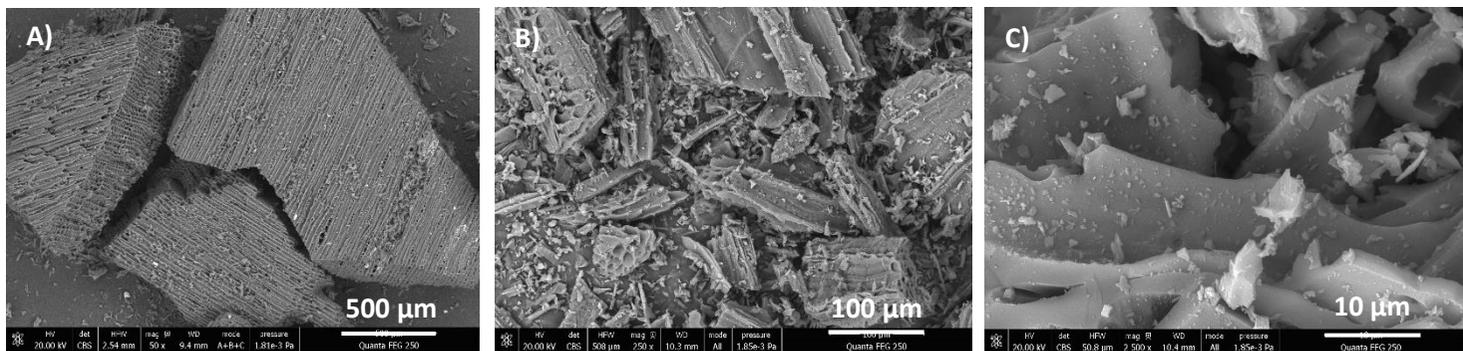
3.4.3 Morphologie

La morphologie des particules de biochars a été observée à l'échelle micrométrique par microscopie électronique à balayage (MEB). En plus, des spectroscopies de rayons X à dispersion d'énergie (Energy Dispersive X-ray spectrometry : EDX) ont été menées pour effectuer des analyses élémentaires des matériaux à l'échelle locale (microscopique). Notons que cette analyse est considérée comme qualitative et non quantitative dans notre cas, compte tenu de l'échelle d'observation et du choix des zones d'analyse.

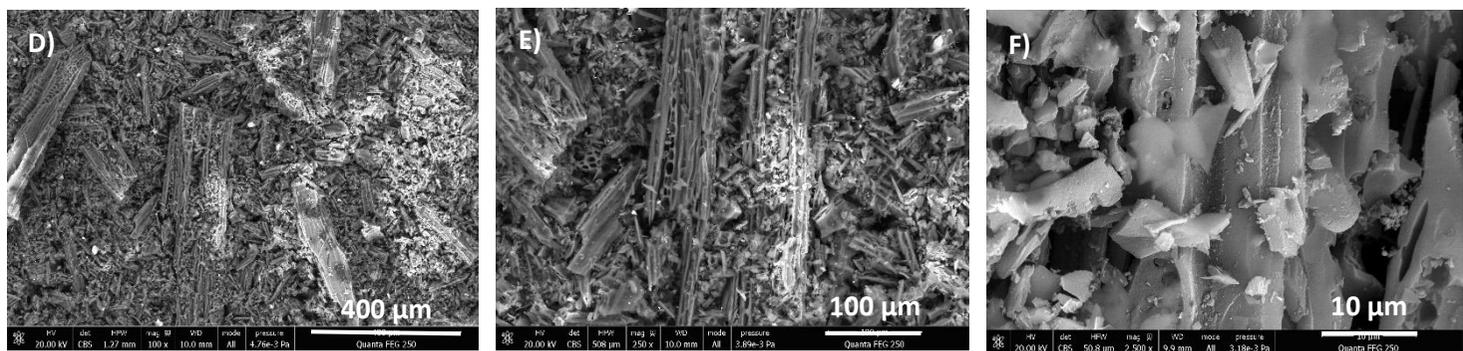
3.4.3.1 MEB

La Figure 3.12 présente des images MEB des biochars brut, activés sous CO_2 à 51% de conversion ($\text{CO}_2\text{-X51}$) et activé sous H_2O à 55% de conversion ($\text{H}_2\text{O-X55}$) sur trois échelles différentes. Tous les échantillons présentent des propriétés macrostructurales typiques du bois [37], [172]. Malgré sa résolution limitée au niveau du micromètre, l'imagerie MEB permet une visualisation directe de la morphologie de la surface du charbon avant et après activation. Les images MEB fournissent des informations importantes sur l'état de la surface du biochar ainsi que sur le développement de la macroporosité. Pour le biochar brut avant activation les images MEB (A, B et C) montrent une surface assez lisse avec la présence de particules minérales uniformément dispersées (prouvée par l'analyse EDX). En ce qui concerne les biochars activés sous CO_2 à 51% de conversion et sous H_2O à 55% de conversion, la surface devient spongieuse et contient un réseau pointillé (images F et I) qui a été observé plus clairement à l'échelle nanométrique avec l'analyse MET (paragraphe 3.3.3.2). A plus fort grossissement, des particules minérales (spots brillants) sont observées sur les trois échantillons et en particulier sur les biochars activés parce que ces derniers ont un taux de cendres plus élevé. Ces espèces minérales sont caractérisées plus en détails avec les analyses MEB-EDX.

Biochar brut



Biochar CO₂-X51



Biochar H₂O-X55

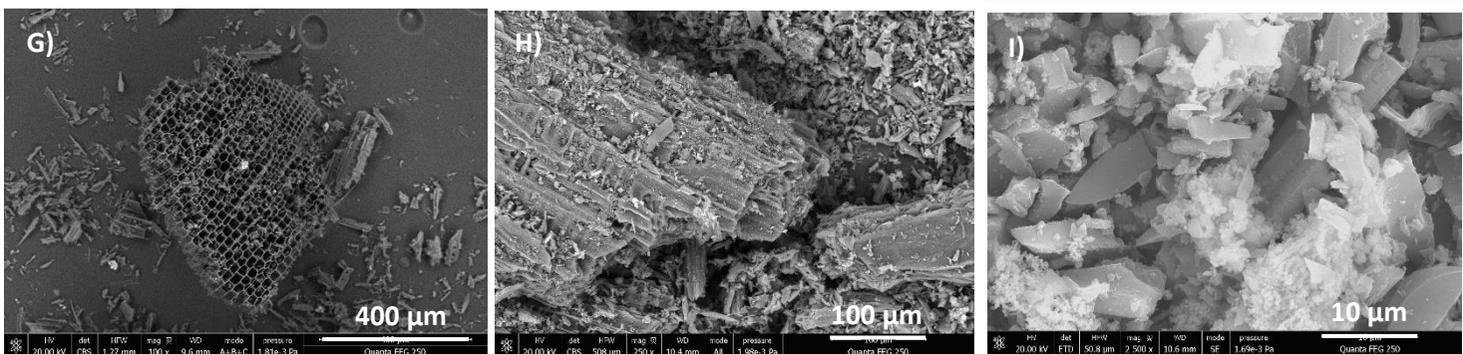


Figure 3.12 : Images MEB de la surface des biochars brut, CO₂-X51 et H₂O-X55

3.4.3.2 MEB-EDX

Les analyses MEB-EDX (Figure 3.13) montrent que la matrice est composée à l'échelle micrométrique de carbone et d'oxygène alors que les particules minérales (pointés sur les spots brillants) sont riches en Ca, Si, Al, Fe, Na, Mg et P. Des traces de Ti et de K sont également détectées localement. Ces analyses sont cohérentes avec les résultats de la DRX qui montrent la présence de Ca et de Si (minéraux majoritaires détectés par EDX) sous forme de SiO_2 et CaCO_3 (paragraphe 3.4.2). Il faut noter que le platine détecté sur l'échantillon $\text{H}_2\text{O-X55}$ est due à un prétraitement de l'échantillon avant l'analyse afin de mieux observer la surface du biochar.

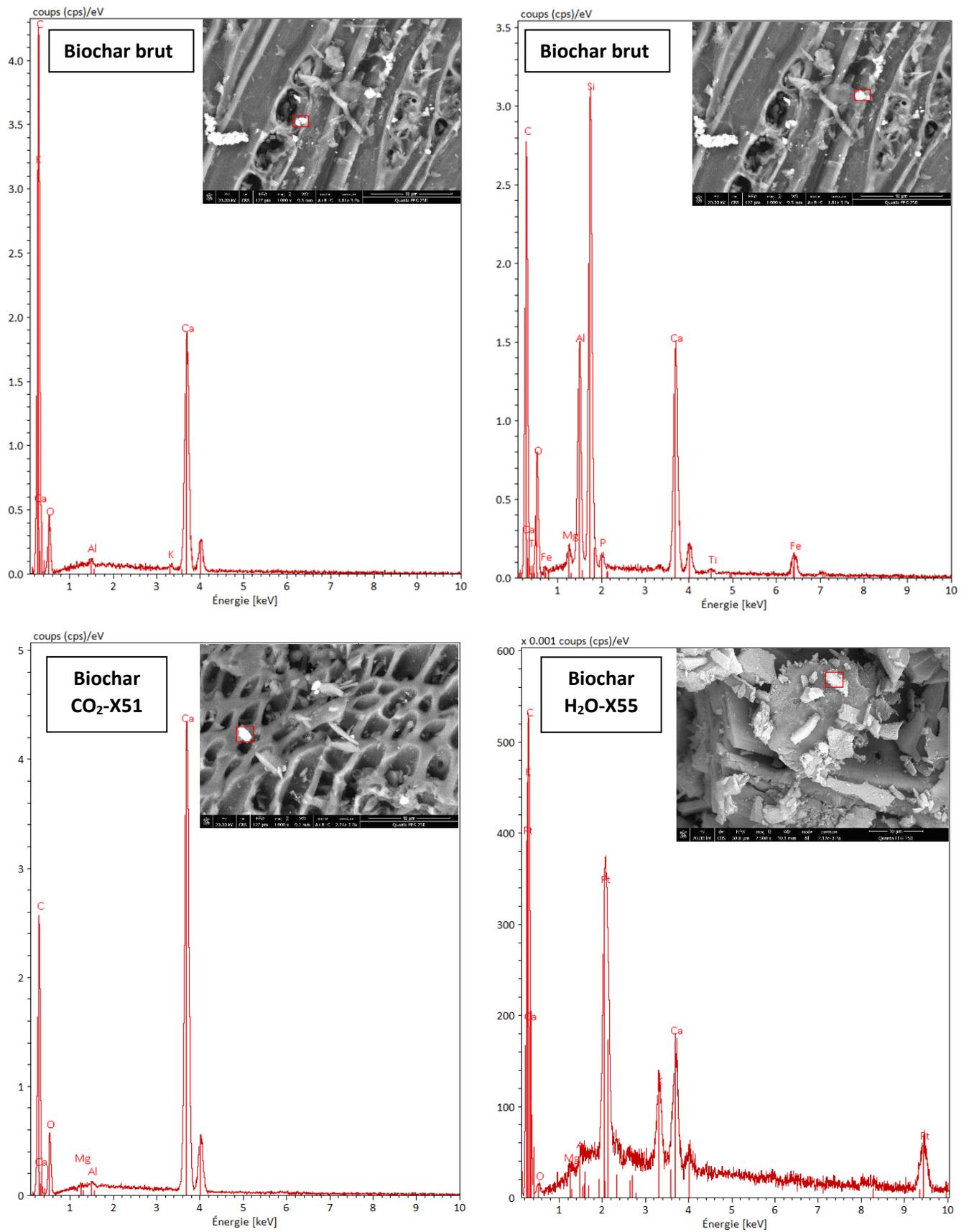


Figure 3.13 : Illustrations des pics des composés détectés par l'analyse MEB-EDX des biochars brut, CO₂-X51 et H₂O-X55

Conclusion

Des biochars activés issus de bois de hêtre présentant une structure bien développée (microporosité et mésoporosité) et des surfaces spécifiques élevées ont été produits dans des atmosphères de H₂O et de CO₂. L'objectif était d'étudier l'influence de la conversion du biochar durant l'activation sur ses propriétés texturales.

Quel que soit l'agent d'activation (H₂O ou CO₂), l'augmentation du taux de conversion a permis d'accroître la surface BET de 400 à 800 m².g⁻¹. En ce qui concerne la distribution de la taille des pores, l'activation sous CO₂ a généré plus de micropores tandis que l'activation sous H₂O a généré à la fois des micropores et des mésopores. Il est important de noter que la surface spécifique du biochar augmente avec l'avancement d'activation, mais en contrepartie, la masse de biochar diminue à cause de sa consommation par les réactions de gazéification. Dans notre étude, le taux de conversion optimal est d'environ 30% pour obtenir une surface de biochar de l'ordre de 550 m².g⁻¹, correspondant à une surface disponible optimale de 400 m² par gramme de biochar initial.

Chapitre 4 : Craquage catalytique du toluène sur un lit de biochar

Introduction

Pendant ces dernières années, il y a eu un intérêt croissant pour l'utilisation de matériaux carbonés dans le processus de craquage catalytique des goudrons présents dans les gaz de synthèse. Comme le chapitre 1 l'a démontré, de nombreuses caractéristiques physico-chimiques des biochars sont susceptibles d'influencer leur activité catalytique dans le craquage des goudrons, notamment la structure désordonnée du carbone (défauts de graphène), la surface spécifique, la distribution de taille des pores et la présence des minéraux et des groupes oxygénés sur la surface. Cependant, le rôle précis de chaque propriété n'est pas encore bien établi. L'objectif de ce chapitre est d'évaluer le pouvoir catalytique de biochars activés sur le craquage du toluène, une molécule modèle des goudrons, en vue d'établir les liens entre les propriétés texturales (surface spécifique et distribution de taille des pores) des biochars et leurs pouvoirs catalytiques.

Ce chapitre est constitué de trois parties. La première est consacrée à la comparaison du craquage thermique et catalytique du toluène, et vise à établir des bilans massiques sur les produits du craquage du toluène. La deuxième partie s'intéresse à l'influence des propriétés texturales (surface spécifique et distribution de la taille des pores) des biochars sur le craquage du toluène à deux températures différentes, 750°C et 850°C. Enfin, la troisième partie traite de la désactivation des biochars au cours du craquage à cause du dépôt de coke sur la surface réactive.

4.1 Effet de la température

Ces études du craquage thermique et catalytique du toluène ont été réalisées avec le réacteur Aligator (Chapitre 2, paragraphe 2.2).

Un lit de bille de quartz a été utilisé pour les essais de craquage thermique et un lit de biochar activé H₂O-X27 pour l'étude du craquage catalytique. Les conditions opératoires dans les 2 configurations sont identiques (Tableau 4.1). Le biochar H₂O-X27 a été choisi ici parce qu'il présente une surface disponible maximale (chapitre 3, paragraphe 3.3.1), en outre, une partie de sa structure est mésoporeuse, ce qui lui confère un avantage pour le craquage catalytique. La durée de l'expérience de 20 min a été choisie afin d'étudier l'effet de la température sur le craquage avant désactivation du biochar.

La hauteur du lit de solide divisé (billes de quartz ou biochar activé) est fixée à 17 mm. Tandis que le débit total à l'entrée du réacteur est ajusté en fonction de la température de manière à

conserver un temps de contact identique pour tous les essais, d'environ 0,13 s. Ce choix de temps de contact a été fait par rapport à la littérature. Plusieurs études ont été réalisées avec des goudrons modèles (toluène, naphthalène), dans la même gamme de température (700-900 °C), et avec un temps de contact de 0,1-0,15 s [5], [18], [36], [131]. A noter que le temps de séjour du gaz dans le réacteur, dans la zone chaude isotherme, est d'environ 6 s.

Tableau 4.1 : Conditions opératoires de craquage du toluène sur les billes de quartz et sur le biochar H₂O-X27

Paramètre	Billes de quartz	Biochar activé H ₂ O-X27
Température de réacteur (°C)	750-900	700-850
Pression de réacteur (atm)		≈1
Concentration initiale de toluène (ppm vol.)		2400
Temps de séjour (s)		6
Temps de contact (s)		0,13
Diamètre des particules (mm)	2	1-2
Hauteur du lit (mm)		17
Durée de manipulation (min)		20

4.1.1 Taux de conversion du toluène

Les résultats de la conversion du toluène en phase homogène (bille de quartz) sur la plage de température 750-900°C et en présence d'un lit de biochar sur la gamme de température 700-850°C sont présentés sur la Figure 4.1. On remarque que le taux de conversion du toluène augmente exponentiellement avec la hausse de la température lors du craquage homogène. En effet, celui-ci passe de 4,4% à 750°C jusqu'à 64,5% à 900°C. Des résultats similaires de craquage thermique du toluène dans cette gamme de température ont été trouvés par Taralas et al. [173] et Juneja et al. [38] avec des temps de séjour respectivement de 0,4-0,9 s et de 1,15 s. Quant au craquage catalytique, on remarque que le taux de conversion du toluène augmente avec la hausse de la température de craquage. Il passe d'environ 35% à 700°C à 98% à 850°C. A noter qu'à 850°C le taux de conversion du toluène en phase homogène (craquage thermique) n'a pas dépassé les 28%. Cette hausse du taux de conversion du toluène par rapport au craquage thermique est expliquée par la présence du catalyseur qui est ici le biochar activé H₂O-X27. Korus et al.[39] ont trouvé que le taux de conversion du toluène sur un charbon actif commercial de surface spécifique de 1000-1100 m².g⁻¹ passait de 30% à 700 °C à 98% à 850 °C avec un

temps de contact d'environ 0,1 s. Ces résultats sont semblables à ce que nous avons trouvés dans cette étude.

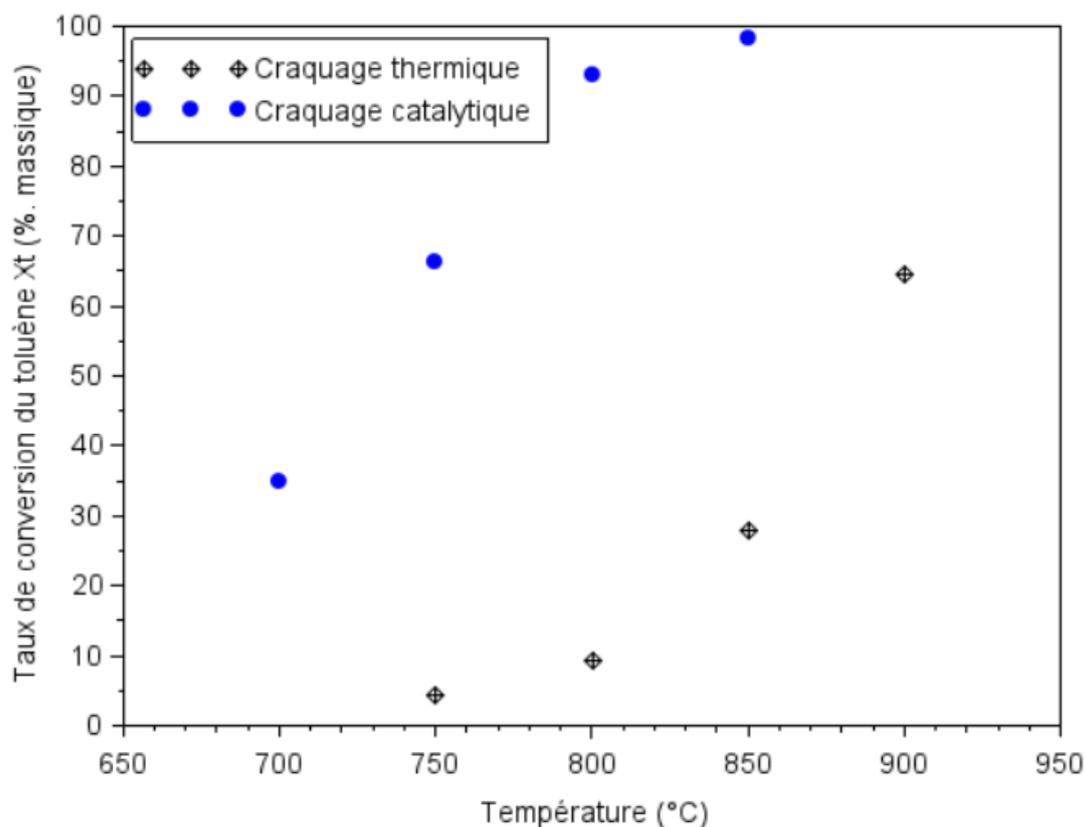


Figure 4.1 : Evolution du taux de conversion du toluène sur un lit de billes de quartz et un lit du biochar activé H₂O-X27 en fonction de la température

4.1.2 Bilans massiques

4.1.2.1 Craquage thermique

Les produits du craquage thermique de toluène à 850°C et à 900°C sont présentés sur la Figure 4.3. Pour ces deux températures, on observe que les principaux produits formés sont : le benzène (C₆H₆), CH₄, H₂ et la suie. Des traces d'autres goudrons comme les HAP, l'éthylbenzène, le (m+p)-xylène et l'indène ont été détectées par la GC-MS et ils représentent ensemble moins de 0,1% dans le bilan massique. Une partie des suies produites a été quantifiée par pesée des billes de quartz avant et après la manipulation. Mais, une autre partie très importante a été déposée sur les parois du réacteur, ou entraînée par le flux du gaz à la sortie du réacteur (Figure 4.2). Ces dernières n'ont pas été prise en compte dans le bilan massique. Cela peut expliquer que les bilans massiques bouclent à 92% pour les essais à 850°C, et à 89% pour ceux à 900°C (Figure 4.3).

Nous n'avons pas présenté les produits du craquage thermique à 750 °C et à 800 °C parce que le taux de craquage était faible, inférieur à 10% massique. Ainsi, leurs quantités collectées étaient trop faibles.



Figure 4.2 : Dépôt des suies sur la paroi du réacteur après le craquage thermique à 900 °C

On constate que malgré l'amélioration du taux de conversion du toluène entre 850°C et 900°C (de 28% à 64% massique), la quantité du benzène passe de 13% à 35% massique et les suies de 2,5% à 11% massique. Quant à l'hydrogène et le méthane restent toujours faibles, environ 1-2% massique pour le H₂ et environ 2-4% pour le méthane (Figure 4.3). Ces faibles teneurs en H₂ et CH₄ sont liées aux niveaux de température insuffisants pour convertir efficacement le benzène en gaz léger. En effet, il est connu que des température supérieure à 1100°C sont nécessaires pour un craquage thermique efficace du benzène [53], [174], [175].

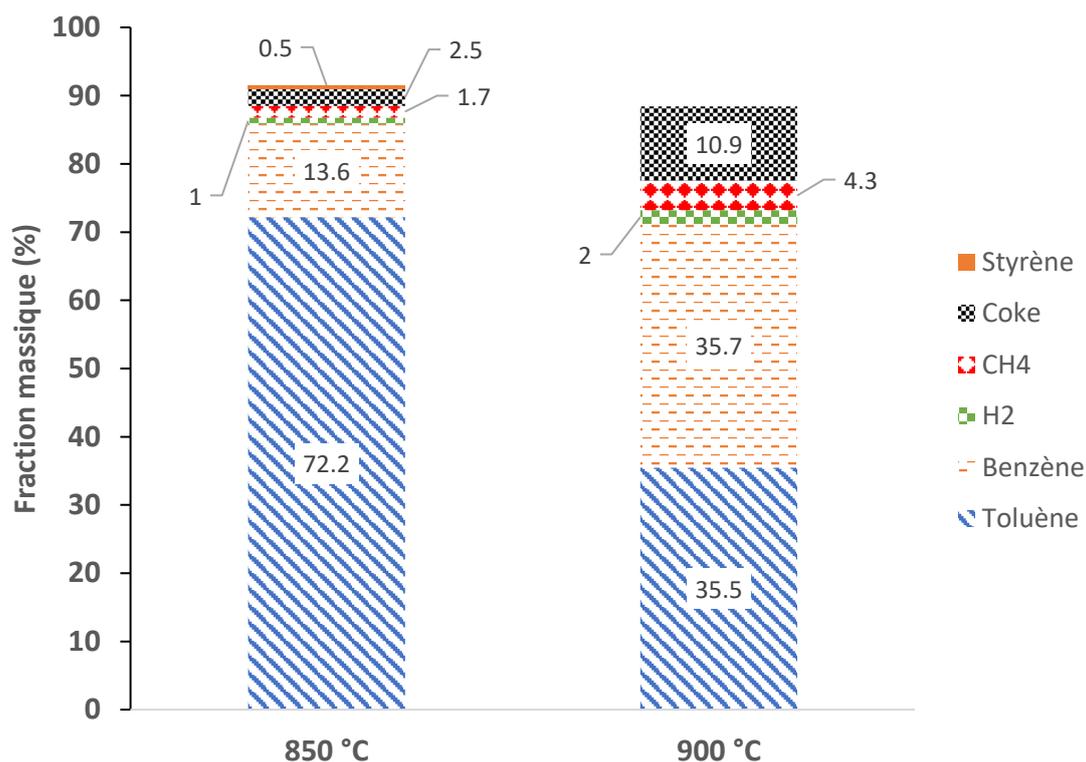


Figure 4.3 : Bilan massique sur le craquage thermique de toluène à 850 °C et à 900 °C

4.1.2.2 Craquage catalytique

La composition des gaz incondensables à la sortie du réacteur lors du craquage catalytique du toluène sur le biochar activé H₂O-X27 aux différentes températures en fonction du temps est tracée sur la Figure 4.4. On constate que l'évolution des concentrations volumiques de H₂, CO et CH₄ est relativement constante en fonction du temps avec une légère baisse sur les 20 min d'essai. Concernant le CO₂, nous observons une diminution de sa concentration dans les 9 premières minutes, puis elle se stabilise à des concentrations faibles. Par exemple, à 700°C, elle passe de 0,03% à 0,01% en 9 min pour se stabiliser avec cette dernière valeur jusqu'à la fin de l'expérience (20 min). Cette diminution de la concentration de CO₂, pourrait venir de la consommation de CO₂ par la réaction de reformage du benzène à sec. Nous remarquons que les proportions volumiques de H₂, CO et CH₄ augmente avec la température de craquage catalytique tandis que celle de CO₂ diminue.

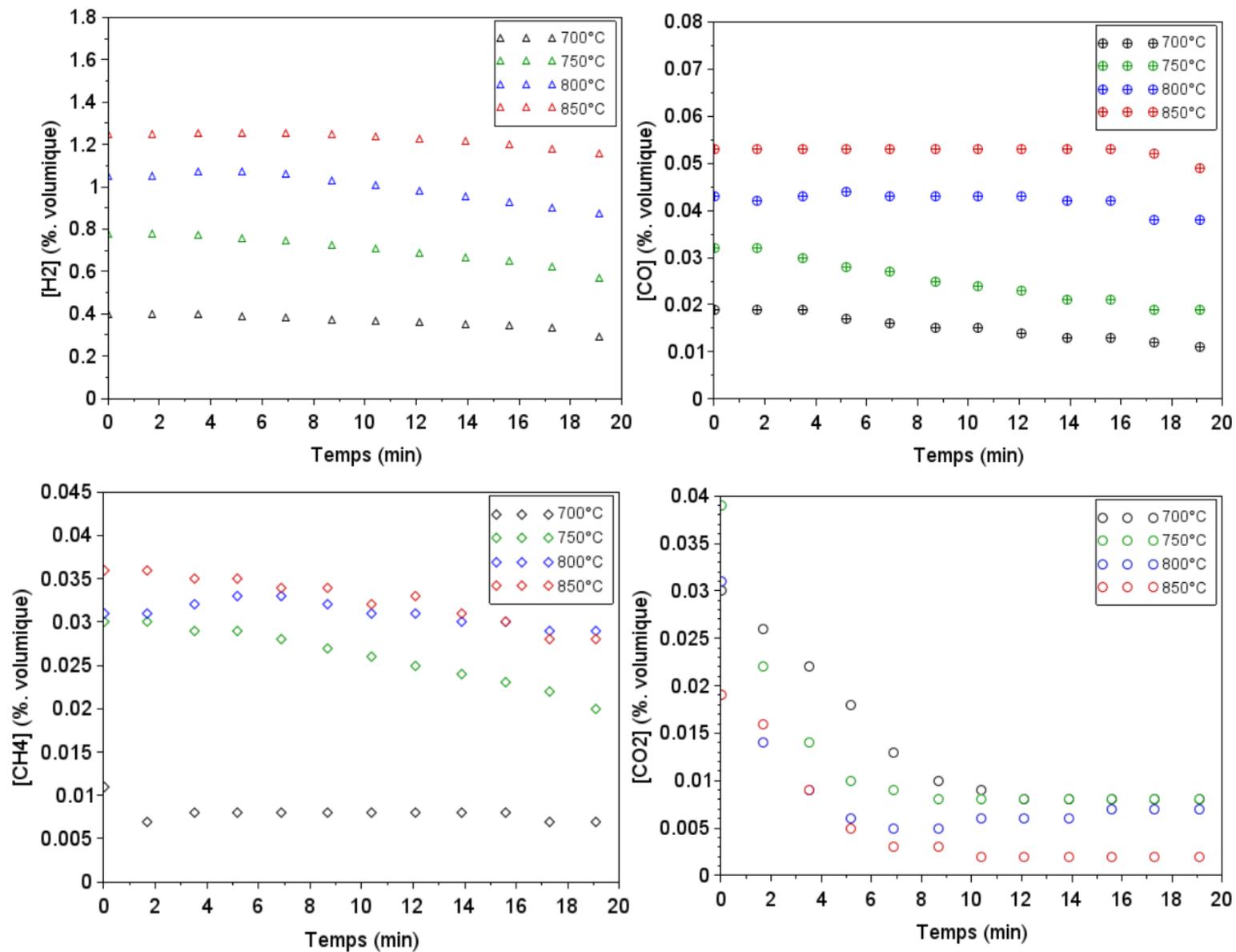


Figure 4.4 : Evolution de la composition des gaz incondensables à la sortie du réacteur lors du craquage catalytique du toluène

Dans le cas des essais de craquage catalytique, une partie du biochar est consommée lors de la mise en chauffe du réacteur, avant l'introduction du toluène, de l'ordre de 4 à 9% selon la température considérée. Cette masse de biochar, est déduite par l'établissement des bilans massiques. A noter également que ce que nous appelons coke représente le gain de masse que le biochar subit après le craquage catalytique.

Les bilans massiques (sur 20 min) du craquage catalytique du toluène entre 700°C et 850°C sont présentés sur la Figure 4.5. Ces bilans massiques bouclent entre 94 et 105%.

Le dépôt de coke sur les biochars lors du craquage catalytique des goudrons, notamment du toluène, a été mis en évidence par plusieurs études [36]–[40]. Par contre, il n'a pas été toujours facile de quantifier le coke déposé, à cause des faibles quantités produites [18]. Hervy et al. [26] ont pu quantifier ce dépôt de coke lors de la conversion du phénol avec des bilans massiques qui bouclaient entre 65% et 115%.

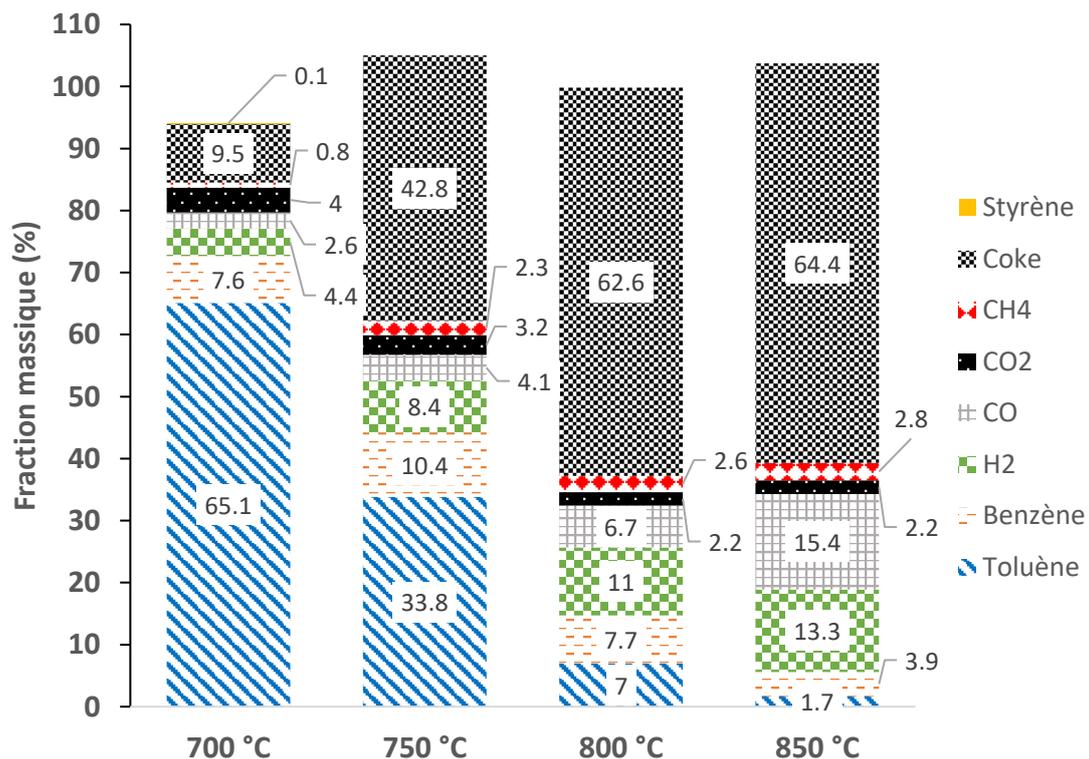


Figure 4.5 : Bilan massique sur le craquage catalytique du toluène sur un lit du biochar activé à différentes températures

Pour les quatre températures étudiées, on observe que les principaux produits sont : le coke, le benzène (C₆H₆), H₂, CO, CO₂ et CH₄. En augmentant la température de craquage, on constate que la proportion des suies augmente, elle passe de 9,5% à 700°C jusqu'à 64,4% à 850°C. En

outre, les proportions en H₂, CO et CH₄ augmentent également avec la température de craquage. L'H₂ passe de 4,4% à 700°C jusqu'à 13,3% à 850°C, le CO quant à lui de 2,6% à 700°C à 8,1% à 850°C, et le CH₄ de 0,8% pour 700°C à 2,1% à 850°C. Par contre, le CO₂ et le benzène diminuent lorsque la température augmente, le CO₂ passe de 4% à 700°C à 1,4% à 850°C, et le benzène de 7,6% à 700°C à 3,9% à 850°C.

Si l'on rapporte le pourcentage des produits de réaction uniquement au toluène converti (Figure 4.6), nous observons une nette diminution du benzène en fonction de la température et une augmentation du CO. Les autres produits restent constants à partir de 750°C.

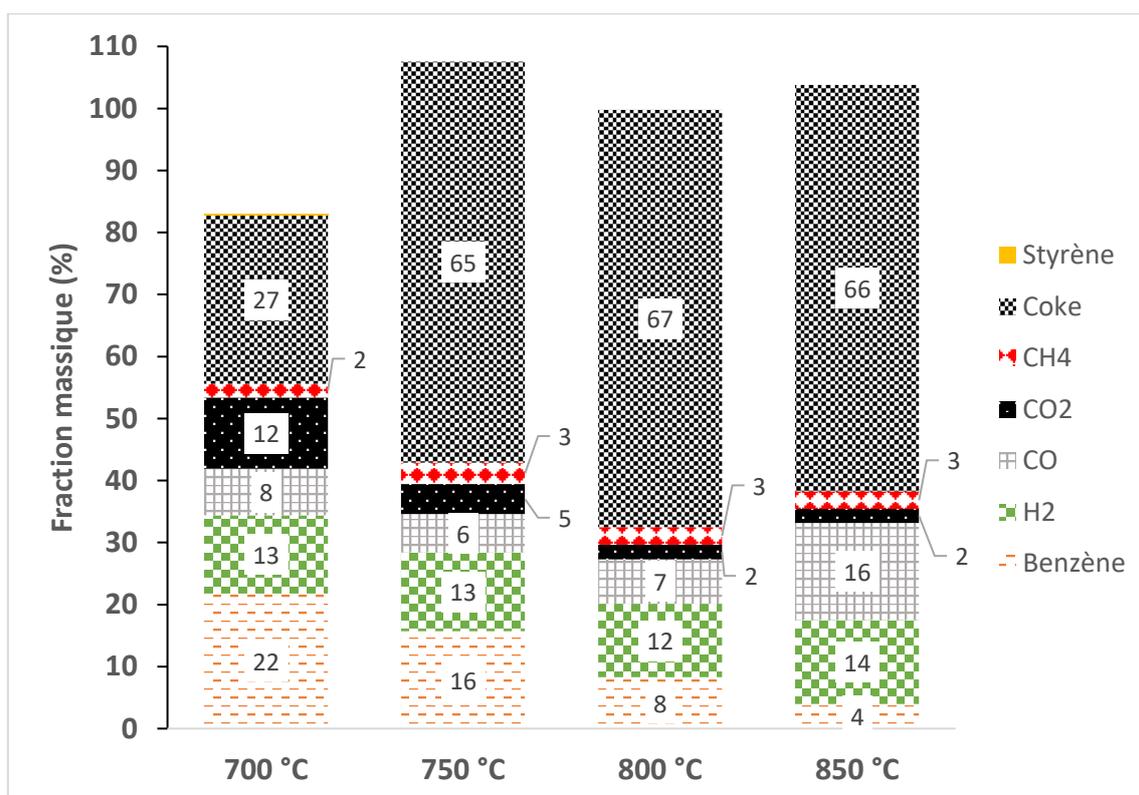
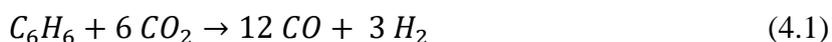
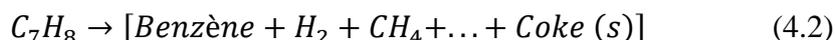


Figure 4.6 : Bilan massique sur le craquage catalytique du toluène rapporté au toluène converti à différentes températures

La diminution du benzène peut être expliquée par les réactions de craquage catalytique du benzène et qui augmente en fonction de la température. De plus, la réduction d'une partie du benzène et l'augmentation du CO en fonction de la température lors du craquage catalytique pourraient être expliquées par la réaction de reformage du benzène à sec représenté par l'équation 4.1 :



Les réactions globales de conversion thermique et catalytique peuvent être représentées respectivement par les équation 4.2 et 4.3 [174] :



Le mécanisme de craquage hétérogène du toluène commence d'abord par l'adsorption du toluène sur la surface du biochar, où il entre en contact avec des sites actifs potentiels (les groupes oxygénés, le graphène, quelques minéraux) dispersés à la surface du biochar [117]. La réaction peut avoir lieu, puis les produits de la réaction sont désorbés du solide pour être évacués par le gaz.

Des nombreux produits sont formés par les réactions de craquage thermique et catalytique du toluène, comme le CO₂, CO, H₂, CH₄ et le C₂H₄. Ces gaz sont produits au moment de l'ouverture de cycles aromatiques du toluène ou du benzène, ainsi par scission des groupes éthyle et méthyle liés au noyau benzoïque de ces molécules [176].

L'hydrogène produit quant à lui réagit avec le toluène pour produire du benzène et du méthane grâce à la réaction d'hydrodésalkylation représentée par l'équation 4.4 [177] :



Nous avons observé que le benzène constitue le produit majoritaire lors du craquage thermique entre 700°C et 900°C (Figure 4.3). Or, lors du craquage catalytique, la teneur massique du benzène ne dépasse pas les 10% entre 700°C et 850°C (Figure 4.5). Cela pourrait s'expliquer par le fait que le benzène à son tour a subi une conversion hétérogène sur le biochar activé à travers la réaction de craquage catalytique représentée par l'équation 4.5.



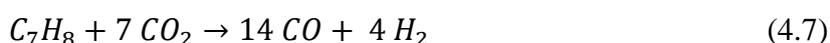
Des traces d'éthylène ont été détectés par la micro-GC en sortie du réacteur lors du craquage catalytique. Cette faible présence d'éthylène peut s'expliquer par sa consommation complète par la réaction d'alkylation avec le benzène pour former de l'éthylbenzène. Ce dernier, à son tour, peut être transformé en styrène grâce à la réaction de déshydrogénation de l'éthylbenzène (Figure 4.7). Ce schéma réactionnel pourrait expliquer la présence de styrène que nous avons détecté à la sortie du réacteur de craquage dans certains cas.

Par ailleurs, le CO_2 produit lors du craquage catalytique peut également réagir avec le CH_4 pour produire de CO et de H_2 à travers la réaction de reformage à sec du méthane représentée par l'équation 4.6 [178] :



Cette réaction est thermodynamiquement favorable à des températures supérieures à 640°C [179].

Le CO_2 peut également réagir avec le toluène par la réaction de reformage à sec du toluène [180] présentée par l'équation 4.7 pour produire de CO et de H_2 :



A partir des données de la littérature et de la composition des produits de craquage, un schéma réactionnel des principales réactions a pu être proposé (Figure 4.7). Ce schéma réactionnel proposé est valable sur la gamme des températures testées ($700\text{-}900^\circ\text{C}$). La décomposition du toluène en benzène et en suies lors du craquage thermique dans la gamme de température de $700\text{-}900^\circ\text{C}$ avec un temps de séjour inférieur à 10 s a été observé par plusieurs auteurs [13], [40], [176], [177]. En ce qui concerne le craquage catalytique, nous avons montré qu'il produisait principalement du H_2 , du CO et des suies [36]–[40].

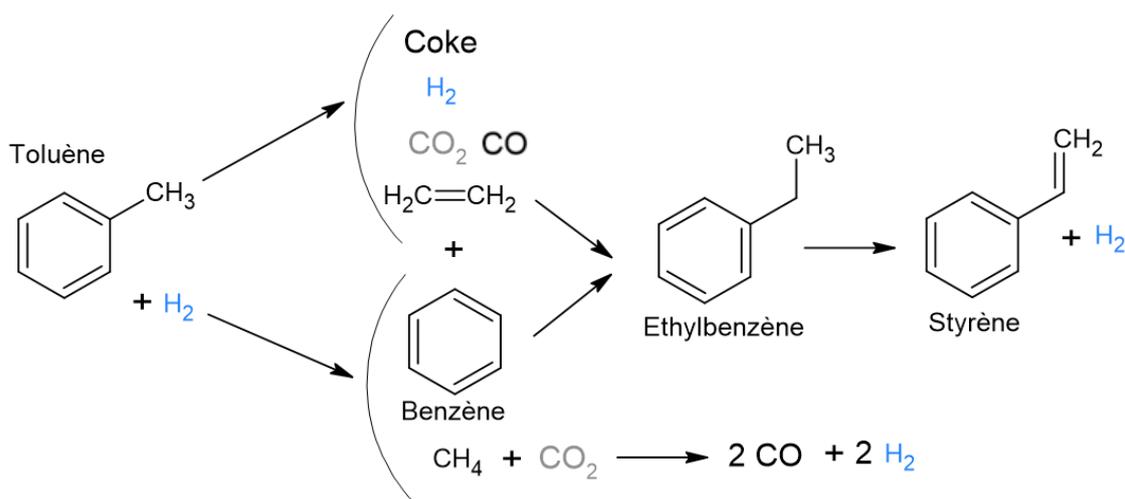


Figure 4.7 : Schéma réactionnel de craquage du toluène

4.2 Influence des propriétés texturales des biochars

L'objectif de cette partie est de montrer l'effet de la surface spécifique et de la distribution de la taille des pores des biochars sur le craquage du toluène.

4.2.1 Effet de la surface spécifique

Afin d'étudier l'effet de la surface spécifique et la distribution de la taille des pores sur le craquage du toluène, nous avons testé 8 biochars : biochar brut sans activation, trois biochars activés sous CO₂ (CO₂-X13, CO₂-X25 et CO₂-X51) et quatre biochars activés sous H₂O (H₂O-X16, H₂O-X27, H₂O-X55 et H₂O-X84). Les deux températures de craquage de 750°C et 850°C ont été testées avec toujours un temps de contact constant de 0,13 s. La température de 750°C a été choisie, car à ce niveau le craquage thermique est négligeable, permettant d'observer l'effet du craquage catalytique seul. En ce qui concerne le choix de 850°C, il est justifié car il s'agit d'une température typique du lit de charbon, en bas du réacteur de gazéification en lit fixe [19].

L'ensemble des résultats des taux de conversion moyens du toluène sur 20 minutes d'essai pour les différents biochars ainsi que leurs propriétés texturales initiales (surface spécifique et distribution de la taille des pores) sont résumées dans le Tableau 4.2. Il est important de rappeler que les biochars activés sous CO₂ sont plutôt microporeux et ceux activés à la vapeur d'eau sont caractérisés par la présence de mésopores dans des proportions importantes, en plus des micropores.

Tableau 4.2 : Propriétés des biochars utilisés et leurs résultats de craquage du toluène à 750°C et à 850°C

Catalyseur	S _{sp} (m ² /g)	Porosité				X _{toluène} (% massique)	
		V _{micro}	V _{micro} /V _t	V _{méso}	V _{méso} /V _t	750°C	850°C
		(cm ³ .g ⁻¹)	(%)	(cm ³ .g ⁻¹)	(%)		
Biochar brut	295 ^a		≈100	-	-	4,4	32,8
CO ₂ -X13	418	0,1817	79	0,0171	7	-	73,3
CO ₂ -X25	582	0,2429	74	0,04	12	53,4	95
CO ₂ -X51	757	0,3143	73	0,0541	13	82,7	98,5
H ₂ O-X16	437	0,1787	71	0,0402	16	-	62
H ₂ O-X27	600	0,2022	52	0,1282	33	66,2	98,3
H ₂ O-X55	793	0,1917	33	0,2836	48	82,7	99,3
H ₂ O-X84	783	0,1739	28	0,3349	54	85,7	-

^aSurface spécifique déterminée par la méthode de Langmuir (isotherme CO₂), et les autres par la méthode BET (isotherme N₂)

D'après le Tableau 4.2, on remarque que le craquage du toluène sur un lit de biochar brut est faible à 750°C, de l'ordre de 4% massique. A 850°C, cette valeur n'excède pas les 33%. Cela témoigne d'une très faible activité catalytique, voire aucune influence, de ce biochar brut sur la dégradation du toluène ; en effet les taux de conversion se rapprochent de ceux des essais avec des billes de quartz (craquage thermique) (Figure 4.1). Néanmoins, nous pouvons noter une légère amélioration, d'environ 15%, du taux de conversion du toluène en présence du biochar brut à 850°C. Ce résultat est comparable avec des résultats de la littérature avec des chars de bois utilisés pour le craquage de goudrons réels [181], de naphthalène [128], d'éthylbenzène [26] et de benzène [175], avec un gain du taux de conversion du toluène entre 9% et 18% par rapport au craquage thermique.

Concernant les biochars activés, nous observons un abattement significatif du toluène pendant les tests de craquage à 750°C et 850°C. Le taux de conversion pour ces tests se situe entre 53% et presque 100%.

On constate que le taux de conversion moyen de toluène augmente avec la surface spécifique pour les deux familles de biochars activés (activé sous CO₂ et H₂O). La Figure 4.8 montre l'évolution du taux de conversion de toluène en fonction de la surface spécifique des biochars testés à 750°C et à 850°C. Nous observons que le taux conversion du toluène, moyenné sur 20 min d'essai, dépend de la surface spécifique et de la température, et qu'il est indépendant de l'agent d'activation des biochars, et donc de la distribution de la taille des pores. Nous constatons que pour la température de 850°C, le taux de conversion du toluène avoisine les 100% à partir d'une surface spécifique de 600 m².g⁻¹. Tandis qu'à 750°C, le taux de conversion n'excède pas les 85% même avec une surface spécifique de 800 m².g⁻¹.

Les courbes d'évolutions des concentrations volumiques de H₂ et de CO à la sortie du réacteur de craquage pour les différents biochars testés à 750°C et 850°C sont présentées en Annexe 2. A partir de ces données, nous avons pu établir les bilans massiques du craquage du toluène sur les différents biochars testés présentés dans le paragraphe suivant.

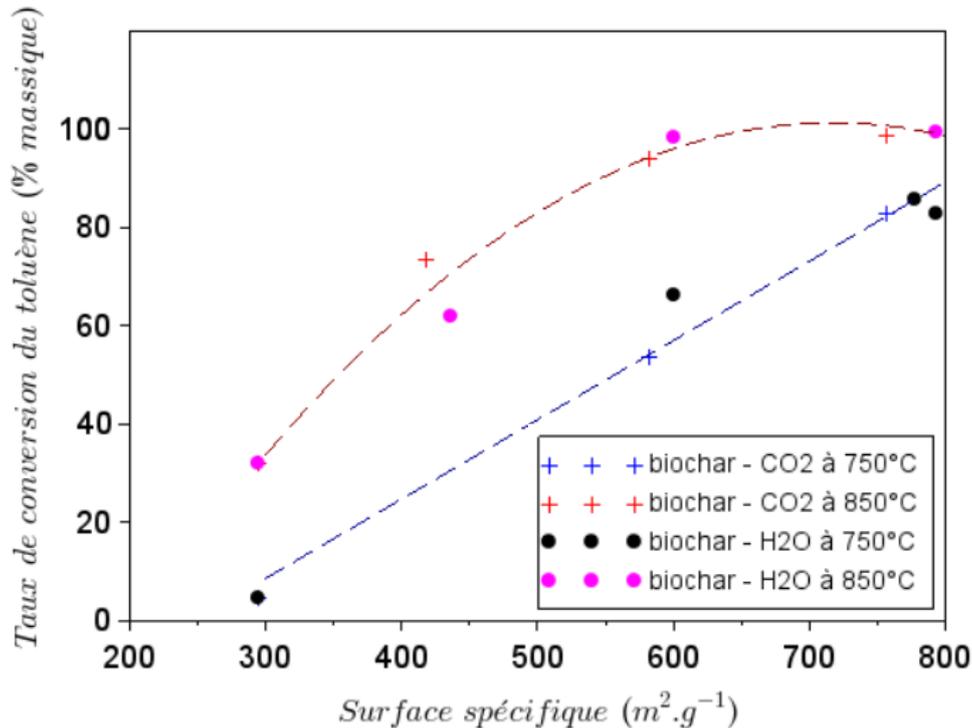


Figure 4.8 : Evolution du taux de conversion du toluène en fonction de la surface spécifique lors du craquage catalytique à 750°C et 850°C

4.2.2 Bilans massiques

Les bilans massiques des différents essais à 750°C et à 850°C sont représentés respectivement sur les Figure 4.9 et Figure 4.10. Les principaux produits de craquage du toluène sont le benzène (C₆H₆), les gaz incondensables suivants : H₂, CO, CO₂ et CH₄, et le coke. Le bilan massique du biochar brut se rapproche de celui avec des billes de quartz à 850°C (craquage thermique). Il est différent des bilans des autres biochars activés. Le craquage catalytique augmente majoritairement les quantités de suies, d'H₂ et de CO produits.

A 750°C, les biochars CO₂-X51, H₂O-X55 et H₂O-X84, qui ont presque le même taux de conversion du toluène, autour de 84%, présentent des bilans massiques semblables : environ 50-55% de suies, 10% de benzène, 10% de H₂ et 6% de CO (Figure 4.9). A 850°C, les bilans massiques sont presque les mêmes pour les biochars X-25 à 55, CO₂ et H₂O, présentant également des taux de conversion supérieur à 95%. Ces bilans présentent un pourcentage de coke d'environ 60%, 13% d'H₂ et 16% de CO. Toujours à 850°C, pour les chars où le taux de conversion du toluène était moins important (62% et 73%), nous avons observé des quantités de suie et d'H₂ moins importantes (7%) et plus de benzène (environ 12%) (Figure 4.10).

En comparant les produits de craquage de toluène sur le biochar brut et les biochars activés, nous pouvons conclure que l'activation permet d'améliorer significativement la qualité du gaz

à la sortie, avec une augmentation des teneurs en H₂, CO et CH₄ lorsque la surface spécifique des biochars augmente.

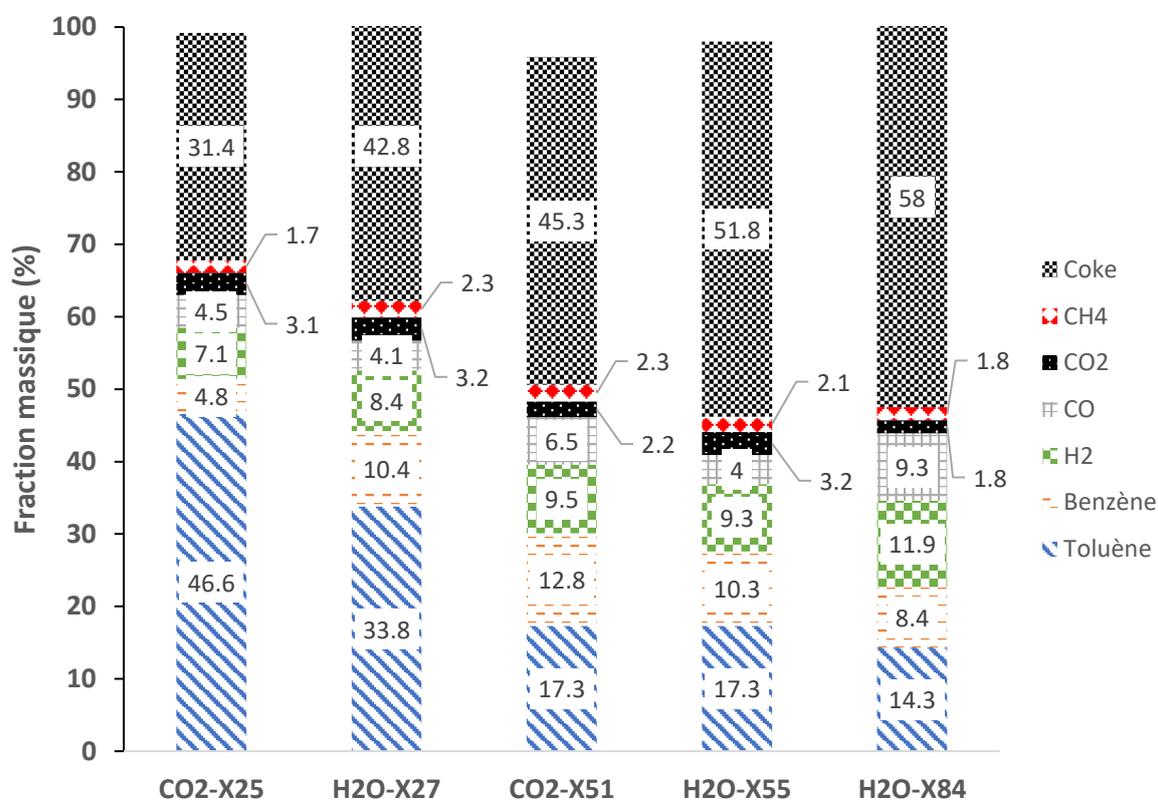


Figure 4.9 : Bilan massique de craquage de toluène à 750 °C sur les différents biochars activés

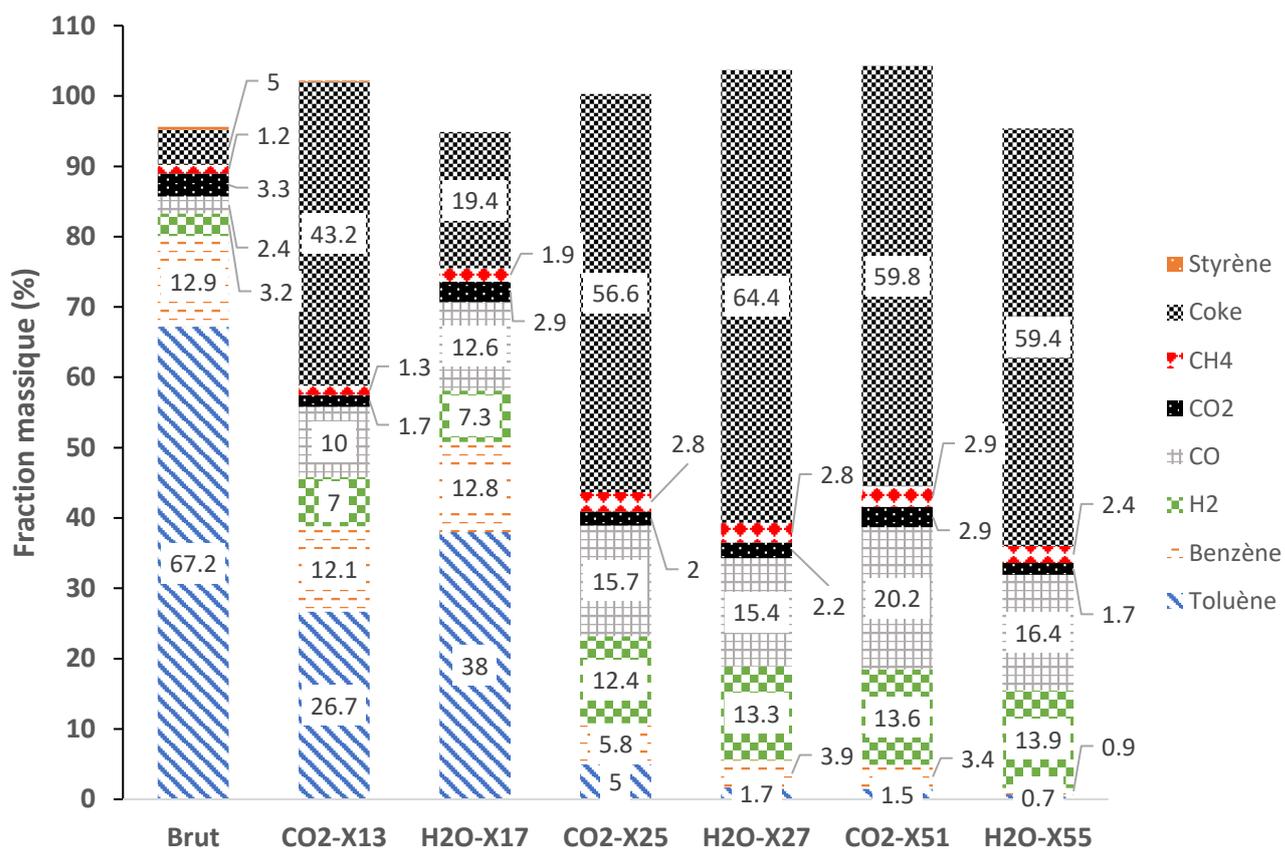


Figure 4.10 : Bilan massique de craquage de toluène à 850 °C sur les différents biochars activés

4.3 Désactivation du biochar

Comme discuté précédemment (Chapitre 2, paragraphe 2.2.5, Figure 2.12), nous avons observé une dégradation de la conversion du toluène après 20 min d'essai jusqu'à atteindre des taux de conversion comparables à ceux obtenus lors du craquage thermique. Ceci témoigne de la désactivation progressive des biochars après 20 min, jusqu'à une désactivation complète après un certain temps.

Dans cette partie, nous restituons une étude spécifique sur cette phase de désactivation des biochars. Nous avons mesuré les taux de conversion du toluène à différents instants pendant la phase de désactivation. La prise de masse du lit du biochar après craquage a également été suivie. En outre, les biochars après les essais de craquage ont été caractérisés en termes de surface spécifique, distribution de taille des pores, DRX et imagerie MET.

4.3.1 Dépôt de coke

Afin d'étudier la désactivation des biochars, nous avons réalisé une série de mesures, à des temps différents, sur le biochar activé H₂O-X27 lors du craquage catalytique dans les conditions opératoires suivantes : température : 850°C ; temps de contact : 0,13 s. Pour cela, nous avons

mené des essais avec des temps de manipulation différents : 20 min, 30 min, 60 min et 106 min. Les évolutions en fonction du temps du taux de conversion moyen ainsi que la prise en masse du lit de biochar ont pu être déterminées (Figure 4.11). Nous observons que le taux de conversion moyen du toluène sur un lit du biochar H₂O-X27 diminue en fonction du temps. Il passe de 98,3% à 63,2 % en augmentant la durée de l'essai de 20 min à 106 min. Cela pourrait être expliqué par la désactivation du biochar qui commence à partir de 20 min. Cette désactivation pourrait être liée au dépôt de coke sur la surface des biochars qui boucheraient les pores en empêchant l'accès du toluène aux sites actifs. Cette hypothèse se justifie par l'augmentation de la prise de masse des biochars en fonction du temps, considérée égale à la masse de coke déposé. Elle passe d'environ 26 mg à 80 mg entre 20 min et 106 min d'essai. Ce phénomène a également été observé par d'autres auteurs [26], [36], [39], [62], [130], [131].

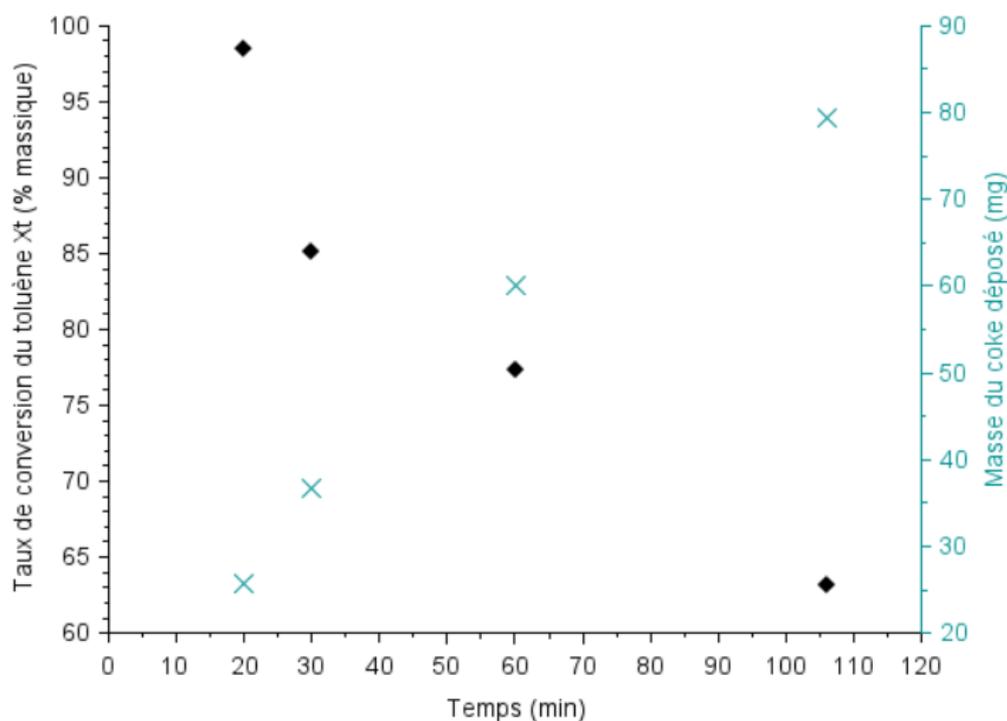


Figure 4.11 : Evolution du taux de conversion moyen du toluène et de déposition du coke lors du craquage du toluène sur un lit du biochar H₂O-X27 à 850 °C et à 0,13 s en fonction du temps

4.3.2 Composition du gaz

Pour visualiser l'effet de la durée de l'essai sur la composition des gaz à la sortie du réacteur de craquage du toluène, nous avons tracé l'évolution des incondensables (H₂ et CO) en fonction du temps pour des différentes expériences réalisées (Figure 4.12). On constate que jusqu'à 20 min, la concentration d'H₂ reste relativement constante, autour de 1,3%. Au-delà de 20 min, cette concentration diminue jusqu'à se stabiliser après environ 100 min à environ 0,18%. Le

CO passe de 0,12% au début de l'essai à moins de 0,01% à 100 min. La teneur en H₂ au bout de 100 min correspond presque à celle du craquage thermique à la même température (0,1% volumique). Ainsi le biochar activé H₂O-X27 semble avoir perdu complètement son pouvoir catalytique au bout de 100 min. Cela est due à déposition du coke à la surface du biochar au cours de la manipulation qui provoque la désactivation de ce dernier et ralenti les réactions de craquage hétérogène du toluène.

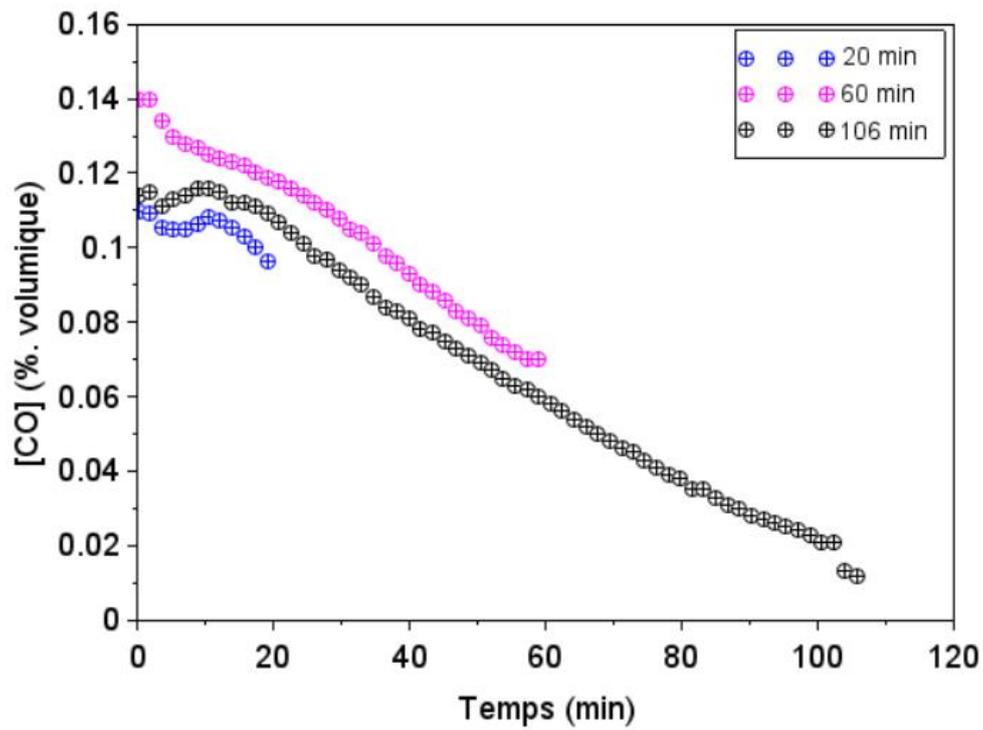
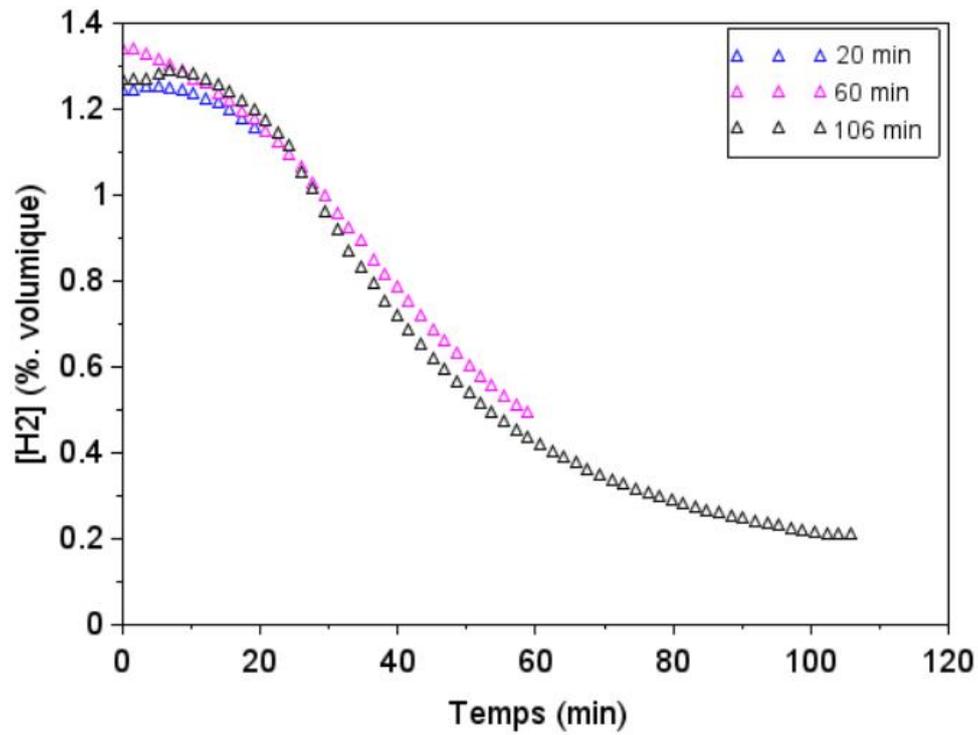


Figure 4.12 : Evolution de la teneur volumique de H₂ et de CO en fonction du temps lors du craquage du toluène sur le biochar H₂O-X27 à 850°C

4.3.3 Surface spécifique et distribution de la taille des pores

4.3.3.1 Effet de la température

Pour vérifier l'hypothèse que le dépôt de coke couvre la surface des biochars, nous avons mesuré la surface spécifique des biochars après le craquage catalytique du toluène. La Figure 4.13 montre l'évolution de la surface spécifique avant et après craquage en fonction de la température de la réaction pour le biochar H₂O-X27, et pour une durée d'essai de 20 min. On remarque que la surface spécifique diminue avec l'augmentation de la température de craquage jusqu'à 800°C, elle passe de 600 m².g⁻¹, avant craquage, à 380 m².g⁻¹, après craquage à 800°C. Cela pourrait s'expliquer par l'augmentation du dépôt de coke sur la surface des biochars à cause de l'augmentation de la température, et donc de la conversion du toluène. En effet, nous avons mesuré une masse de coke déposée de 3,8 mg à 700°C et de 25,7 mg à 800°C. A partir de 800°C, l'effet est atténué du fait que la conversion est presque complète. La Figure 4.13 montre que malgré une diminution de la surface spécifique avec la température de craquage, le taux de conversion du toluène augmente. Cette augmentation est due à l'augmentation de la cinétique de craquage à cause de la température et à l'excès de surface disponible sur le biochar H₂O-X27. Il est donc intéressant de constater que la diminution de la surface spécifique n'engendre pas systématiquement une désactivation du biochar vis-à-vis du craquage catalytique. En effet, la surface spécifique a été réduite de 600 à 380 m².g⁻¹ tout en gardant un taux de conversion du toluène supérieur à 90% au-delà de 800°C.

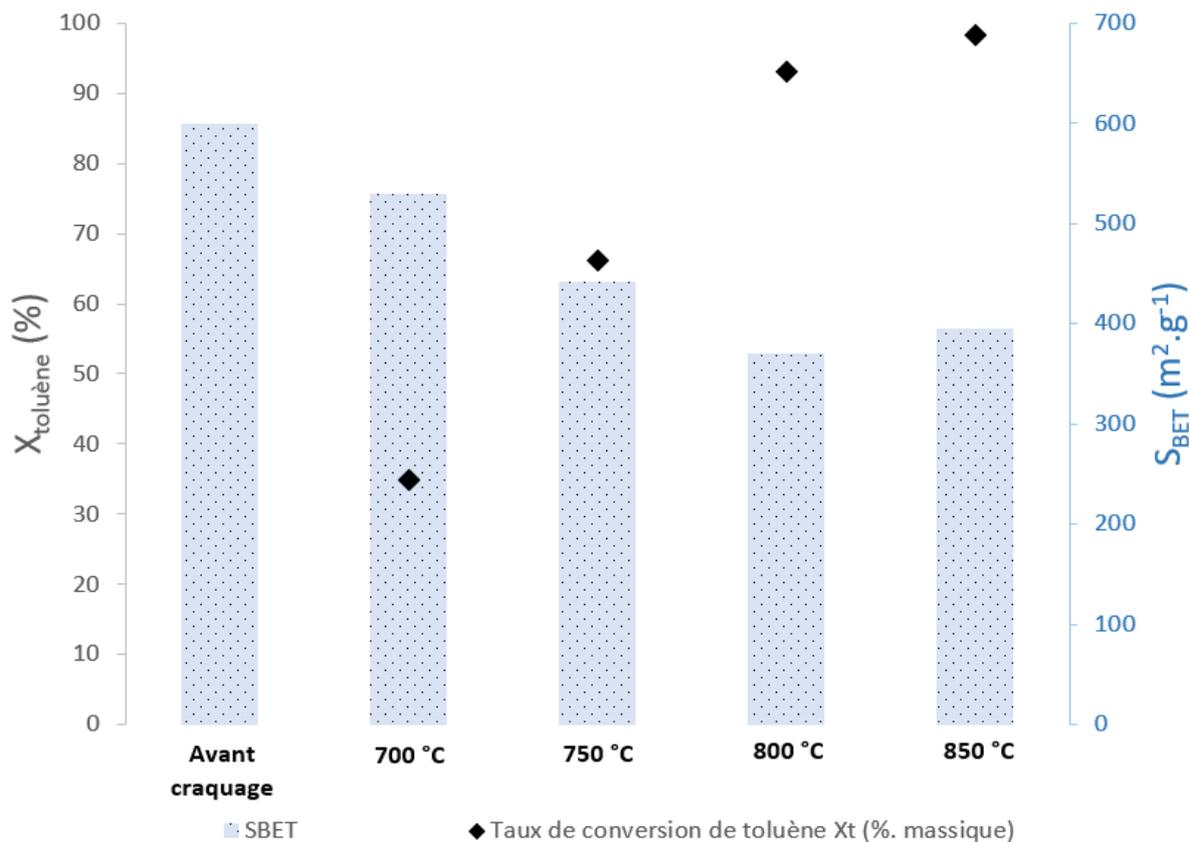


Figure 4.13 : Evolution du taux de conversion du toluène et de la surface spécifique du biochar H₂O-X27 en fonction de la température du craquage

Notons que la diminution de la surface spécifique en fonction de la température, témoignant de l'augmentation de la quantité de coke déposé sur les biochars a été observé pour tous les biochars activés testés. La Figure 4.14 résume l'évolution de la surface spécifique des biochars avant et après le craquage aux deux températures testées de 750°C et 850°C.

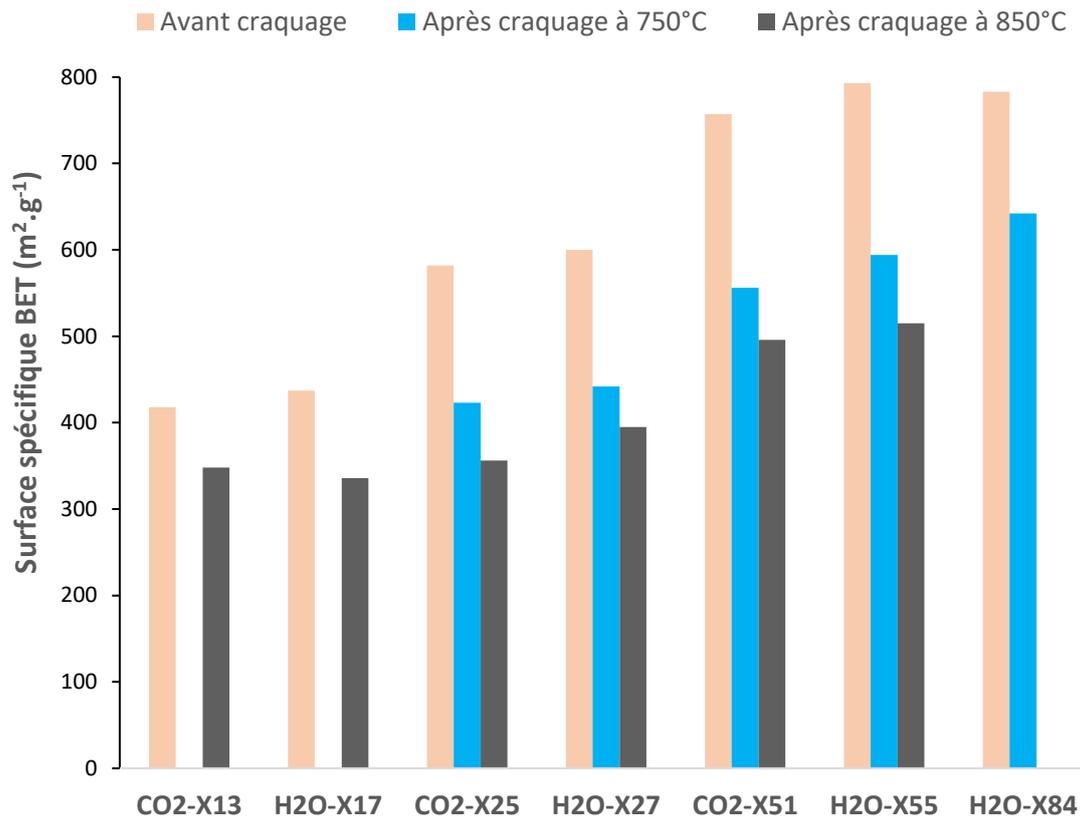


Figure 4.14 : Evolution de la surface spécifique des biochars après craquage du toluène à 750°C et à 850°C

La Figure 4.15 montre l'évolution des volumes spécifiques des micropores et des mésopores en fonction de la température. Nous observons une diminution très importante jusqu'à 800°C, avec une perte d'environ 55% du volume microporeux initial avant craquage. Les mésopores diminuent également en fonction de la température mais de façon moins prononcée, avec une réduction du volume mésoporeux d'environ 15% à 800°C par rapport au volume avant craquage. Ainsi, nous en déduisons que sur les 20 min d'essai, les micropores sont les premiers à devenir inaccessibles à cause du dépôt de coke.

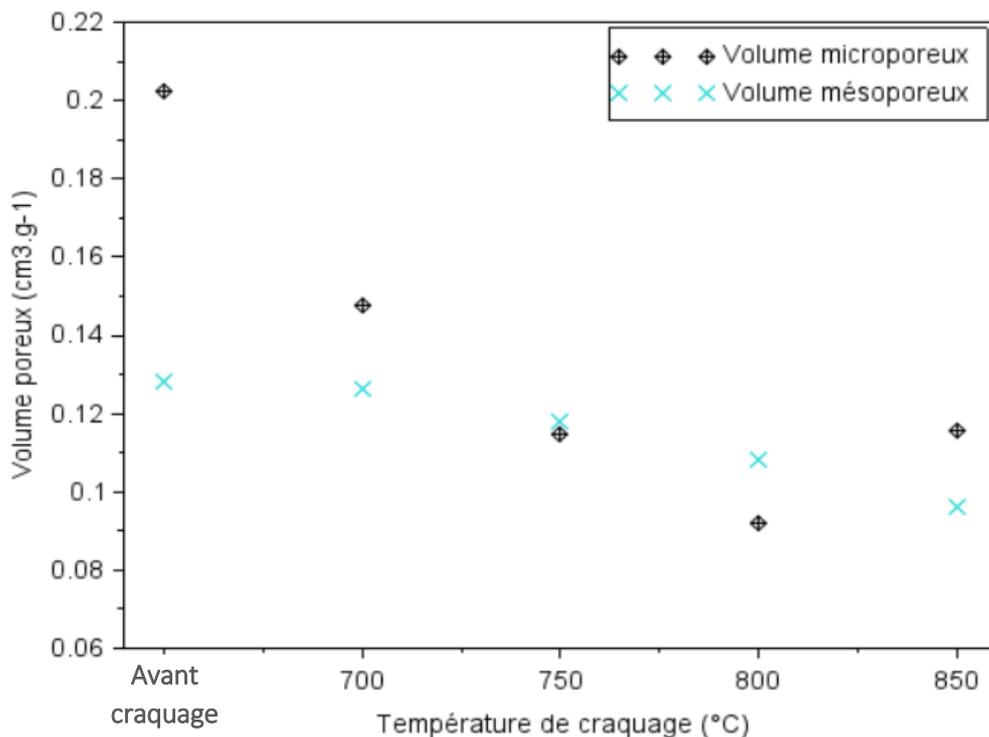


Figure 4.15 : Evolution des volume microporeux et mésoporeux après craquage du toluène sur le biochar H₂O-X27 à différentes températures

4.3.3.2 Effet de la durée d'essai

Jusqu'à présent, nous avons présenté l'effet de la température sur le dépôt de coke et le craquage catalytique sur des essais d'une durée fixe de 20 min. Dans ce paragraphe, nous nous intéressons à l'effet de la durée de l'essai sur le dépôt de coke et l'activité catalytique des biochars. La Figure 4.16 présente l'évolution du taux de conversion du toluène et de la surface spécifique du biochar H₂O-X27 en fonction de la durée d'essai. Le taux de conversion moyen du toluène diminue en fonction de la durée, il passe de plus de 98% pour 20 min à 63% pour 106 min de temps d'essai. On remarque également que la surface spécifique du biochar diminue en fonction du temps. Cela est dû au dépôt de coke qui augmente en fonction du temps et se dépose sur les pores, il passe de 26 mg à 20 min à 80 mg au bout de 106 min (Figure 4.11).

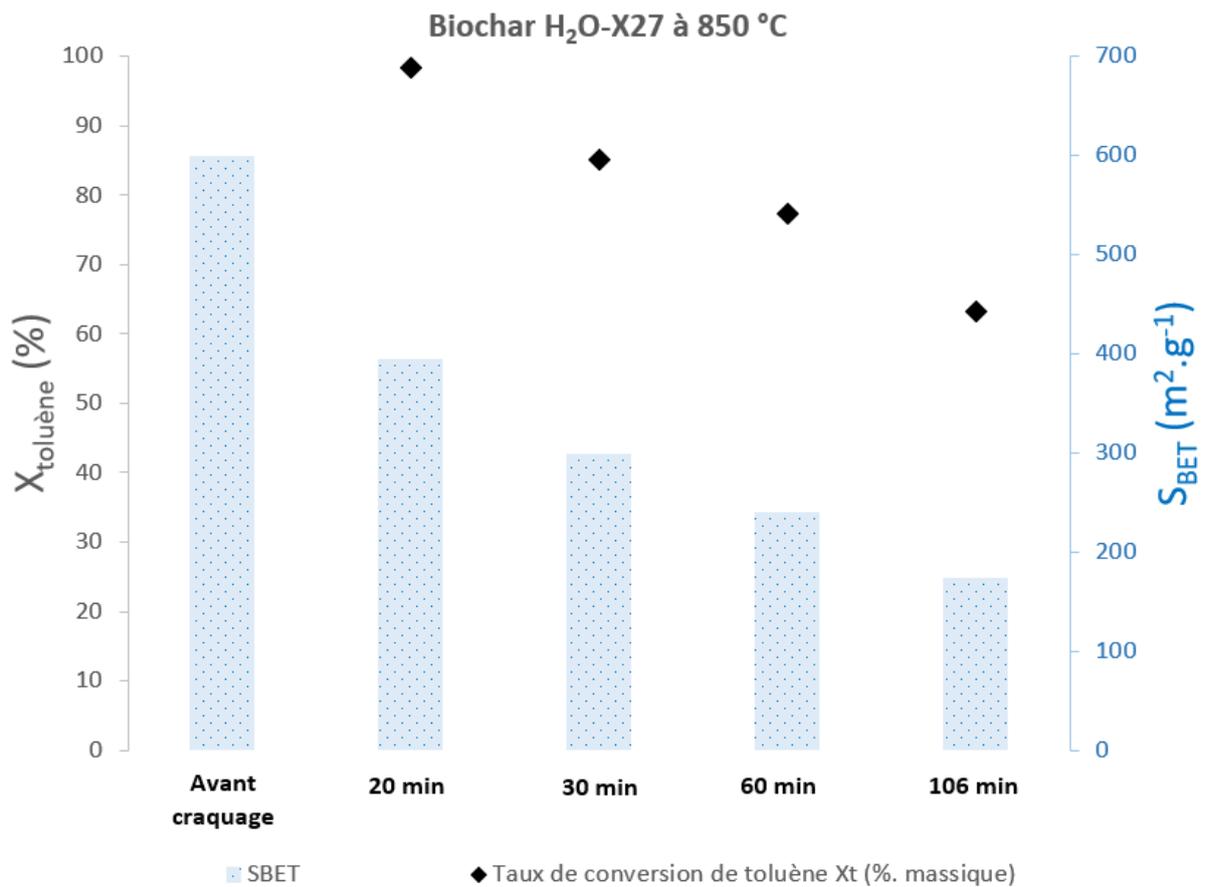


Figure 4.16 : Evolution du taux de conversion moyen du toluène et de la surface spécifique du biochar H₂O-X27 en fonction de la durée d'essai

En analysant la distribution de taille des pores du biochar H₂O-X27 en fonction du temps (Figure 4.17), nous observons que le volume microporeux diminue plus rapidement que celui mésoporeux sur les 20 premières minutes de l'expérience. L'obturation des micropores se traduit par une réduction du volume microporeux d'environ 55-60% par rapport au volume initial avant craquage. Nous constatons que la désactivation du biochar est plus accompagnée d'une réduction du volume mésoporeux que celui microporeux. En effet, entre 20 min et 60 min, nous observons une réduction d'environ 25% du volume mésoporeux, contre environ 90% du volume microporeux.

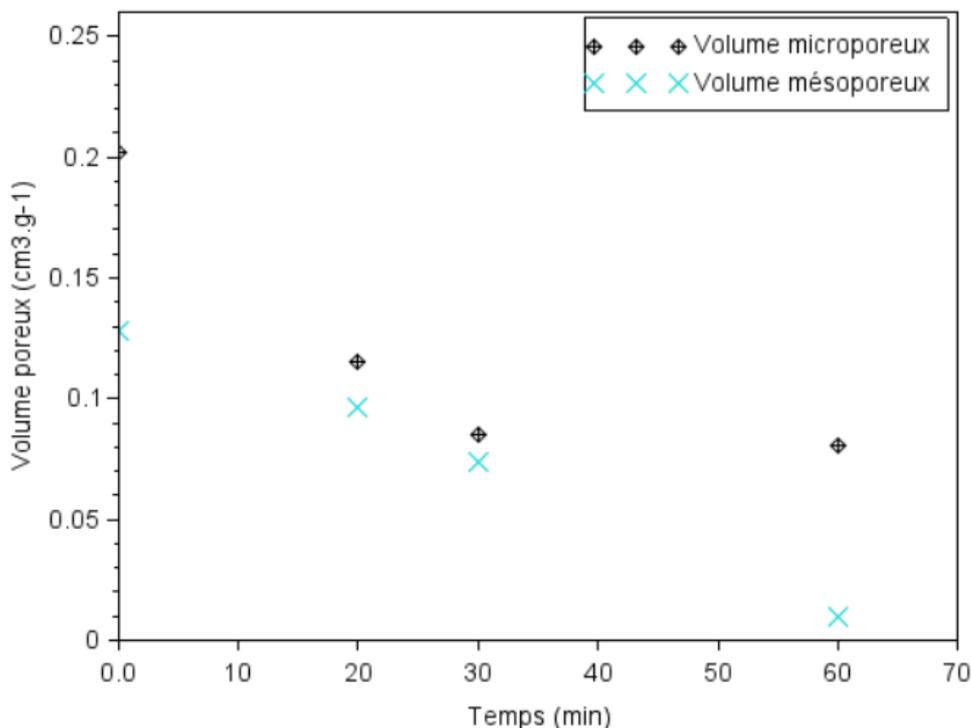


Figure 4.17 : Evolution des volume microporeux et mésoporeux après craquage du toluène sur le biochar H₂O-X27 à 850°C et aux différentes durées de manipulation

Afin de bien étudier l'effet des micropores et des mésopores sur la désactivation du biochar, nous avons réalisé deux essais sur deux biochars (CO₂-X25 et H₂O-X27) ayant la même surface spécifique (environ 600 m².g⁻¹) et une distribution de tailles de pores différentes, le CO₂-X25 présentant majoritairement un volume microporeux (74% micropores, 12% mésopores) et le H₂O-X27 présentant un volume mésoporeux important en plus des micropores (52% micropores et 33% mésopores). Ces essais ont été réalisés à 850°C et pour une durée de manipulation de 60 min. La Figure 4.18 présente les taux de conversion et les surfaces spécifiques avant et après craquage à 20 min et 60 min. Après 20 min d'essai, le taux de conversion moyen du toluène est presque le même, supérieur à 93%, pour les deux biochars. Néanmoins, au bout de 60 min, le taux de conversion moyen de toluène pour le biochar CO₂-X25 est d'environ 56%, alors que pour le biochar H₂O-X27 il atteint 77%. Quant à la surface spécifique, elle diminue fortement, de plus de 93% (41 m².g⁻¹), pour le biochar CO₂-X25 après craquage à 60 min, contre 60% (environ 240 m².g⁻¹) pour le biochar H₂O-X27. Cela montre que le biochar CO₂-X25 (majoritairement microporeux) se désactive plus rapidement à cause de bouchage des micropores, ce qui se traduit par une réduction plus rapide de sa surface spécifique. Pour le biochar présentant un volume mésoporeux plus important (H₂O-X27), la désactivation est retardée.

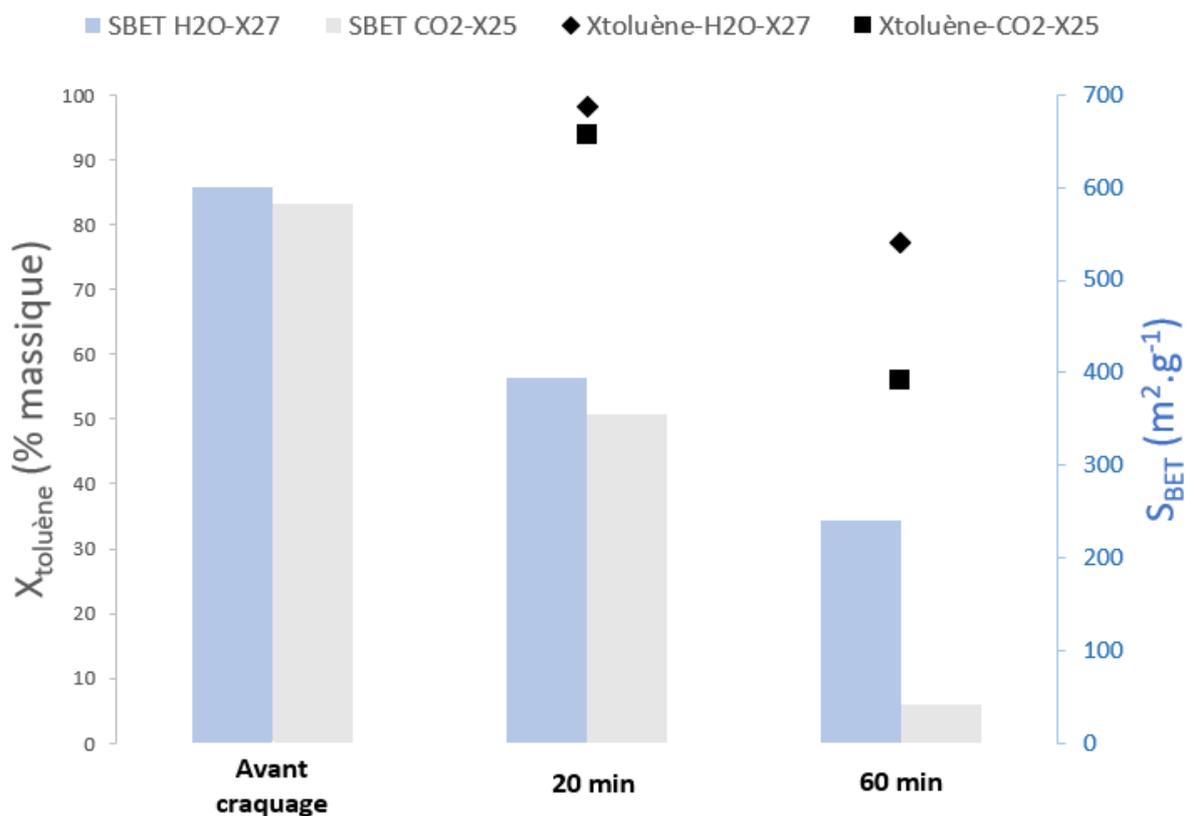


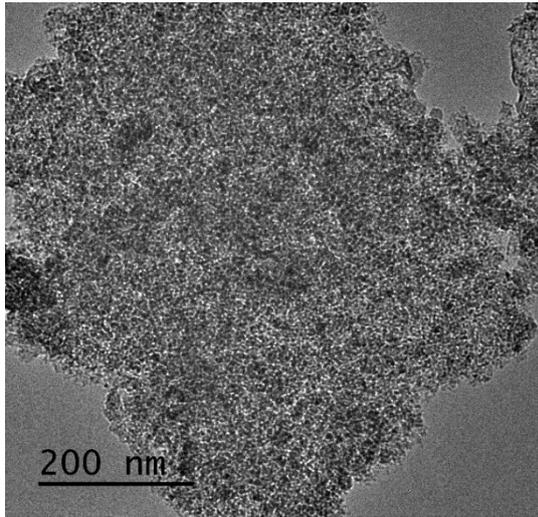
Figure 4.18 : Evolution du taux de conversion moyen du toluène et de la surface spécifique des biochars CO₂-X25 et H₂O-X27 en fonction de la durée d'essai

4.3.3.3 Images MET et DRX après craquage

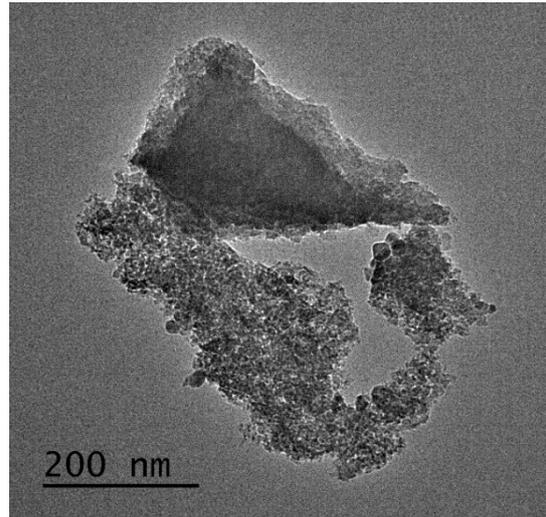
Pour consolider nos analyses précédentes par rapport à la baisse de la surface spécifique et l'augmentation de la masse du coke déposé, des analyses MET ont été réalisées. Les images présentées sur la Figure 4.19 dévoilent l'apparition d'une couche plus sombre qui recouvre la surface du biochar, de plus en plus marquée en fonction de la durée de l'essai, pour atteindre un recouvrement presque complet après 106 min. L'apparition de cette couche s'accompagne d'une baisse de la surface spécifique des biochars, pouvant expliquer le dépôt de coke au cours des réactions de craquage [57], [182].

Des analyses DRX ont été également réalisées sur les biochars activés H₂O-X27 et CO₂-X25 après craquage à 850°C et pendant 60 min (Figure 4.20). Elles montrent l'apparition d'un pic correspondant au carbone graphite ($2\theta=22^\circ$, 28° et 30°). Cela peut s'expliquer par le dépôt de coke sur la surface du biochar dû au craquage du toluène. Ainsi, le fait que les pics autour de $2\theta=23$ et 40° soient plus élevés après craquage montre la présence d'une structure amorphe plus importante.

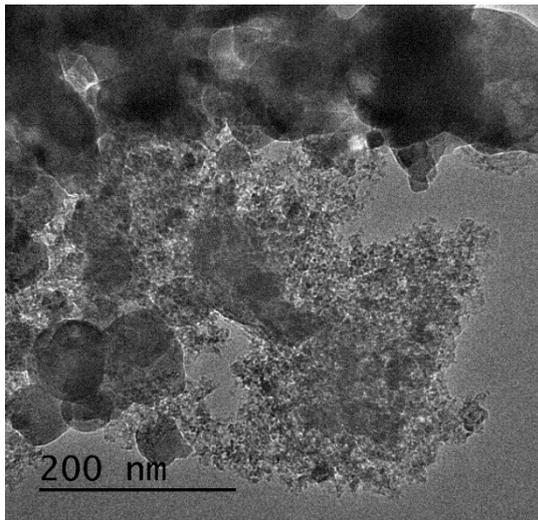
Avant craquage



Après 30 min



Après 60 min



Après 106 min

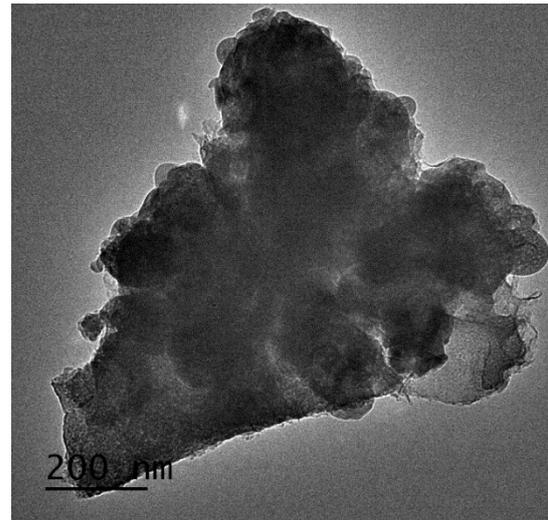


Figure 4.19 : images MET du biochar activés H₂O-X27 après craquage à 850°C à différentes durées de manipulation

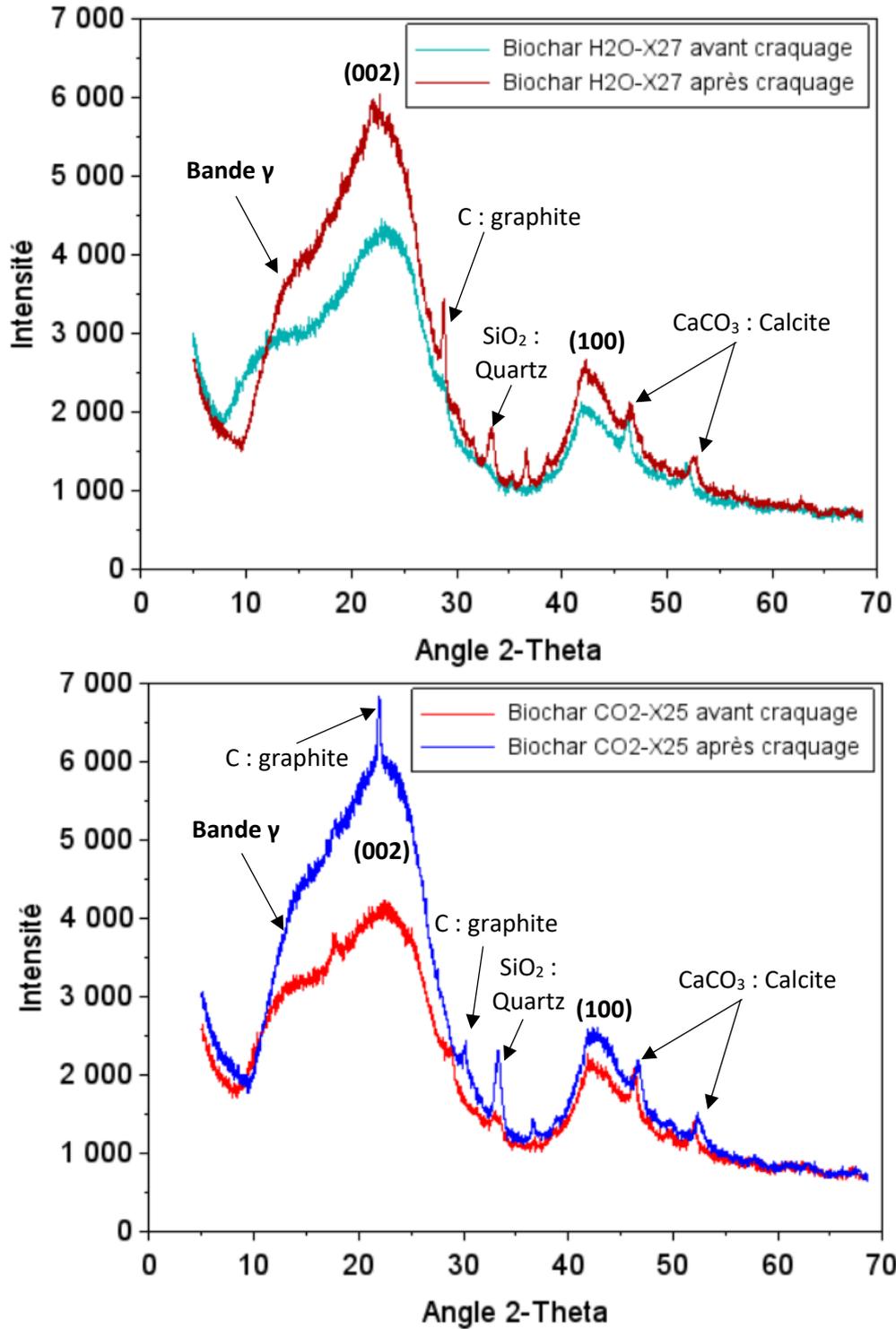


Figure 4.20 : Diffractogrammes des biochars CO₂-X25 et H₂O-X27 avant et après craquage à 850°C et pendant 60 min

Conclusion

Cette étude s'est intéressée à l'efficacité épuratoire des biochars issus de la pyrolyse de biomasse pour la décomposition des goudrons. Une molécule modèle a été sélectionnée pour représenter les composés aromatiques légers, le toluène. Dans un premier temps, la conversion homogène du toluène a été évaluée à différentes températures, de 750°C jusqu'à 900°C, ce qui nous a permis de déterminer l'efficacité du craquage thermique dans nos conditions opératoires. Par la suite, le craquage catalytique d'un biochar activé à la vapeur d'eau (H₂O-X27) sur la gamme de température 700-800°C a été étudié pour un (temps de contact solide/gaz de 0,13 s et une durée d'essai de 20 min.

Dans un second temps, nous avons comparé le craquage catalytique pour de deux biochars activés dans des atmosphères différentes (CO₂ ou H₂O), et des taux d'activation différents. Les résultats ont montré que les biochars activés sous CO₂ et H₂O présentent une activité catalytique élevée pour le craquage de toluène contrairement au biochar brut (avant activation). En effet, pour le biochar brut, le taux de conversion du toluène était proche de celui obtenu lors du craquage thermique. Par ailleurs, nous avons montré l'augmentation du craquage avec une augmentation du taux d'activation, associé à une augmentation de la surface spécifique. Les taux de conversion du toluène atteignent plus de 82% à 750°C et 98% à 850°C pour les biochars activés à plus de X=51%. Les produits essentiels de craquage sont le benzène, l'hydrogène, le monoxyde de carbone, le dioxyde de carbone et le méthane. Pour des conditions de production similaires, les biochars activés sous CO₂ et H₂O, présentant des surfaces spécifiques similaires et ont la même efficacité de craquage du toluène pendant les 20 min d'essai. Pour des essais de craquage plus long (> 20 min), l'observation fine des biochars a confirmé le dépôt de coke à la surface responsable de leur désactivation. De plus, la distribution de taille des pores joue un rôle majeur dans la vitesse de désactivation des matériaux. En effet, les biochars activés sous CO₂, majoritairement microporeux, sont plus rapidement désactivés par le dépôt de coke que les biochars activés sous vapeur d'eau, partiellement mésoporeux.

Chapitre 5 : Modélisation des phénomènes d'activation du biochar et de craquage du toluène

Table des matières

Introduction	Erreur ! Signet non défini.
5.1 Modélisation de la cinétique apparente de l'activation physique du biochar	Erreur ! Signet non défini.
5.1.1 Modèle cinétique de Langmuir-Hinshelwood	Erreur ! Signet non défini.
5.1.2 Détermination des paramètres cinétiques selon VRM, SCM et RPM	Erreur ! Signet non défini.
5.2 Modélisation numérique du réacteur de craquage de toluène sur le biochar activé	Erreur ! Signet non défini.
Introduction	Erreur ! Signet non défini.
5.2.1 Transferts thermiques à l'échelle d'un lit fixe.....	Erreur ! Signet non défini.
5.2.2 Modèle réactionnel et cinétique de réaction.....	Erreur ! Signet non défini.
5.2.3 Modèle numérique.....	Erreur ! Signet non défini.
5.2.3.1 Les hypothèses principales du modèle	Erreur ! Signet non défini.
5.2.3.2 Modélisation de l'écoulement dans la phase gazeuse	Erreur ! Signet non défini.
5.2.3.3 Bilan de matière pour la phase gazeuse.....	Erreur ! Signet non défini.
5.2.3.4 Bilan d'énergie pour la phase gazeuse	Erreur ! Signet non défini.
5.2.3.5 Modélisation de l'écoulement des gaz dans le milieu poreux	Erreur ! Signet non défini.
5.2.3.6 Bilan d'énergie pour le milieu poreux.....	Erreur ! Signet non défini.
5.2.3.7 Conditions aux limites.....	Erreur ! Signet non défini.
5.2.4 Résolution numérique.....	Erreur ! Signet non défini.
5.2.5 Résultats	Erreur ! Signet non défini.
Références.....	Erreur ! Signet non défini.

Introduction

L'objectif de la modélisation dans ces travaux est de décrire spécifiquement les phénomènes physiques étudiés expérimentalement, à savoir : l'activation physique du biochar, et le craquage thermique et catalytique du toluène.

Ainsi, la première partie de ce chapitre traite de la modélisation de la cinétique apparente de l'activation du biochar de bois de hêtre en présence de dioxyde de carbone à 900°C ou de vapeur d'eau à 800°C. Dans la deuxième partie, nous nous intéressons à la modélisation du craquage thermique et catalytique du toluène sur un lit de biochar, ainsi qu'au phénomène de désactivation du biochar. Ces modélisations ont été réalisées avec le logiciel COMSOL Multiphysics.

5.1 Modélisation de la cinétique apparente de l'activation physique du biochar

Trois modèles cinétiques ont été testés ici afin de représenter au mieux la cinétique d'activation (gazéification), du bois de hêtre en présence du dioxyde de carbone ou de vapeur d'eau.

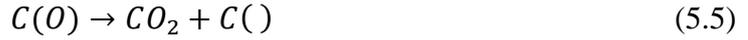
5.1.1 Modèle cinétique de Langmuir-Hinshelwood

Les réactions majoritaires mises en jeu lors de l'activation de biochar sous CO₂ et H₂O, sont respectivement celle de Boudouard (équation 5.1), et de vapo-gazéification (équation 5.2) :



La plupart des modèles cinétiques d'activation sont basés sur les mécanismes de réaction de Langmuir-Hinshelwood [183]. Dans ces modèles, la réaction de gazéification se déroule en deux étapes. Sous CO₂, par exemple, la première étape, appelée étape d'échange d'oxygène, se traduit par l'adsorption des molécules de CO₂ sur les sites actifs C() à la surface du biochar. Ensuite, dans la deuxième étape, l'atome d'oxygène réagit sur le site actif du carbone pour produire une molécule C(O) qui sera par la suite désorbée. Par ailleurs, le monoxyde de carbone désorbée a un effet inhibiteur car il réagit avec la fonction C() pour former à nouveau une molécule de CO₂. Ce phénomène d'inhibition a été observé expérimentalement par plusieurs études [150], [184]. Ainsi, la réaction de Boudouard est décomposée en deux étapes élémentaires :





Le même mécanisme est appliqué , avec une seule différence qu'un ensemble d'équations tient en compte de l'inhibition de l'hydrogène est considéré [98] :



La vitesse d'activation sous CO_2 et sous H_2O du biochar, r_{char} ($kg.s^{-1}$), s'écrit :

$$r_{char} = \frac{dm_{char}}{dt} = K_i(T, P). S_{réactive}. m_{char} \quad (5.9)$$

Où, $K_i(T, P)$ ($m^{-2}.s^{-1}$), représente la constante cinétique d'activation du biochar sous $i = H_2O$ ou sous $i = CO_2$ en fonction de la température T et de la pression P du mélange gazeux.

$S_{réactive}$ (m^2), représente la surface du solide ayant réagi avec le gaz à l'instant t . La surface $S_{réactive}$ change à tout instant, tout au long de la conversion. Cette évolution structurale du biochar peut être exprimée en fonction du taux de conversion X , qu'on appelle $f(X)$. Ainsi, on peut exprimer la cinétique d'activation de la manière suivante :

$$\frac{dX}{dt} = K_{i=\{CO_2, H_2O\}}(T, P). f(X)(1 - X) \quad (5.10)$$

Avec,
$$X = \frac{m_0 - m_t}{m_0 - m_{cendres}} \quad (5.11)$$

m_0 , est la masse initiale du biochar, m_t , est la masse du biochar à l'instant t et $m_{cendres}$, la masse des cendres présents dans le biochar. m_0 , m_t et $m_{cendres}$ sont exprimées en kg ;

$K_{i=\{CO_2, H_2O\}}(T, P_i)$, est exprimé ici en s^{-1} .

Selon Langmuir-Hinshelwood, $K_i(T, P)$ peut s'exprimer par l'équation 5.12 dans le cas de l'activation sous CO_2 et par l'équation 5.13 pour l'activation sous H_2O :

$$K_{CO_2}(T, P) = \frac{K_1 \times P_{CO_2}}{1 + K_2 \times P_{CO_2} + K_3 \times P_{CO}} \quad (5.12)$$

$$K_{H_2O}(T, P) = \frac{K_1 \times P_{H_2O}}{1 + K_2 \times P_{H_2O} + K_3 \times P_{H_2}} \quad (5.13)$$

Ce type de mécanisme permet de prendre en compte de manière théorique les effets d'inhibition par les gaz produits (H₂ et CO) ou de compétition entre les gaz réactifs (H₂O et CO₂) pour l'accès aux sites actifs. Cependant, l'intérêt de leur utilisation dans le but de prédire des vitesses de réaction reste discuté en raison de la difficulté à déterminer et valider l'ensemble des constantes cinétiques mises en jeu.

Ainsi dans notre cas, nous proposons une représentation simplifiée de la réactivité intrinsèque suivante :

$$K_{i=\{CO_2, H_2O\}}(T, P_i) = k_0 \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (5.14)$$

k_0 : le facteur pré-exponentiel en s⁻¹

E_a : l'énergie d'activation en J.mol⁻¹

R : la constante des gaz parfaits en J.mol⁻¹.K⁻¹

T : la température en Kelvin

Dans l'équation (5.10), le terme $f(X)(1 - X)$ est lié directement à la « surface disponible », qui est un compromis entre l'augmentation de la surface spécifique induite par l'activation du biochar $f(X)$, et la consommation de ce dernier $(1 - X)$. Il existe plusieurs modèles de $f(X)$ pour décrire l'évolution des propriétés structurales du biochar pendant l'activation. Trois modèles de base sont couramment utilisés pour étudier l'évolution de la surface réactive pendant la réaction hétérogène entre le biochar et le gaz : le « volume reaction model » (VRM), le « shrinking core model » (SCM) et le « random pore model » (RPM).

- Le modèle VRM, également appelé modèle homogène, assimile la réaction hétérogène de la gazéification à une réaction homogène en considérant que la structure de la particule solide ne change pas [162],[185]. C'est le modèle le plus simple, et la fonction structurale correspondante à ce modèle est exprimée par :

$$f(X) = 1 \quad (5.15)$$

Donc, la cinétique de conversion s'écrit :

$$X = 1 - e^{-K_i t} \quad (5.16)$$

Dans ce modèle, la vitesse de la réaction est contrôlée uniquement par la cinétique chimique. Les phénomènes de transferts, comme la diffusion et l'adsorption de CO₂ et de la vapeur

d'eau, sont considérés suffisamment rapides pour que la réaction se produise d'une manière homogène au sein de la particule solide.

- Le modèle SCM suppose que la réaction s'effectue graduellement de la surface externe de la particule vers l'intérieur ; la densité de la particule reste constante tel que décrit dans les travaux de Szekely et al. [186]. La fonction structurale correspondante à ce modèle est exprimée par :

$$f(X) = (1 - X)^{-1/3} \quad (5.17)$$

Donc, la solution analytique de la cinétique de conversion s'écrit :

$$X = 1 - \left(1 - \frac{K_i t}{3}\right)^3 \quad (5.18)$$

- Le modèle RPM, présenté par Feroso et al. [187], et repris par Bhatia et al. [188] notamment, considère que l'activation a lieu sur la surface intérieure des micropores qui occupent la majeure partie de la superficie de la particule. Dans ce modèle, l'évolution de la surface réactive est liée à la croissance des micropores et s'exprime par la fonction structurale suivante :

$$f(X) = [1 - \Psi \ln(1 - X)]^{1/2} \quad (5.19)$$

Avec, Ψ , est un paramètre structural qui permet de prendre en compte les propriétés texturales initiales du biochar.

Donc, la solution analytique de la cinétique de conversion s'écrit :

$$X = 1 - e^{\frac{\left[1 - \left(1 + \frac{\Psi K_i t}{2}\right)^2\right]}{\Psi}} \quad (5.20)$$

Pour mieux décrire l'évolution des propriétés du biochar au cours de l'activation, les trois modèles d'évolution de structure présentés ci-dessus seront testés puis comparés aux résultats expérimentaux. L'objectif sera de déterminer le modèle qui représente le mieux la cinétique d'activation du charbon de bois de hêtres en présence du dioxyde de carbone et de la vapeur d'eau dans nos conditions expérimentales.

5.1.2 Détermination des paramètres cinétiques des modèles VRM, SCM et RPM

Les constantes cinétiques apparentes (K_i) des différents modèles et les paramètre Ψ et n pour le modèle RPM, ont été déterminés en minimisant l'erreur entre les résultats numériques et

expérimentaux du taux de conversion en fonction du temps par la méthode des moindres carrés. Les résultats des paramètres cinétiques des 3 modèles sont présentés dans le Tableau 5.1, et les taux de conversion en fonction du temps expérimentaux et pour les 3 modèles sont comparés sur la Figure 5.1.

Tableau 5.1 : Détermination des paramètres cinétiques selon VRM, SCM et RPM

Model	Hypothèse	Vitesse de conversion	Paramètres cinétiques	
			CO ₂ à 900°C	H ₂ O à 800°C
Volume Reaction (VRM)	Réaction homogène dans la particule solide	$\frac{dX}{dt} = K_i(1 - X)$	$K_i=2,58 \times 10^{-4} \text{ s}$	$K_i=1,33 \times 10^{-4} \text{ s}$
Shrinking Core (SCM)	Réaction à cœur rétrécissant	$\frac{dX}{dt} = K_i(1 - X)^{2/3}$	$K_i=2,13 \times 10^{-4} \text{ s}$	$K_i=1,11 \times 10^{-4} \text{ s}$
Random Pore (RPM)	Création et développement des surfaces de pores au cours de la réaction	$\frac{dX}{dt} = K_i(1 - X)[1 - \Psi \cdot \ln(1 - X)]^{1/2}$	$K_i=1,12 \times 10^{-4} \text{ s}$ $\Psi=9,88$	$K_i=6,1 \times 10^{-5} \text{ s}$ $\Psi=10,7$

Il ressort de la Figure 5.1 que le modèle RPM est le plus adapté des trois modèles étudiés pour représenter l'activation du biochar de hêtre sous CO₂ à 900°C et sous H₂O à 800°C dans les conditions opératoires de la présente étude. Le paramètre structural ψ optimal a été estimé à 10,7 pour les deux agents d'activation CO₂ et H₂O.

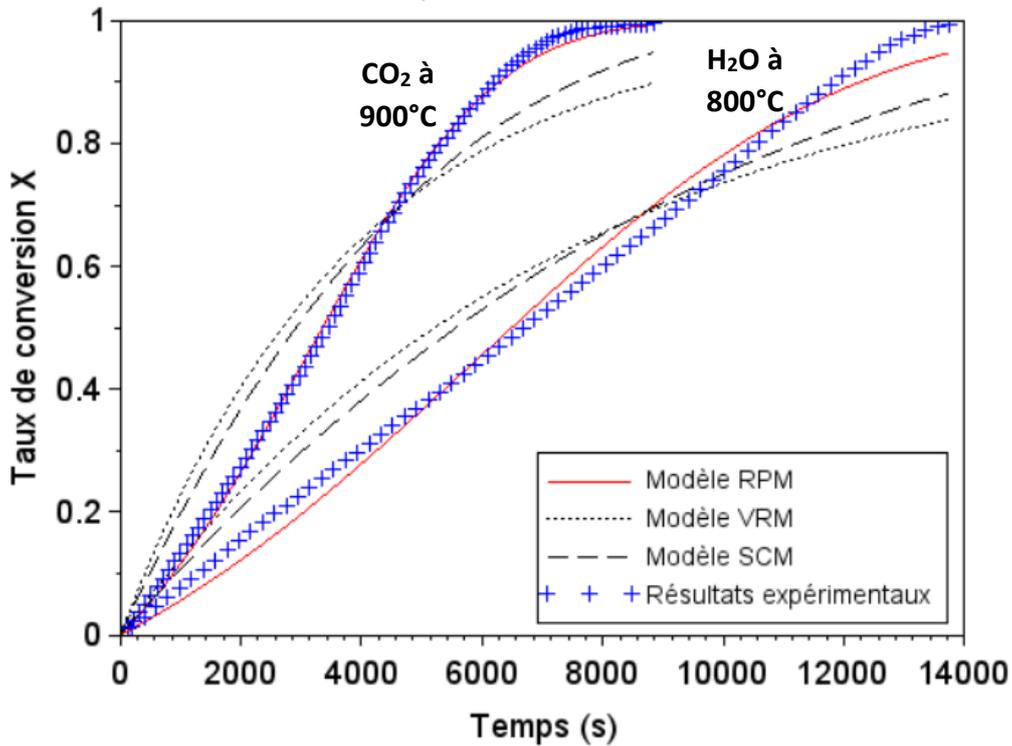


Figure 5.1 : Modélisation de la cinétique d'activation du biochar sous CO₂ à 900°C et H₂O à 800°C

La valeur du paramètre structural est influencée, d'une part, par les conditions expérimentales de l'activation (pression partielle du gaz et température de réaction) et d'autre part, par les conditions de production du biochar, notamment la température de pyrolyse selon Mahinpey et al. [29]. En effet, plus la température de pyrolyse est importante, plus la valeur du paramètre structurale Ψ est élevée selon les travaux de Lin et Strand [189]. Les valeurs de Ψ (9,9 – 10,7) obtenues à partir du biochar de bois de hêtre dans notre étude sont similaires à celles obtenues par Gil et al. [22] (8,68 - 12,3) lors de la gazéification de biochars de rafles de maïs sous H₂O et sous CO₂ respectivement.

La Figure 5.2 compare l'évolution de la surface réactive obtenue par le modèle RPM (S_{RPM}) et celle mesurée expérimentalement ($S_{av.}$) (Voir chapitre 3, paragraphe 3.3.1).

$$S_{RPM} = S_{RPM,0}(1 - X) (1 - \Psi \ln(1 - X))^{1/2} \quad (5.21)$$

Avec $S_{RPM,0}$ ($m^2 \cdot g^{-1}$) : la surface spécifique initiale du biochar avant activation.

Cette Figure 5.2 confirme que le modèle RPM permet de bien reproduire l'évolution de la surface réactive pendant la conversion, en particulier, l'optimum de surface réactive vers les 20-30 % de conversion qui traduit la coalescence des micropores.

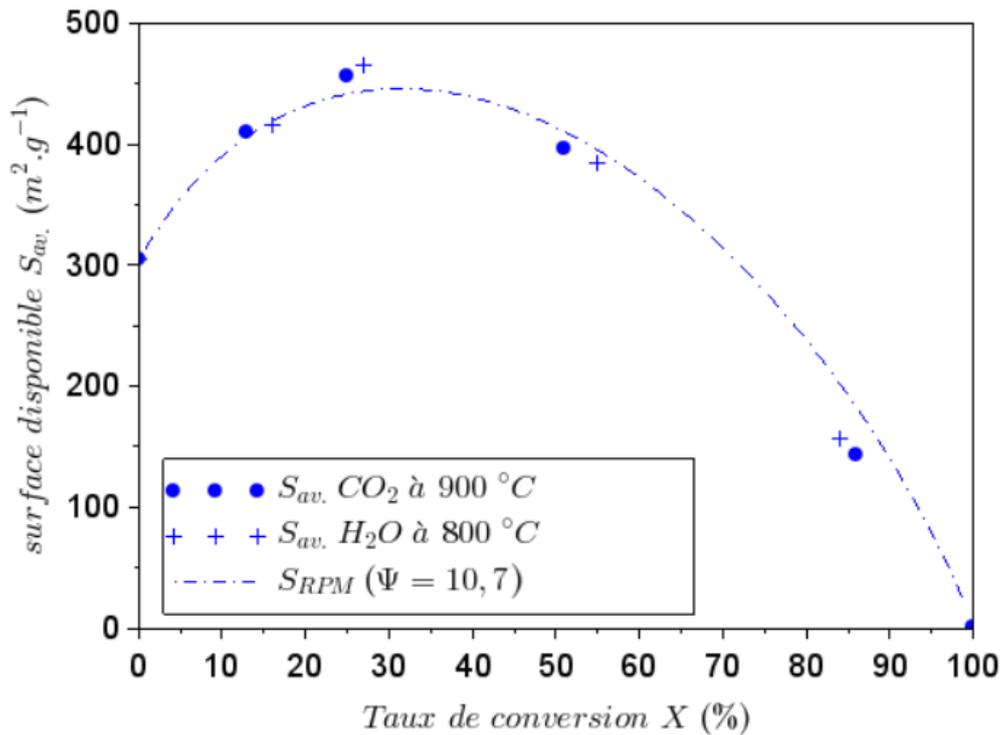


Figure 5.2 : Evolution des surfaces disponibles expérimentales ($S_{av.}$) et modélisées (S_{RPM}) durant l'activation

5.2 Modélisation numérique du réacteur de craquage de toluène sur un lit de biochar activé

Nous présentons dans cette partie le modèle numérique 2D stationnaire pour la description du craquage thermique et catalytique du toluène sur un lit de biochar (le réacteur « Aligator »). Dans un premier temps, une partie bibliographique sur les différents modes de transferts thermiques qui peuvent intervenir dans notre cas est présentée. Puis le modèle cinétique est défini. Ensuite, les hypothèses du modèle et les équations de conservation de masse, d'énergie et de quantité de mouvement pour les deux parties du réacteur, le gaz et le milieu poreux, sont présentées. Puis, les résultats de la modélisation du craquage homogène et hétérogène du toluène sont discutés. Et enfin, une modélisation instationnaire est proposée afin de prendre en compte les phénomènes de désactivation des biochars lors du craquage catalytique.

5.2.1 Transferts thermiques à l'échelle d'un lit fixe

Selon Hobbs et al. [190] différents phénomènes de transferts thermiques sont mis en jeu dans un lit fixe (Figure 5.3). Il s'agit de :

1. Conduction à travers une particule solide,
2. Conduction solides en contact,

3. Rayonnement solide-solide,
4. Convection solide-fluide,
5. Rayonnement solide-fluide,
6. Conduction fluide,
7. Rayonnement fluide,
8. Conduction solide-paroi du réacteur,
9. Rayonnement solide-paroi du réacteur,
10. Convection fluide-paroi du réacteur,
11. Rayonnement fluide-paroi du réacteur.

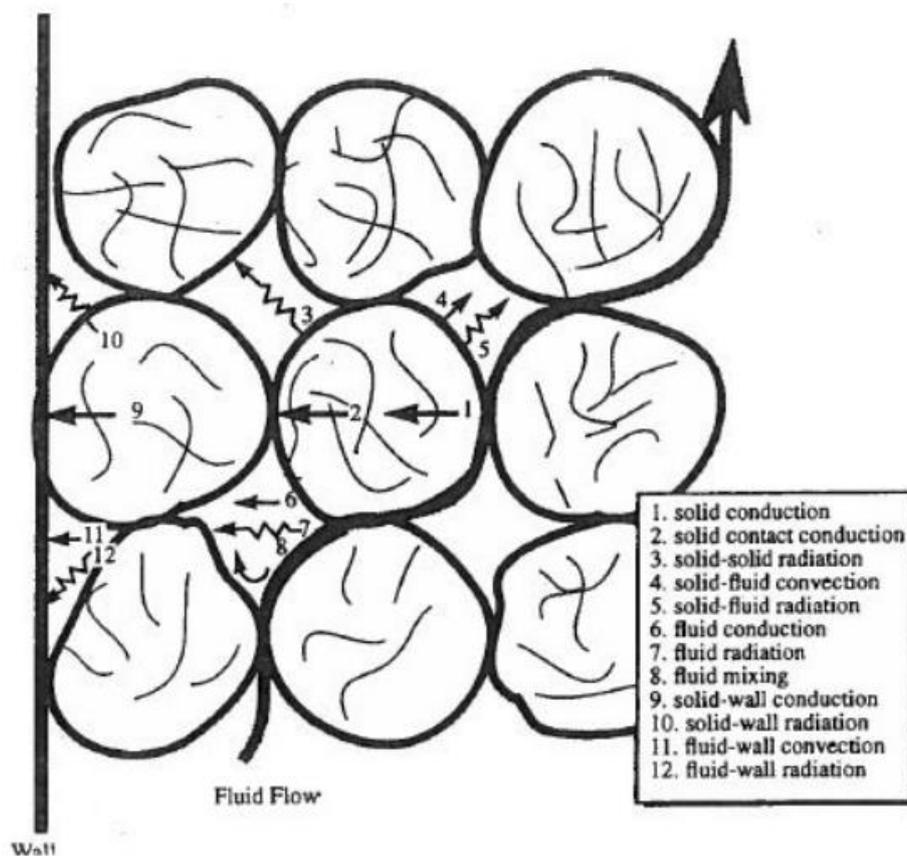


Figure 5.3 : Modes de transferts thermiques en lit fixe selon Hobbs et al. [190]

Le nombre de Biot (Bi) est un indicateur pertinent pour juger de l'isothermicité d'une particule solide. Ce nombre est défini comme le rapport entre la résistance thermique de conduction à l'intérieur de la particule et la résistance thermique de convection à l'extérieur de celle-ci :

$$Bi = \frac{h_p l_p}{\lambda_p} \quad (5.22)$$

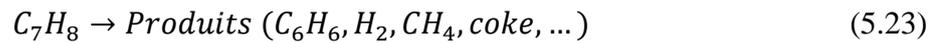
Avec, h_p ($W.m^{-2}$), l_p (m), et λ_p ($W.m^{-1}$), respectivement la longueur caractéristique, le coefficient d'échange à la surface, et la conductivité thermique de la particule.

Dans le réacteur de craquage, la longueur caractéristique des particules du biochar est de l'ordre de $l_p = 1,5 \times 10^{-3} m$, un coefficient d'échange thermique du biochar $h_p = 1,6 W.m^{-2}.K^{-1}$ et une conductivité thermique du biochar $\lambda_p = 0,055 W.m^{-1}.K^{-1}$ ont été considérés ici [191]. Avec ces hypothèses le nombre de Biot a été calculé à 0,044. Comme démontré par Johansson et al. [192] et Yang et al. [193], pour un $Bi < 0,2$, les gradients à l'intérieur des particules peuvent être négligés : la particule peut être considérée comme isotherme. Ainsi, seuls les transferts thermiques externes aux particules (dans le lit) sont considérés dans notre modèle.

Dans notre modèle, nous avons considéré une conductivité thermique effective (λ_e), qui permet de prendre en compte dans le même paramètre la conductivité thermique dans le milieu poreux et le rayonnement entre les phases solide, non négligeable aux niveaux de température que nous considérons.

5.2.2 Modèle réactionnel et cinétique de réaction

Dans notre modèle, nous avons considéré la réaction globale de craquage de toluène suivante :



Les cinétiques de craquage thermique, $r_{\text{toluène},th}$ ($mol.Nm^{-3}.s^{-1}$), et catalytique, $r_{\text{toluène},cat}$ ($mol.Nm^{-3}.s^{-1}$), du toluène s'écrivent respectivement par les équations 5.24 et 5.25 :

$$-r_{\text{toluène},th} = A_{th} \exp\left(\frac{-E_{th}}{RT}\right) C_{\text{toluène}} \quad (5.24)$$

$$-r_{\text{toluène},cat} = A_{cat} \exp\left(\frac{-E_{cat}}{RT}\right) C_{\text{toluène}} \quad (5.25)$$

$C_{\text{toluène}}$ ($mol.Nm^{-3}$), représente la concentration molaire du toluène dans la phase gazeuse. Les paramètres cinétiques ont été déterminés expérimentalement (Annexe 1 pour le craquage catalytique sur le biochar activé H₂O-X27: $A_{th} = 3,78 \times 10^8 s^{-1}$ et $E_{th} = 211 KJ.mol^{-1}$ pour le craquage thermique ; $A_{cat} = 1,02 \times 10^9 s^{-1}$ et $E_{cat} = 158 KJ.mol^{-1}$

La réaction de craquage du toluène, exothermique, a une chaleur de réaction très faible ($0,042 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$, selon Di-Blasi et al. [194]). Nous avons fait le choix de la négliger dans notre modèle.

5.2.3 Modèle numérique

La modélisation du réacteur de craquage « Aligator » s'appuie sur les équations de conservation de la masse, de la chaleur, et de la quantité de mouvement.

5.2.3.1 Hypothèses principales du modèle

Le domaine numérique est constitué de deux parties : une partie de réacteur avec seulement la phase gazeuse et une deuxième constituée du lit fixe de biochar, considérée comme un milieu poreux continu. En effet, pour cette deuxième partie, l'approche Euler/Euler a été choisie.

Les hypothèses ci-dessous ont été retenues :

- Modèle bidimensionnel 2D selon la longueur et le diamètre du réacteur avec une symétrie révolutionnaire (pas de variation selon l'angle de rotation θ) ;
- La loi de Darcy utilisée pour décrire l'écoulement de la phase gazeuse dans le milieu poreux ;
- Les particules sont homogènes en taille ;
- Les particules de la phase solide sont thermiquement minces, les gradients de température intra-particules sont négligeables ;
- L'équilibre thermique est considéré : la température du gaz est égale à celle du solide dans le milieu poreux ;
- La phase gazeuse est considérée comme étant un gaz parfait.

Le domaine d'étude modélisé est présenté sur la Figure 5.4.

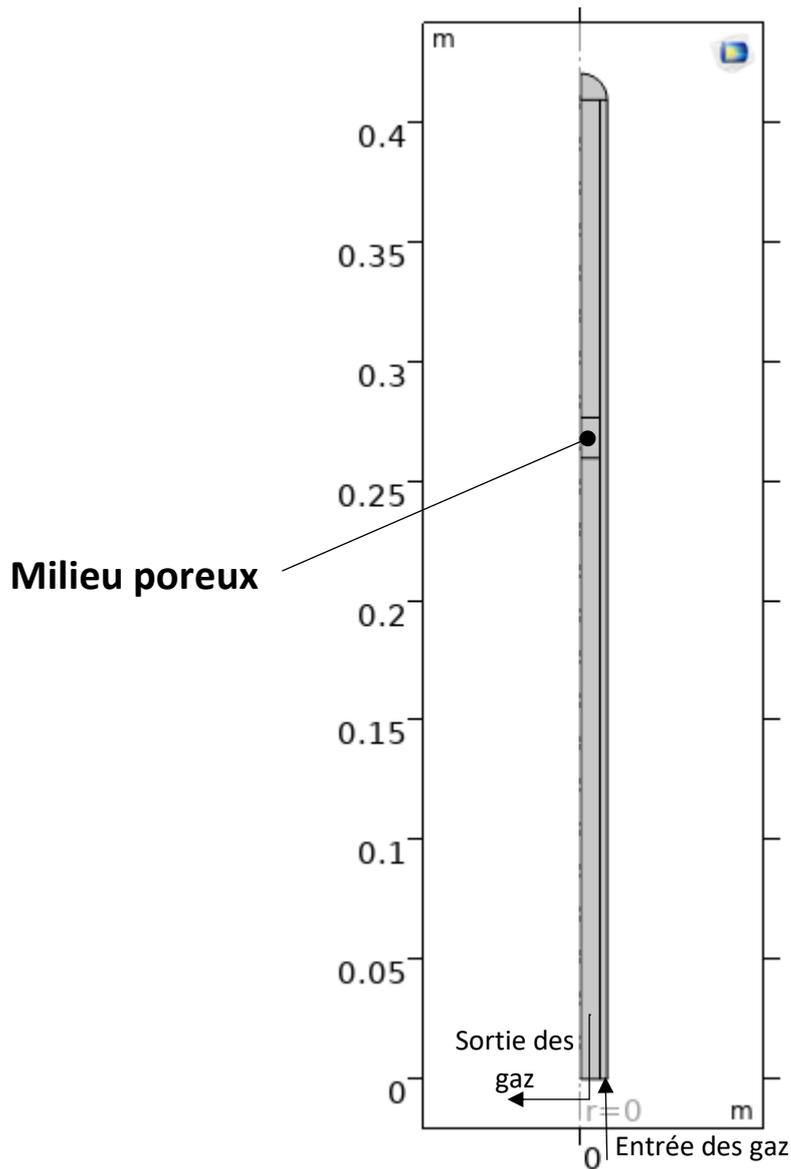


Figure 5.4 : Représentation schématique du domaine de calcul

5.2.3.2 Phase gazeuse

Bilan de matière sur la phase gazeuse globale

L'équation de continuité de la phase gazeuse s'écrit :

$$\nabla \cdot (\rho_g \vec{u}) = \vec{0} \quad (5.26)$$

a) Modélisation de l'écoulement des gaz

L'écoulement dans la phase gazeuse est décrit par l'équation de Navier Stokes :

$$\rho_g (\vec{u} \cdot \nabla) \vec{u} = -\nabla p + \mu_g \nabla^2 \vec{u} \quad (5.27)$$

Avec, ρ_g ($kg \cdot m^{-3}$), la masse volumique du gaz, \vec{u} ($m \cdot s^{-1}$), la vitesse du gaz et μ_g ($Pa \cdot s$), la viscosité dynamique du gaz.

b) Bilan de matière sur le toluène

Le bilan de matière du toluène s'écrit :

$$\vec{u} \cdot \nabla C_{\text{toluène}} = \nabla \cdot (D_{\text{toluène}/N_2} \nabla C_{\text{toluène}}) + r_{\text{toluène,th}} \quad (5.28)$$

Avec, $D_{\text{toluène}/N_2}$ ($m^2 \cdot s^{-1}$), le coefficient de diffusion du toluène dans l'azote et $r_{\text{toluène,th}}$ ($mol \cdot m^{-3} \cdot s^{-1}$), le terme source responsable de la consommation du toluène par la réaction de craquage thermique.

c) Bilan d'énergie

L'équation du bilan d'énergie pour la phase gazeuse peut être établie sous la forme ci-dessous :

$$\rho_g C_{p_g} \vec{u} \cdot \nabla T = \nabla \cdot (\lambda_g \nabla T) \quad (5.29)$$

Avec C_{p_g} ($J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$) est la chaleur spécifique du gaz.

5.2.3.3 Milieu poreux

Le milieu poreux comporte deux phases : une phase gazeuse et une phase solide. Une porosité du milieu poreux ε est définie par l'équation 5.30, elle représente l'ensemble des interstices entre les particules constituant le lit :

$$\varepsilon = \frac{V_g}{V_{mp}} \quad (5.30)$$

Avec V_g (m^3), et V_{mp} (m^3) sont respectivement les volumes de gaz et le volume du milieu poreux. Une porosité constante, $\varepsilon = 0,5$, est retenue dans le modèle.

L'ensemble des équations de conservation dans le milieu poreux sont décrites ci-dessous.

a) Modélisation de l'écoulement du gaz

De nombreux modèles de lit fixe utilisent la loi de Darcy pour modéliser l'écoulement des fluides à travers des milieux poreux [195]–[198]. Darcy a étudié les écoulements de fluides à travers un milieu poreux pour établir la loi qui porte son nom et qui se décrit par l'équation 5.31 :

$$\vec{u} = -\frac{\kappa}{\mu_g} \nabla p \quad (5.31)$$

A noter que \vec{u} est la vitesse moyenne de la phase gazeuse. Cette vitesse moyenne est la vitesse interstitielle ($\overline{u_{int}}$) multipliée par la porosité du milieu, décrit par l'équation :

$$\vec{u} = \varepsilon \overline{u_{int}} \quad (5.32)$$

κ (m^2) représente la perméabilité du milieu poreux. Elle est déterminée en appliquant la corrélation de Carman-Kozeny [199] pour un lit de particules sphériques :

$$\kappa = \frac{d_p^2 \varepsilon^3}{180 (1-\varepsilon)^2} \quad (5.33)$$

A noter que l'écoulement fluide ici est non-isotherme et la masse volumique ρ_g est une fonction de la température. De plus, la phase gazeuse est considérée comme un gaz parfait :

$$\rho_g = \frac{p.M_g}{R.T_g} \quad (5.34)$$

Le gaz est composé majoritairement d'azote (99,76% vol.), ses propriétés ($C_{p,g}$, λ_g , μ_g et M_g) sont assimilées aux propriétés de l'azote.

b) Bilan de matière

Bilan de matière sur la phase gazeuse

L'équation de conservation de la phase gazeuse s'écrit :

$$\nabla \cdot (\rho_g \vec{u}) = \vec{0} \quad (5.35)$$

Bilan de matière sur le toluène

Le bilan de matière du toluène dans le milieu poreux s'écrit :

$$\vec{u} \cdot \nabla C_{toluène} = \nabla \cdot (\varepsilon D_{toluène/N_2} \nabla C_{toluène}) + \varepsilon r_{toluène,th} + \varepsilon r_{toluène,catal} \quad (5.36)$$

La vitesse de réaction $r_{toluène,catal}$ ($mol.m^{-3}.s^{-1}$), étant le terme source responsable de la consommation du toluène par la réaction de craquage catalytique.

c) Bilan d'énergie

Le bilan d'énergie pour le milieu poreux s'écrit :

$$\rho_g C_{p,g} \vec{u} \cdot \nabla T = (\varepsilon \lambda_g + \lambda_e) \nabla T \quad (5.37)$$

Avec λ_e ($W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$) la conductivité thermique effective du solide.

Une valeur constante issue de la littérature [191], $\lambda_s = 1,4 W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ est retenue ici pour le charbon de bois de hêtre.

5.2.3.7 Conditions aux limites

- **A l'entrée du réacteur**, le gaz est introduit dans le domaine sous un débit massique constant, $\dot{m} = 4,22 \cdot 10^{-6} kg \cdot s^{-1}$, avec une concentration du toluène constante $C_0 = 0,107 mol \cdot Nm^{-3}$. Le débit massique et la concentration du toluène représentent les conditions expérimentales lors de nos essais. Le gradient de température est nul :

$$\nabla T = \vec{0} \quad (5.38)$$

- **A la paroi externe du réacteur**, le gradient de concentration du toluène est nul :

$$\nabla C = \vec{0} \quad (5.39)$$

Quant à la température à la paroi, elle se divise en trois parties (Voir Figure 5.5) de $z=0$ à $z=0,05$ m, une température de $250^\circ C$ est imposée pour modéliser le préchauffage en bas du réacteur. De $z=0,05$ m à $z=0,2$ m, une isolation thermique est imposée par :

$$\nabla T = \vec{0} \quad (5.40)$$

Pour z entre $0,2$ et $0,42$ m, une température de consigne est imposée (entre $700^\circ C$ et $900^\circ C$) :

$$T = T_{consigne} \quad (5.41)$$

La vitesse est nulle à la paroi :

$$\vec{u} = \vec{0} \quad (5.42)$$

- **A la paroi interne** (Figure 5.5),

Cette paroi est considérée imperméable, donc la vitesse est nulle (5.42). En plus le gradient de concentration du toluène est nul également.

- **A la symétrie axiale ($r=0$)**, les gradients de température et de concentration du toluène sont nuls.
- **A la sortie**, la pression relative et les gradients de concentration et de température sont nuls.

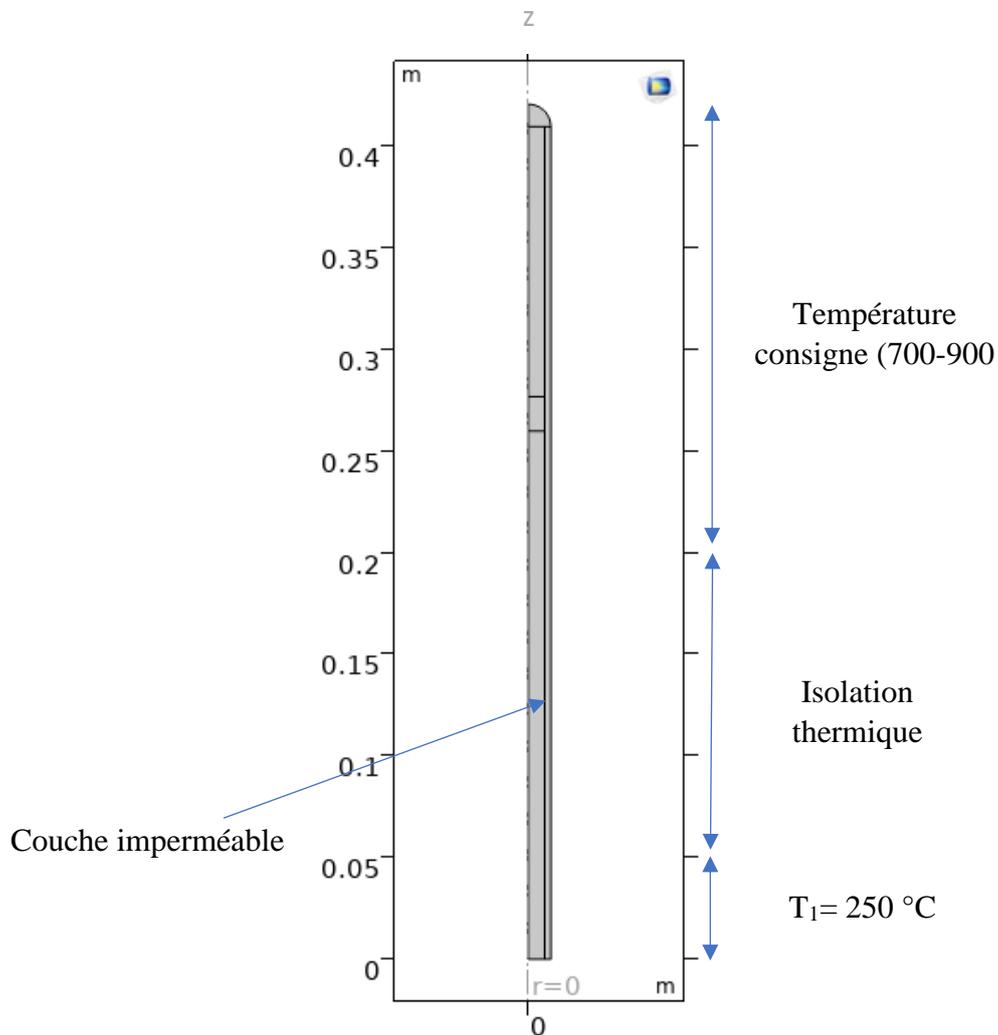


Figure 5.5 : Représentation des conditions aux limites en température

5.2.4 Résolution numérique

La résolution du système d'équations est réalisée à l'aide du logiciel COMSOL Multiphysics®. Ce logiciel de simulation numérique est basé sur la méthode des éléments finis et permet de simuler des phénomènes couplés dans le domaine de la thermique, de la mécanique des fluides, du génie chimique, de l'électrostatique, de l'électromagnétisme, de la mécanique du solide ou encore de l'acoustique [200].

Ce modèle est décrit par un ensemble d'équations différentielles non linéaires et couplées. En régime permanent (stationnaire), le solveur est proposé par défaut par COMSOL. Le domaine de calcul a été maillé à l'aide de l'outil automatique du logiciel, ce domaine comprend environ

38000 cellules. Le pas d'espace a été choisi pour garantir que les résultats ne dépendent pas de la discrétisation spatiale et la solution n'évolue plus pour des maillages plus denses.

5.2.5 Résultats

Nous présentons dans cette partie les résultats de simulation du craquage thermique et catalytique du toluène en régime permanent à différentes températures 700-900 °C. La Figure 5.6 représente le profil de température tout au long de l'axe de symétrie pour une température de consigne de 850°C. On remarque que la température est homogène entre 0,2 et 0,4 m de hauteur du réacteur. La température diminue ensuite progressivement de 850°C à 0,2 m jusqu'à 250°C à 0 m.

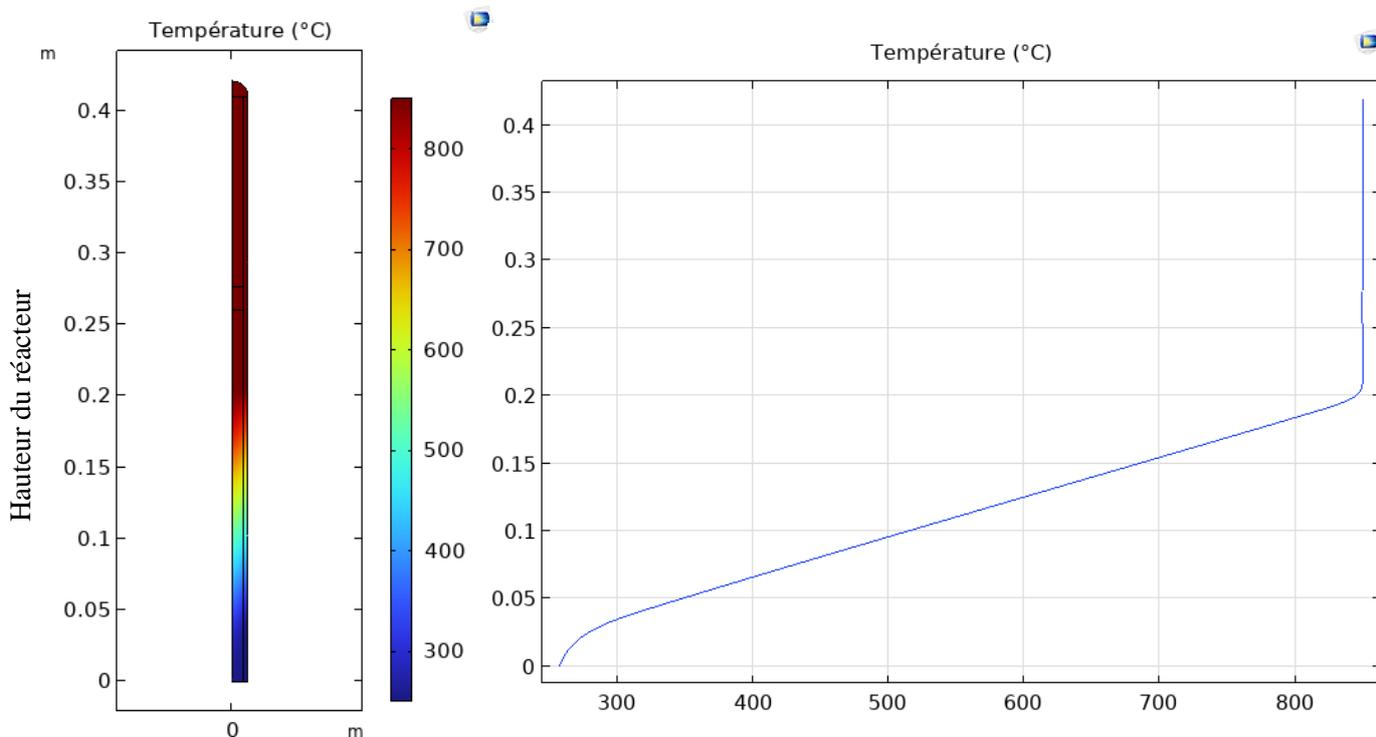


Figure 5.6 : Simulation numérique du profil de température dans le réacteur de craquage de toluène avec le logiciel COMSOL Multiphysics®

Sur la Figure 5.7, nous présentons l'évolution de la vitesse du gaz au sein du réacteur à la température de 850 °C. La vitesse moyenne du gaz dans la double enveloppe augmente avec la température, elle passe de 0,0371 m.s⁻¹ à l'entrée du réacteur à 0,0708 m.s⁻¹. En plus, nous observons bien une vitesse constante et homogène dans le milieu poreux.

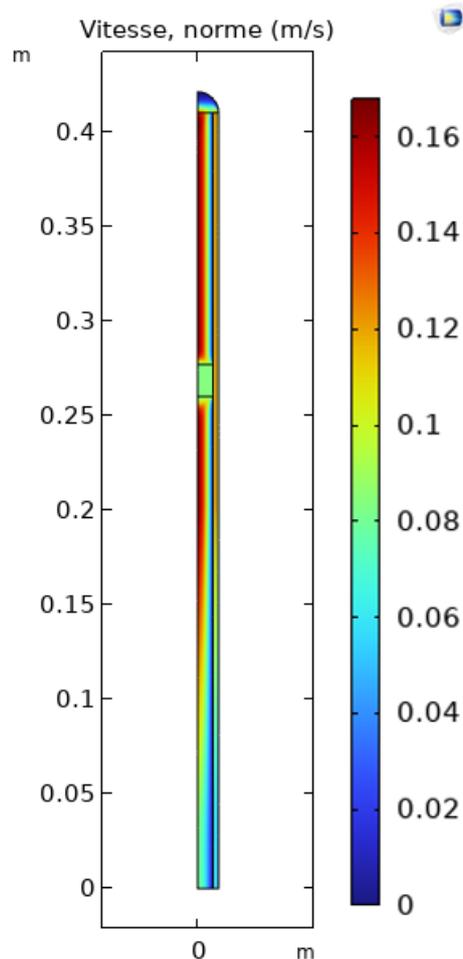


Figure 5.7 : Simulation numérique du profil de vitesse dans le réacteur de craquage du toluène avec le logiciel COMSOL Multiphysics®

Sur la Figure 5.8, nous observons l'évolution de la concentration molaire du toluène tout au long du réacteur. Avec une valeur de $0,0367 \text{ mol.m}^{-3}$ à l'entrée basse du réacteur, le toluène subit une faible conversion, dans la double enveloppe et la zone homogène au-dessus du milieu poreux, d'environ 24%. Cette première conversion est liée au craquage thermique à 850°C . Mais la majeure partie du toluène est converti au passage de milieu poreux, avec une concentration à la sortie du milieu poreux de moins de $7,3 \times 10^{-4} \text{ mol.m}^{-3}$. Donc, plus que 98% de toluène est convertie à 850°C . On observe également que la majorité du toluène est converti sur les premiers 7 mm du lit fixe.

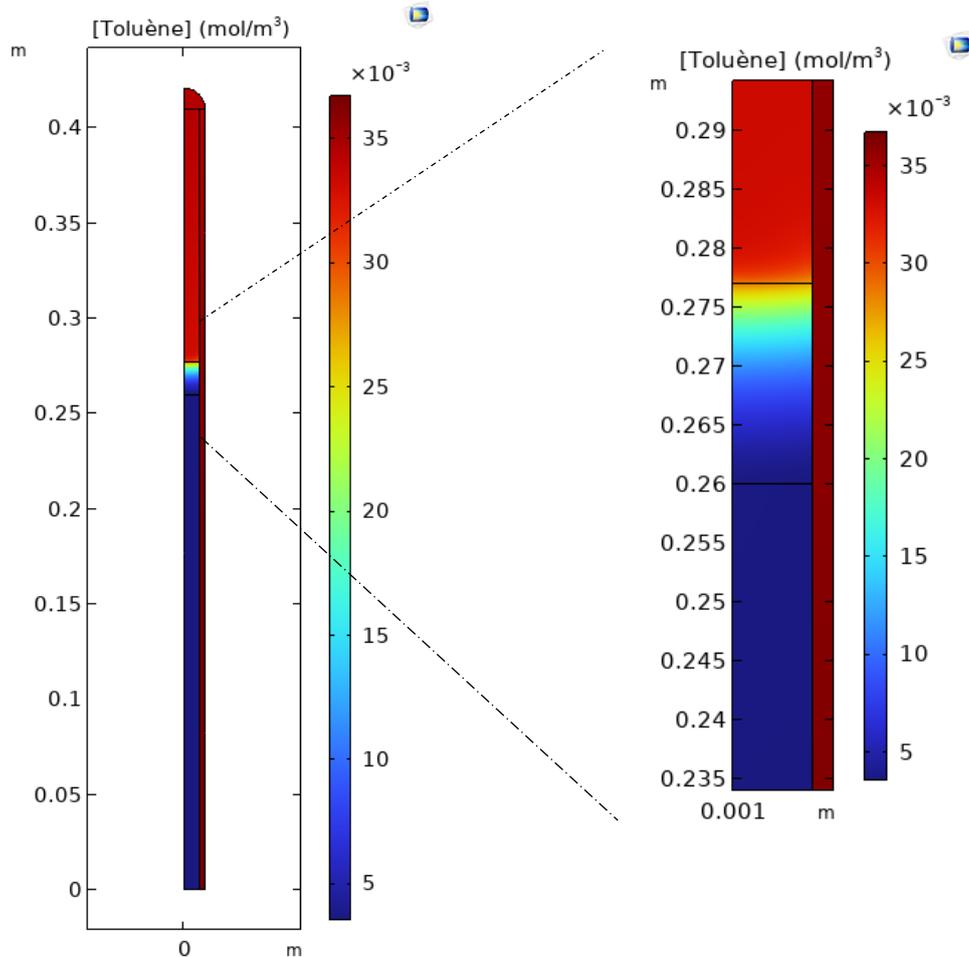


Figure 5.8 : Simulation numérique du profil de concentration molaire du toluène dans le réacteur de craquage avec le logiciel COMSOL Multiphysics®

Nous avons réalisé des simulations en faisant varier la température de consigne entre 700°C et 900°C. La Figure 5.9 représente le taux de conversion du toluène obtenu par le modèle et les essais expérimentaux à différentes températures. Nous observons que le modèle reproduit bien les taux de conversion du toluène trouvés expérimentalement pour le craquage thermique sur des billes de quartz et pour le craquage catalytique en présence du biochar activé H₂O-X27.

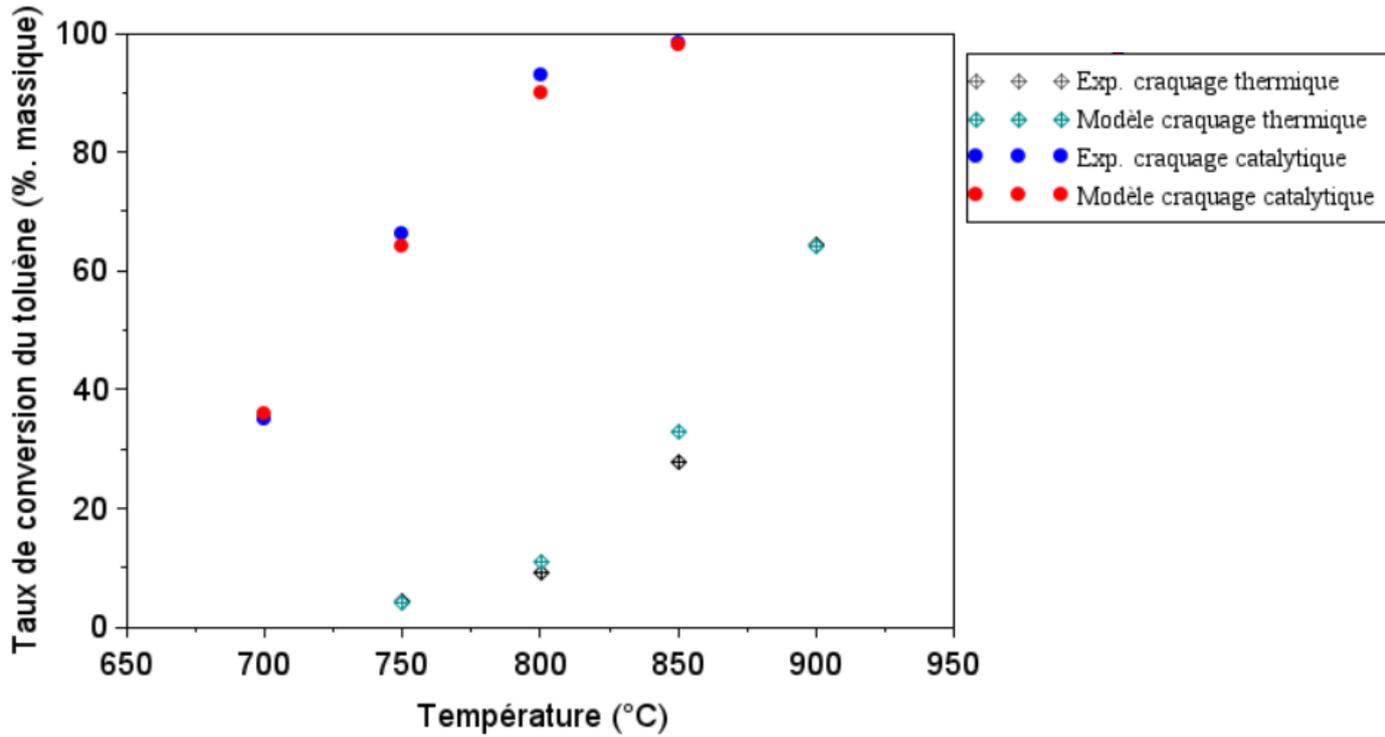


Figure 5.9 : Evolution du taux de conversion du toluène en fonction de la température lors du craquage homogène et hétérogène

5.2.6 Désactivation du biochar

Dans une seconde partie, nous avons intégré au modèle cinétique une fonction qui décrit la désactivation du milieu poreux en fonction du temps. Nous considérons que les phénomènes de craquage et de désactivation des biochars n'ont pas d'influence sur la température et l'écoulements de la phase gazeuse. Donc, nous avons gardé les mêmes champs de vitesse, de pression et de température qu'en régime permanent, et l'équation de conservation du toluène est écrite en régime transitoire cette fois-ci (39).

L'équation de conservation du toluène dans le milieu poreux s'écrit :

$$\varepsilon \frac{\partial C_{\text{toluène}}}{\partial t} + \vec{u} \cdot \nabla C_{\text{toluène}} = \nabla \cdot (\varepsilon D_{\text{toluène}/N_2} \nabla C_{\text{toluène}}) + r_{\text{toluène,th}} + r_{\text{toluène,cat}} \quad (5.43)$$

La désactivation du biochar a été modélisée en introduisant un facteur d'activité, noté « a », qui varie en fonction du temps $a = 1$ pour un biochar représentant une activité catalytique complète, $a < 1$ pour un biochar partiellement désactivé, et $a=0$ pour un biochar complètement désactivé. Ainsi, $r_{\text{toluène,cat}}$ peut s'écrire :

$$-r_{\text{toluène,cat}} = -\frac{dC_{\text{toluène}}}{dt} = k_{\text{app}} C_{\text{toluène}} a \quad (5.44)$$

Le facteur d'activité, a , est définie par l'équation 5.45 :

$$a = \frac{r_{\text{toluène,cat,t}}}{r_{\text{toluène,cat,0}}} \quad (5.45)$$

Avec, $r_{\text{toluène,cat,t}}$ et $r_{\text{toluène,cat,0}}$, sont respectivement les vitesses de réaction du craquage catalytique à l'instant t et initial. Il est compliqué de suivre expérimentalement la vitesse de la réaction à l'instant t , donc le facteur d'activité peut être représenté par une expression comme proposé par Fuentes et al. [5] :

$$a = \frac{1}{1+k_d t^p} \quad (5.46)$$

Avec, p est défini par :

$$p = p_1 + p_2 \left(\frac{T}{1023} \right) \quad (5.47)$$

T (K) est la température du lit du biochar. p_1 , p_2 et $k_d (s^{-p})$ sont les paramètres du modèle de conversion du toluène sur un charbon de bois proposé. Nous avons pris ceux proposés par Fuentes et al. [5] : $p_1 = 2,13$, $p_2 = -1,32$ et $k_d = 3,6 \times 10^{-3} s^{-p}$.

La concentration initiale du toluène est nulle :

$$C_{\text{toluène}} = 0 \quad (5.48)$$

Nous avons comparé les taux de conversion du toluène modélisés et expérimentaux à une température de 850°C et un temps de contact de 0,13 s. Pour cela, nous avons calculé le taux de conversion du toluène cumulé avec le modèle à différents instants (20, 30, 60 et 106 min) et comparé à celui mesuré expérimentalement (Voir Chapitre 4, paragraphe 4.3.1, Figure 4.11).

La

Figure 5.10 montre l'évolution en fonction du temps du taux de conversion moyen du toluène expérimental et celui calculé par le modèle. L'ensemble des données montre un bon accord entre les résultats expérimentaux et modélisé, avec un écart inférieur à 5%.

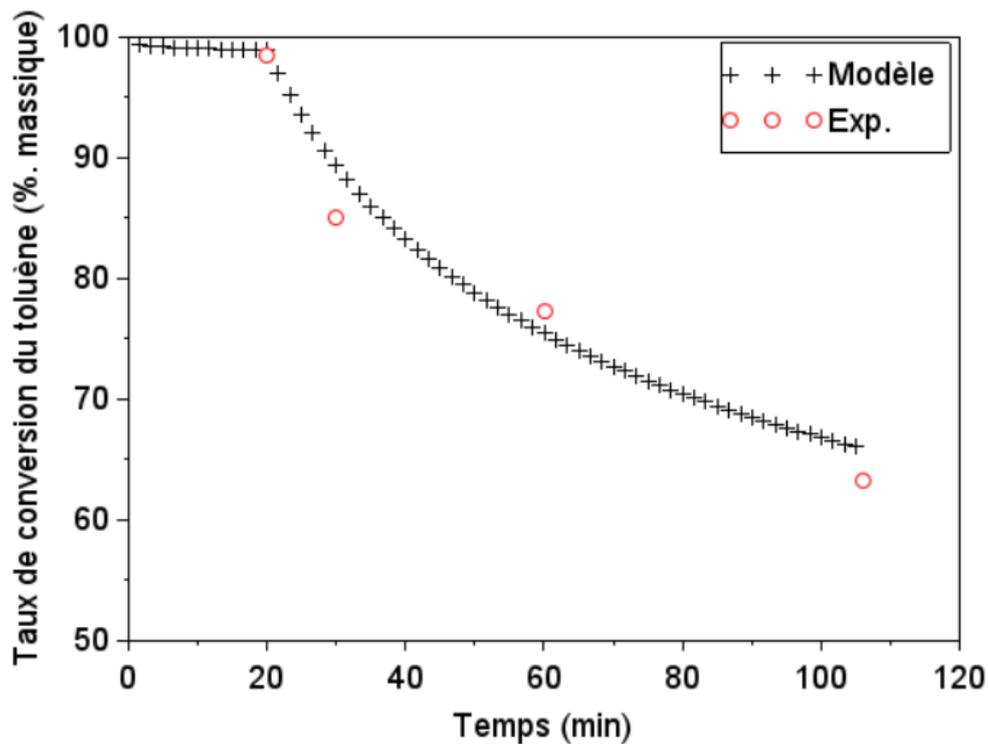


Figure 5.10 : Evolution des taux de conversion moyen du toluène expérimental et numérique en fonction du temps

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons montré que le modèle RPM était adapté pour reproduire les cinétiques apparentes d'activation de nos biochars sous CO_2 et H_2O . Ce modèle permet notamment la prise en compte de l'évolution de la structure des biochars, et notamment l'évolution de la surface disponible au cours de l'activation. Dans la deuxième partie, nous avons présenté le modèle numérique 2D stationnaire proposé pour la description du réacteur de craquage catalytique du toluène. Les résultats du modèle, en termes de conversion de toluène sont en accord avec les résultats expérimentaux. L'exploitation de ce modèle nous a permis de suivre l'évolution de la concentration du toluène tout au long du réacteur de craquage et au sein du lit de biochar. Le modèle a également été utilisé en régime transitoire pour reproduire la désactivation du biochar, notamment grâce à l'introduction d'un facteur d'activité fonction de l'avancement de conversion du toluène. Les résultats du modèle sont tout à fait en accord avec les résultats expérimentaux.

Conclusion générale et perspectives

Ces travaux de thèse, réalisés en collaboration entre le laboratoire TIMR de l'UTC et l'unité de recherche BioWooEB du CIRAD Montpellier, ont porté sur la conversion d'un goudron modèle, le toluène, à travers un lit de biochars activés. Dans ce milieu poreux réactif, de nombreux phénomènes et réactions chimiques interviennent entre le toluène et les biochars. L'objectif de ces travaux ont porté sur la compréhension de l'influence des propriétés texturales du biochar (surface spécifique et distribution de la taille des pores) sur la conversion du toluène. Mais d'abord, une étape de production des biochars avec des propriétés maîtrisées était nécessaire. Le bois de hêtre a été choisi comme matière première pour produire un biochar brut après une première étape de pyrolyse à 900°C. A partir de ce biochar brut, deux modes d'activation ont été réalisés afin d'étudier l'effet des conditions opératoire pendant l'activation sur les propriétés physico-chimiques du biochar : sous CO₂ à 900°C et à la vapeur d'eau à 800°C. Ces conditions d'activation permettent le développement d'une surface spécifique essentiellement microporeuse sous CO₂ et micro- et méso-poreuse sous H₂O.

La surface spécifique est directement liée au taux de conversion du biochar lors de la phase d'activation. Mais, un taux d'activation optimal d'environ 30% a été trouvé qui représente un compromis entre le développement de la surface spécifique et la consommation du biochar lors de son activation physique. Puis, l'étude de craquage catalytique du toluène sur un lit de biochar a été entretenue. Mais, dans un premier temps, la conversion homogène du toluène a été évaluée entre 750°C et 900°C. Cela nous a permis de déterminer l'efficacité du craquage thermique en absence d'un catalyseur. Un taux de conversion de 64% massique a été atteint à 900°C avec un temps de séjour des gaz de 6 s. Dans un second temps, des essais de craquage du toluène en présence des différents biochars ont été réalisés. La durée de 20 min a été choisie pour ces essais afin de comparer le pouvoir catalytique, avant désactivation, des différents biochars. Les résultats ont montré que les biochars activés sous CO₂ et H₂O présentent une activité catalytique importante, contrairement au biochar brut qui a présenté un taux de conversion du toluène proche de celui obtenu lors du craquage homogène. Par ailleurs, nous avons montré que le craquage du toluène augmente avec la surface spécifique du biochar. Les taux de conversion du toluène atteignent plus de 82% à 750°C et proche de 100% à 850°C pour certains biochars activés. Les produits essentiels de craquage sont les suies, le benzène, l'hydrogène, le monoxyde de carbone, le dioxyde de carbone, et le méthane. Pour des essais de craquage plus long (> 20 min), les observations fines des biochars ont confirmé le dépôt de coke à la surface

de ceux-ci provoquant leur désactivation. A des durées de manipulations longues (plus de 100 min), nous avons observés qu'un biochar activé a perdu quasiment son effet catalytique à cause de sa désactivation complète par le dépôt de coke. De plus, la distribution de taille des pores joue un rôle majeur sur la vitesse de désactivation des biochars. En effet, les biochars activés sous CO₂, majoritairement microporeux, sont plus rapidement désactivés par le dépôt de coke que les biochars activés sous la vapeur d'eau, partiellement mésoporeux.

Dans un dernier lieu, nous avons montré que le modèle RPM était adapté pour reproduire les cinétiques apparentes d'activation de nos biochars sous CO₂ et H₂O. Ce modèle permet notamment la prise en compte de l'évolution de la structure des biochars, et notamment l'évolution de la surface disponible au cours de l'activation. Et un modèle numérique 2D stationnaire a été proposé pour modéliser le réacteur de craquage catalytique du toluène. Les résultats du modèle, en termes de conversion de toluène sont en accord avec les résultats expérimentaux. L'exploitation de ce modèle nous a permis de suivre l'évolution de la concentration du toluène tout au long du réacteur de craquage et au sein du lit de biochar. Le modèle a également été utilisé en régime transitoire pour reproduire la désactivation du biochar, notamment grâce à l'introduction d'un facteur d'activité fonction de l'avancement de conversion du toluène. Les résultats du modèle sont en accord avec les résultats expérimentaux.

Cette thèse a apporté de nombreuses informations sur l'influence des conditions opératoires sur la production d'un biochar activé dont les propriétés améliorent son activité catalytique vis-à-vis du craquage du toluène. Pour la suite de cette étude, il nous paraît essentiel de porter une attention particulière sur l'influence des minéraux dispersés sur la surface du biochar sur le craquage des goudrons. Cela pourrait se faire à travers une étape de déminéralisation des biochars par lavage aux acides, ou bien de choisir des matières premières, avant l'étape de pyrolyse, qui ne contiennent pas des minéraux, tels que les résines.

Par ailleurs, des essais de craquage du toluène sur un lit de biochar à une échelle plus importante sera intéressante pour étudier les phénomènes limitants dans les procédés industriels.

Si on constate une excellente compréhension des rôles des propriétés texturales (surface spécifique et distribution de la taille des pores) sur le craquage du toluène, nous ne pouvons pas généraliser cela sur les goudrons réels issus de la pyro-gazéification de la biomasse. Une campagne d'essais de craquage sur des goudrons réels avec les mêmes biochars activés est envisagée, afin de valider le rôle de la surface spécifique et la distribution de la taille des pores sur des goudrons réels qui ont une composition et une réactivité beaucoup plus complexes que les goudrons modèles.

Enfin, le modèle numérique peut être amélioré en intégrant un schéma réactionnel représentant les différentes réactions lors du craquage et qui permet de déterminer la composition des gaz à la sortie du réacteur.

Annexe 1

Détermination des cinétiques apparentes du craquage thermique et catalytique du toluène

L'objectif de cette partie est de calculer les cinétiques apparentes du craquage thermique et catalytique du toluène. Ces dernières ont été déterminées pour un temps de séjour d'environ 6 s, un temps de contact d'environ 0,13 s, une concentration initiale de toluène d'environ 2400 ppm vol., et en faisant varier la température de réaction entre 700°C et 900°C.

Le taux de conversion du toluène a été déterminé en appliquant l'expression A.1 :

$$X_t = \frac{C_{t,entrée} - C_{t,sortie}}{C_{t,entrée}} \quad (\text{A.1})$$

Avec $C_{t,entrée}$ et $C_{t,sortie}$ (mol.Nm^{-3}), les concentrations du toluène respectivement à l'entrée à la sortie du réacteur.

Pour les essais de craquage thermique, le temps de séjour, τ (s) est défini par l'expression A.2 :

$$\tau = \frac{V_{R,isotherme}}{Q_{entrée}(T,P_{tot})} \quad (\text{A.2})$$

Avec, $V_{R,isotherme}$ (m^3), le volume de réacteur dans la zone isotherme à la température fixée. Il est exprimé par :

$$V_{R,isotherme} = V_{interstitiel} + V_{interne} = \pi \times \left[\left(\frac{d_2 - d_1}{2} \right)^2 + \left(\frac{d_1}{2} \right)^2 \right] \times h \quad (\text{A.3})$$

Avec, $V_{interstitiel}$ (m^3), le volume interstitiel entre le tube intérieur et le tube externe dans la zone isotherme,

$V_{interne}$ (m^3), le volume du tube interne dans la zone isotherme,

d_1, d_2 (m), les diamètres respectivement des tube interne et externe du réacteur,

h (m), la hauteur de la zone isotherme dans le réacteur (Voir Figure A1.1).

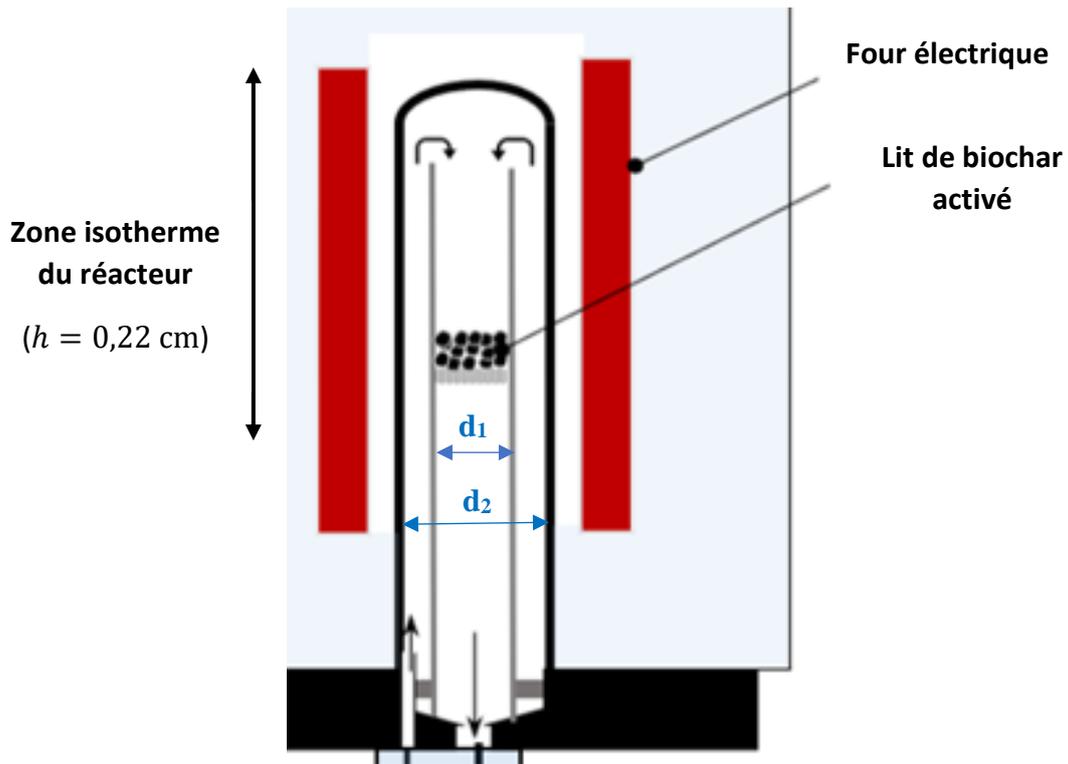


Figure A1.1 : schéma de la zone isotherme dans le réacteur de craquage

Dans la formule (A2), $Q_{entrée}(T, P_{tot})$ ($m^3.s^{-1}$) est le débit volumique du gaz à l'entrée du réacteur à la température de réaction et à pression totale.

Dans le cas du craquage catalytique, le temps de séjour est le temps de contact du gaz avec le lit de catalyseur, τ_{cat} (s). Il est défini par l'expression A.4 :

$$\tau_{cat} = \frac{\varepsilon \times V_{lit \text{ du biochar activé}}}{Q_{entrée}(T, P_{tot})} \quad (A.4)$$

Avec $V_{lit \text{ du biochar activé}}$ (m^3) est le volume du réacteur occupé par le lit du biochar.

Un modèle cinétique du premier ordre a été considéré pour conversion homogène et hétérogène de toluène. Il est décrit par l'équation A.5.

$$-r_{toluène} = -\frac{dC_{toluène}}{dt} = k_{app}C_{toluène} \quad (A.5)$$

L'intégration de cette expression sur la durée d'un essai permet d'exprimer la constante k_{app} en fonction de l'avancement à un temps donné ; par exemple ;

$$k_{app} = \frac{-\ln(1-X_t)}{\tau} \quad (A.6)$$

Les constantes cinétiques apparentes k_{app} de la conversion thermique et catalytique de toluène (s^{-1}) ont été estimées par la loi d'Arrhenius exprimée par l'équation A.7 :

$$k_{app} = A e^{-E_{app}/(RT)} \quad (A.7)$$

Avec A (s^{-1}), le facteur pré-exponentiel, E_{app} ($J \cdot mol^{-1}$) l'énergie d'activation apparente, et R ($J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$), la constante des gaz parfaits, et T (K) est la température de réaction.

Afin de déterminer les facteurs pré-exponentiels et les énergies d'activation du craquage thermique et catalytique du toluène, nous avons tracé $\ln\left(\frac{-\ln(1-X_t)}{\tau}\right) = f\left(\frac{1}{T}\right)$ comme le montre la Figure A1.2. Les courbes sont des droites affines exprimées par l'équation A.8 :

$$\ln\left(\frac{-\ln(1-X_t)}{\tau}\right) = -\frac{E_{app}}{R} \times \frac{1}{T} + \ln(A) \quad (A.8)$$

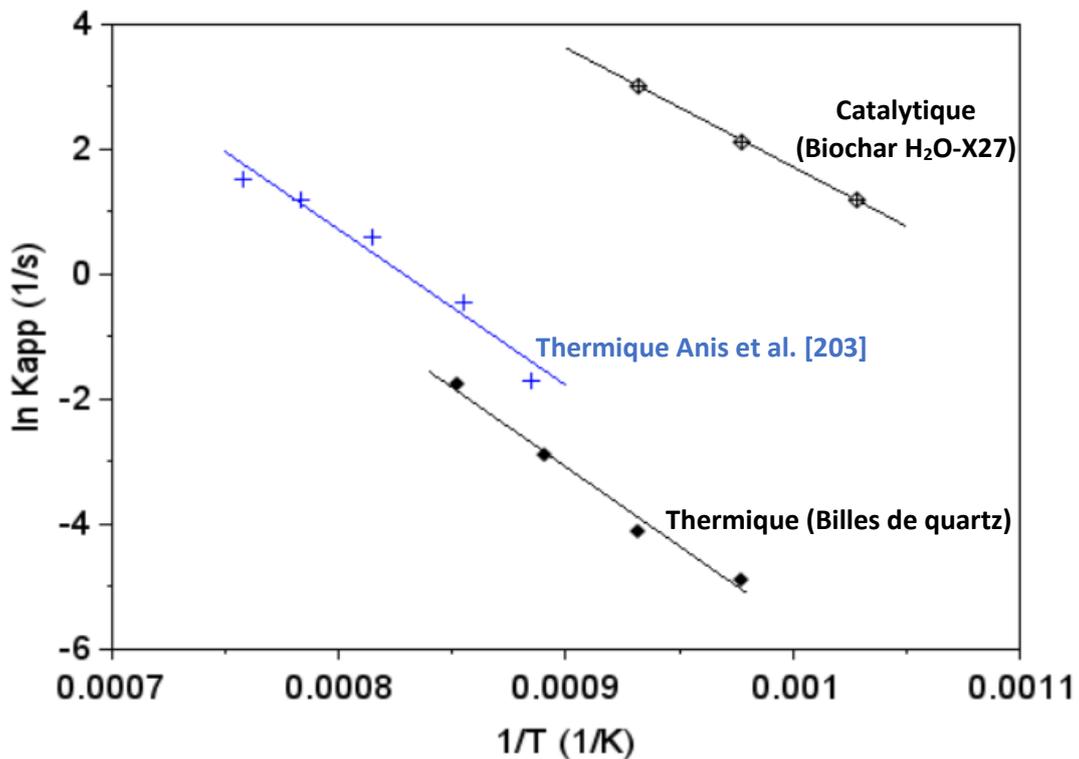


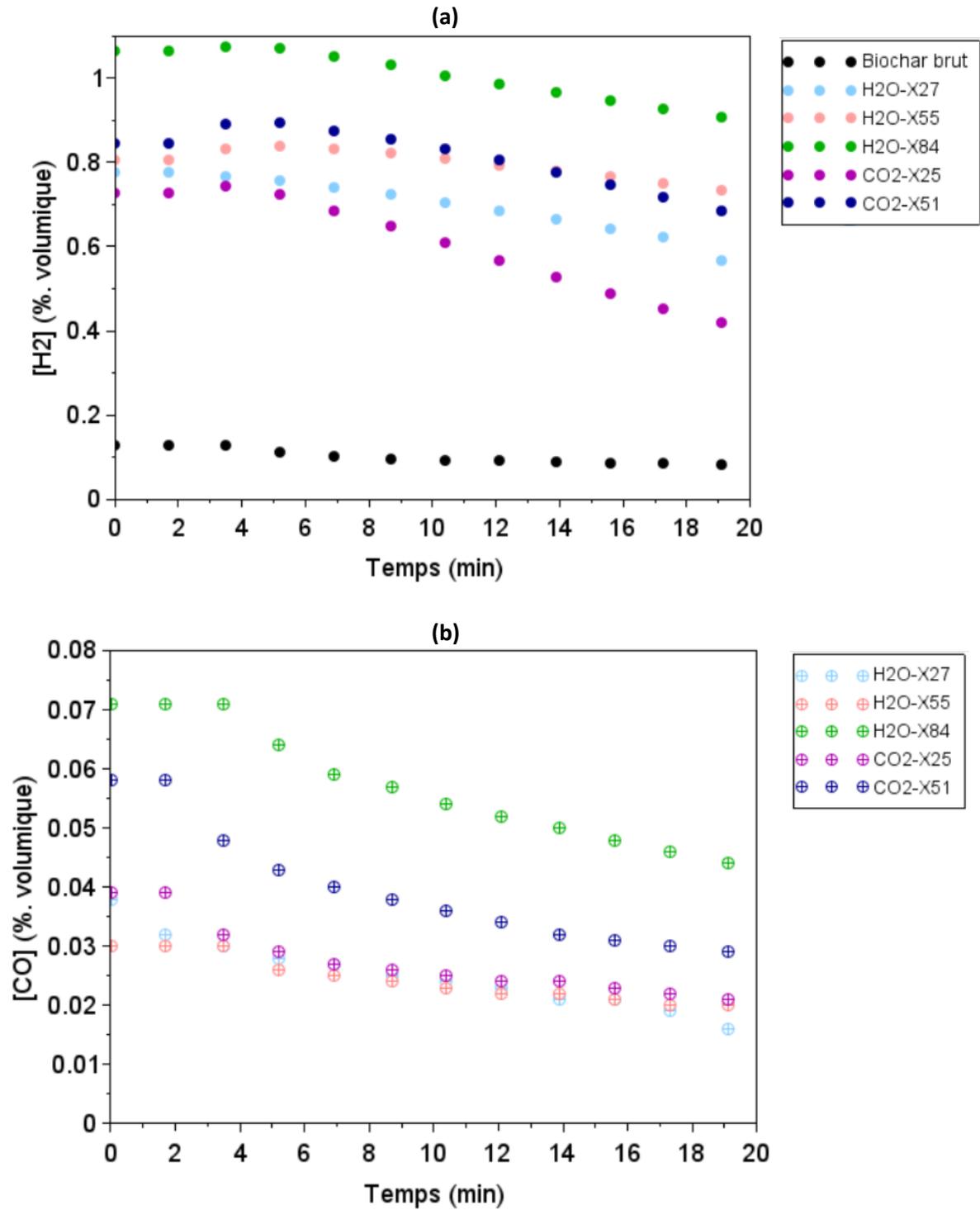
Figure A1.2 : Effet de la température sur la constante de vitesse apparente lors du craquage thermique et catalytique du toluène

L'énergie d'activation apparente (E_{app}) et le facteur pré-exponentiel (A) du craquage thermique (billes de quartz) et catalytique (biochar H₂O-X27) du toluène issu de notre étude et celle de Anis et al. [201] sont présentés dans le Tableau A1.1.

Tableau A1.1 : Paramètres cinétiques du craquage thermique et catalytique du toluène

	Energie d'activation E_{app} (KJ. mol ⁻¹)	Facteur pré-exponentiel A (s ⁻¹)	Références
Craquage thermique	211	$3,79 \times 10^8$	Ce travail
	204	$7,82 \times 10^8$	Anis et al. [201]
Craquage catalytique	158	$1,02 \times 10^9$	Ce travail

Annexe 2



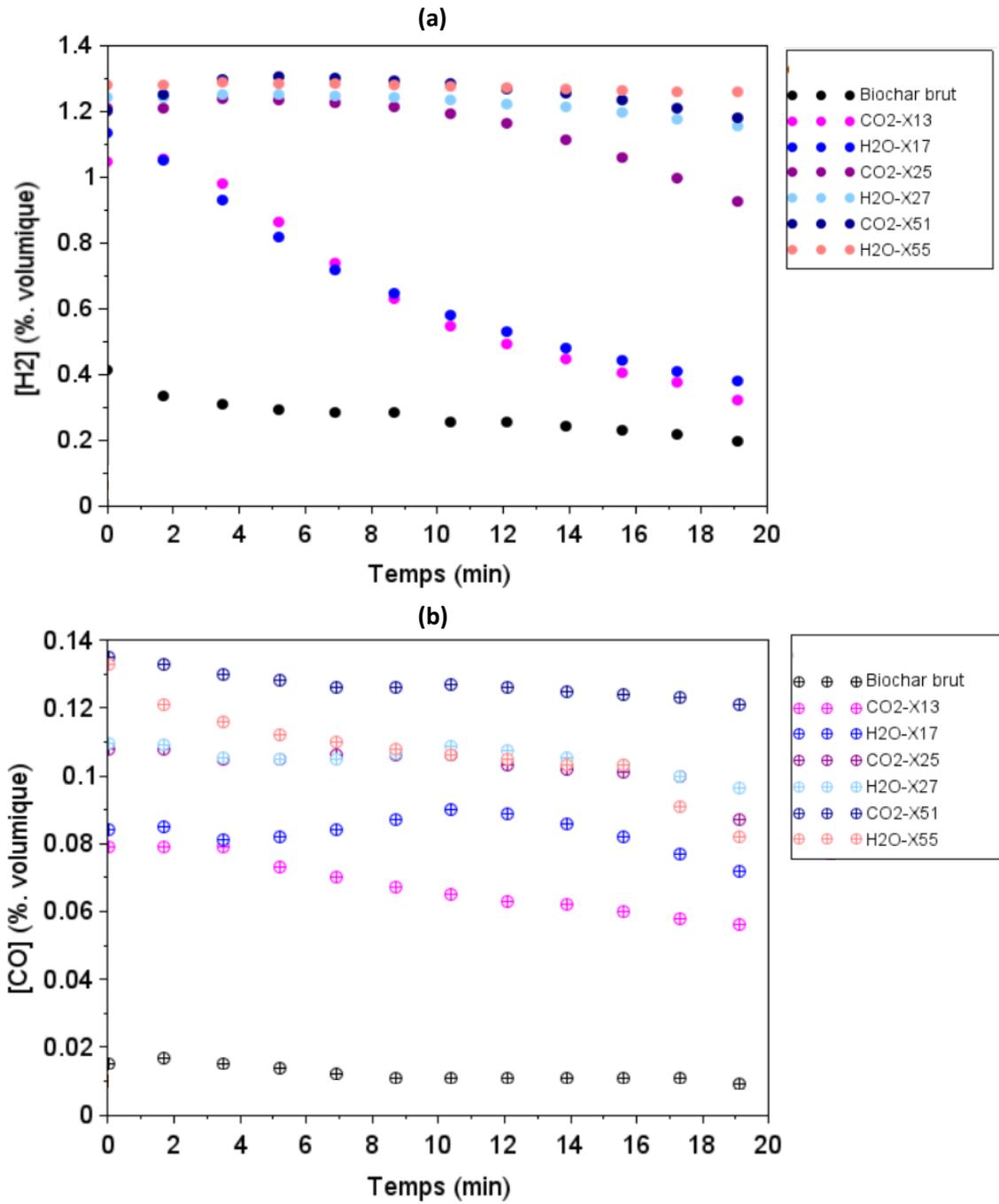


Figure A2.2 : Evolution de la concentration volumique d'H₂ (a) et de CO (b) au cours de craquage de toluène à 850 °C sur les différents lits de biochar

Références

- [1] N. Hervé, « Synthèse du sixième rapport de synthèse du GIEC », 2023.
- [2] M. de la T. écologique et solidaire, « Projet révisé de Programmation pluriannuelle de l'énergie (PPE) ». <http://www.vie-publique.fr/consultations/272807-projet-reviser-programmation-pluriannuelle-de-lenergie-ppe-2019-2028>
- [3] notre-environnement, « L'énergie », notre-environnement. <http://www.notre-environnement.gouv.fr/themes/economie/article/l-energie>
- [4] R. Coll, J. Salvadó, X. Farriol, et D. Montané, « Steam reforming model compounds of biomass gasification tars: Conversion at different operating conditions and tendency towards coke formation », *Fuel Process. Technol.*, vol. 74, p. 19-31, nov. 2001, doi: 10.1016/S0378-3820(01)00214-4.
- [5] D. Fuentes-Cano, A. Gómez-Barea, S. Nilsson, et P. Ollero, « Decomposition kinetics of model tar compounds over chars with different internal structure to model hot tar removal in biomass gasification », *Chem. Eng. J.*, 2013, <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2013.03.130>
- [6] F. Wang, D. Ouyang, Z. Zhou, S. J. Page, D. Liu, et X. Zhao, « Lignocellulosic biomass as sustainable feedstock and materials for power generation and energy storage », *J. Energy Chem.*, vol. 57, p. 247-280, juin 2021, doi: 10.1016/j.jechem.2020.08.060.
- [7] « (PDF) Oxidative pyrolysis of biomass pellets in a fixed bed ». https://www.researchgate.net/publication/329773254_Oxidative_pyrolysis_of_biomass_pellets_in_a_fixed_bed
- [8] P. McKendry, « Energy production from biomass (part 2): conversion technologies », *Bioresour. Technol.*, vol. 83, n° 1, p. 47-54, mai 2002, doi: 10.1016/S0960-8524(01)00119-5.
- [9] F. Ricoul, « Association d'un procédé de gazéification avec une pile à combustion haute température (SOFC) pour la production d'électricité à partir de biomasse », These de doctorat, Nantes, 2016. <https://www.theses.fr/2016NANT4023>
- [10] T. Damartzis et A. Zabaniotou, « Thermochemical conversion of biomass to second generation biofuels through integrated process design—A review », *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 15, n° 1, p. 366-378, janv. 2011, doi: 10.1016/j.rser.2010.08.003.
- [11] S. E. Senga kiese, « Valorisation énergétique des déchets de bois traités par voies thermo-chimiques (pyrolyse et hydroliquéfaction) : Application aux bois traités aux sels de CCB (cuivre-chrome-bore) », These de doctorat, Nantes, Ecole des Mines, 2013. <https://www.theses.fr/2013EMNA0069>
- [12] L. Zhang, C. (Charles) Xu, et P. Champagne, « Overview of recent advances in thermo-chemical conversion of biomass », *Energy Convers. Manag.*, vol. 51, n° 5, p. 969-982, mai 2010, doi: 10.1016/j.enconman.2009.11.038.
- [13] C. Li et K. Suzuki, « Tar property, analysis, reforming mechanism and model for biomass gasification—An overview », *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 13, n° 3, p. 594-604, avr. 2009, doi: 10.1016/j.rser.2008.01.009.
- [14] S. Al Arni, « Comparison of slow and fast pyrolysis for converting biomass into fuel », *Renew. Energy*, vol. 124, p. 197-201, août 2018, doi: 10.1016/j.renene.2017.04.060.
- [15] G. Maschio, A. Lucchesi, et G. Stoppato, « Production of syngas from biomass », *Bioresour. Technol.*, vol. 48, n° 2, p. 119-126, janv. 1994, doi: 10.1016/0960-8524(94)90198-8.
- [16] A. V. Bridgwater, « Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading », *Biomass Bioenergy*, vol. 38, p. 68-94, mars 2012, doi: 10.1016/j.biombioe.2011.01.048.
- [17] A. Tomczyk, Z. Sokołowska, et P. Boguta, « Biochar physicochemical properties: pyrolysis temperature and feedstock kind effects », *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.*, vol. 19, n° 1, p. 191-215, mars 2020, doi: 10.1007/s11157-020-09523-3.
- [18] X. Nitsch, « CRAQUAGE ET REFORMAGE DES GOUDRONS DE GAZÉIFICATION DE BIOMASSE EN PHASES HOMOGÈNE ET HÉTÉROGÈNE ».
- [19] V. Huchon, « Épuration d'un gaz de synthèse à travers un lit fixe de charbon », These de doctorat, Montpellier, 2021. <https://www.theses.fr/2021MONTG075>

- [20] L. Van de steene, J. P. Tagutchou, F. J. Escudero Sanz, et S. Salvador, « Gasification of woodchip particles: Experimental and numerical study of char–H₂O, char–CO₂, and char–O₂ reactions », *Chem. Eng. Sci.*, vol. 66, n° 20, p. 4499-4509, oct. 2011, doi: 10.1016/j.ces.2011.05.045.
- [21] J. P. Tagutchou, L. Van de steene, F. J. Escudero Sanz, et S. Salvador, « Gasification of Wood Char in Single and Mixed Atmospheres of H₂O and CO₂ », *Energy Sources Part Recovery Util. Environ. Eff.*, vol. 35, n° 13, p. 1266-1276, juill. 2013, doi: 10.1080/15567036.2010.542438.
- [22] G. D. F. Adamon, « Modélisation de la cinétique de gazéification étagée de la biomasse tropicale : cas des balles de riz et des rafles de maïs », These de doctorat, Compiègne, 2017. <https://www.theses.fr/2017COMP2354>
- [23] C. Guizani, F. J. Escudero Sanz, et S. Salvador, « The gasification reactivity of high-heating-rate chars in single and mixed atmospheres of H₂O and CO₂ », *Fuel*, vol. 108, p. 812-823, juin 2013, doi: 10.1016/j.fuel.2013.02.027.
- [24] F. Mermoud, S. Salvador, L. Vandesteene, et F. Golfier, « Influence of the pyrolysis heating rate on the steam gasification rate of large wood char particles », *Fuel*, vol. 85, n° 10-11, p. 1473-1482, juill. 2006, doi: 10.1016/j.fuel.2005.12.004.
- [25] J.-P. Tagutchou, « Gazéification du charbon de plaquettes forestières : particule isolée et lit fixe continu », These de doctorat, Perpignan, 2008. <https://www.theses.fr/2008PERP0876>
- [26] M. Hervy, « Valorisation de chars issus de pyrogazéification de biomasse pour la purification de syngas : lien entre propriétés physico-chimiques, procédé de fonctionnalisation et efficacité du traitement », phdthesis, Ecole des Mines d'Albi-Carmaux, 2016. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01503244>
- [27] S. Baumlin, « Craquage thermique des vapeurs de pyrolyse-gazéification de la biomasse en réacteur parfaitement auto-agité par jets gazeux », p. 265.
- [28] T. A. Milne, R. J. Evans, et N. Abatzoglou, « Biomass Gasifier “« Tars »”: Their Nature, Formation, and Conversion », National Renewable Energy Laboratory, Golden, CO (US), NREL/TP-570-25357; ON: DE00003726, nov. 1998. doi: <https://doi.org/10.2172/3726>.
- [29] N. Mahinpey et A. Gomez, « Review of gasification fundamentals and new findings: Reactors, feedstock, and kinetic studies », *Chem. Eng. Sci.*, vol. 148, p. 14-31, juill. 2016, doi: 10.1016/j.ces.2016.03.037.
- [30] O. Megret et L. Bequet, « Polluants et techniques d'abattage des gaz de synthèse issus de procédés de traitement thermique des déchets par gazéification ».
- [31] P. V. Aravind et W. de Jong, « Evaluation of high temperature gas cleaning options for biomass gasification product gas for Solid Oxide Fuel Cells », *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol. 38, n° 6, p. 737-764, déc. 2012, doi: 10.1016/j.pecs.2012.03.006.
- [32] G. Guan *et al.*, « Catalytic steam reforming of biomass tar over iron- or nickel-based catalyst supported on calcined scallop shell », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 115-116, p. 159-168, avr. 2012, doi: 10.1016/j.apcatb.2011.12.009.
- [33] K. Maniatis et A. A. C. M. Beenackers, « Tar Protocols. IEA Bioenergy Gasification Task », *Biomass Bioenergy*, vol. 18, n° 1, p. 1-4, 2000.
- [34] « Relation of Reaction Time and Temperature to Chemical Composition of Pyrolysis Oils | Semantic Scholar ». <https://www.semanticscholar.org/paper/Relation-of-Reaction-Time-and-Temperature-to-of-Elliott/e293c42816944e674a69d8ac8e869710eeedefa4>
- [35] P. Bergman et H. Boerrigter, « The novel “OLGA” technology for complete tar removal from biomass producer gas », janv. 2003.
- [36] A. Korus, A. Samson, A. Szlęk, A. Katelbach-Woźniak, et S. Ślodek, « Pyrolytic toluene conversion to benzene and coke over activated carbon in a fixed-bed reactor », *Fuel*, vol. 207, p. 283-292, nov. 2017, doi: 10.1016/j.fuel.2017.06.088.
- [37] S. Mani, J. R. Kastner, et A. Juneja, « Catalytic decomposition of toluene using a biomass derived catalyst », *Fuel Process. Technol.*, vol. 114, p. 118-125, oct. 2013, doi: 10.1016/j.fuproc.2013.03.015.

- [38] A. Juneja, « Catalytic cracking of toluene using a biochar derived catalyst », University of Georgia, 2010. <https://esploro.libs.uga.edu/esploro/outputs/graduate/Catalytic-cracking-of-toluene-using-a-biochar-derived-catalyst/9949334633602959>
- [39] A. Korus, A. Samson, et A. Szlęk, « Catalytic conversion of toluene over a biochar bed under an inert atmosphere – The comparison of chars from different types of wood and the role of selected metals », *Fuel*, vol. 279, p. 118468, nov. 2020, doi: 10.1016/j.fuel.2020.118468.
- [40] E. Cordioli, F. Patuzzi, et M. Baratieri, « Thermal and Catalytic Cracking of Toluene Using Char from Commercial Gasification Systems », *Energies*, vol. 12, n° 19, Art. n° 19, janv. 2019, doi: 10.3390/en12193764.
- [41] « Characterization and treatment of tars and biomass gasifiers (Conference) | OSTI.GOV ». <https://www.osti.gov/biblio/5132941>
- [42] J. Li, Q. Wang, J. Tao, B. Yan, et G. Chen, « Experimental and Comprehensive Evaluation of Vegetable Oils for Biomass Tar Absorption », *ACS Omega*, vol. 5, n° 31, p. 19579-19588, juill. 2020, doi: 10.1021/acsomega.0c02050.
- [43] R. w. r. Zwart, A. Van der Drift, A. Bos, H. j. m. Visser, M. k. Cieplik, et H. w. j. Könnemann, « Oil-based gas washing—Flexible tar removal for high-efficient production of clean heat and power as well as sustainable fuels and chemicals », *Environ. Prog. Sustain. Energy*, vol. 28, n° 3, p. 324-335, 2009, doi: 10.1002/ep.10383.
- [44] V. Claude, C. Courson, M. Köhler, et S. Lambert, « Overview and Essentials of Biomass Gasification Technologies and Their Catalytic Cleaning Methods », *Energy Fuels*, vol. 30, sept. 2016, doi: 10.1021/acs.energyfuels.6b01642.
- [45] U. E. N. C. for E. Assessment, « Catalytic upgrading of tarry fuel gases: A kinetic study with model components ». https://hero.epa.gov/hero/index.cfm/reference/details/reference_id/1495211
- [46] M. Houben, K. Verschuur, H. Lange, J. Neeft, et C. Ouwens, « An analysis and experimental investigation of the cracking and polymerisation of tar », undefined. /paper/An-analysis-and-experimental-investigation-of-the-Houben-Verschuur/5e56af9a4a86ffd463a853a5f3209d7e7d3e4e9e
- [47] Z. Abu El-Rub, E. A. Bramer, et G. Brem, « Review of Catalysts for Tar Elimination in Biomass Gasification Processes », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 43, n° 22, p. 6911-6919, oct. 2004, doi: 10.1021/ie0498403.
- [48] G. Hu, S. Xu, S. Li, C. Xiao, et S. Liu, « Steam gasification of apricot stones with olivine and dolomite as downstream catalysts », *Fuel Process. Technol.*, vol. 5, n° 87, p. 375-382, 2006, doi: 10.1016/j.fuproc.2005.07.008.
- [49] J. F. González, S. Román, G. Engo, J. M. Encinar, et G. Martínez, « Reduction of tars by dolomite cracking during two-stage gasification of olive cake », *Biomass Bioenergy*, vol. 35, n° 10, p. 4324-4330, oct. 2011, doi: 10.1016/j.biombioe.2011.08.001.
- [50] D. Constantinou, J. Fierro, et A. Efstathiou, « A comparative study of the steam reforming of phenol towards H₂ production over natural calcite, dolomite and olivine materials », *Appl. Catal. B-Environ. - APPL CATAL B-Env.*, vol. 95, p. 255-269, avr. 2010, doi: 10.1016/j.apcatb.2010.01.003.
- [51] P. Simell *et al.*, « Clean syngas from biomass-process development and concept assessment », *Biomass Convers. Biorefinery*, vol. 4, n° 4, p. 357-370, 2014, doi: 10.1007/s13399-014-0121-y.
- [52] L. Devi, K. J. Ptasinski, F. J. J. G. Janssen, van Paasen S. V. B., P. C. A. Bergman, et J. H. A. Kiel, « Catalytic decomposition of biomass tars: Use of dolomite and untreated olivine », *Renew. Energy*, vol. 30, n° 4, p. 565-587, 2005, doi: 10.1016/j.renene.2004.07.014.
- [53] S. S. Tamhankar, K. Tsuchiya, et J. B. Riggs, « Catalytic cracking of benzene on iron oxide-silica: catalyst activity and reaction mechanism », *Appl. Catal.*, vol. 16, n° 1, p. 103-121, avr. 1985, doi: 10.1016/S0166-9834(00)84073-7.
- [54] X. Zou, T. Chen, H. Liu, P. Zhang, D. Chen, et C. Zhu, « Catalytic cracking of toluene over hematite derived from thermally treated natural limonite », *Fuel*, vol. 177, p. 180-189, août 2016, doi: 10.1016/j.fuel.2016.02.094.

- [55] P. R. Buchireddy, R. M. Bricka, J. Rodriguez, et W. Holmes, « Biomass Gasification: Catalytic Removal of Tars over Zeolites and Nickel Supported Zeolites », *Energy Fuels*, vol. 24, n° 4, p. 2707-2715, avr. 2010, doi: 10.1021/ef901529d.
- [56] J. Han et H. Kim, « The reduction and control technology of tar during biomass gasification/pyrolysis: An overview », *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 12, n° 2, p. 397-416, févr. 2008, doi: 10.1016/j.rser.2006.07.015.
- [57] D. Dayton, « A Review of the Literature on Catalytic Biomass Tar Destruction », *US DOE NREL Rep. Gold. CO*, janv. 2002, doi: 10.2172/15002876.
- [58] K. Raveendran, A. Ganesh, et K. C. Khilar, « Influence of mineral matter on biomass pyrolysis characteristics », *Fuel*, vol. 74, n° 12, p. 1812-1822, déc. 1995, doi: 10.1016/0016-2361(95)80013-8.
- [59] C. H. Bartholomew, « Mechanisms of catalyst deactivation », *Appl. Catal. Gen.*, vol. 212, n° 1, p. 17-60, avr. 2001, doi: 10.1016/S0926-860X(00)00843-7.
- [60] E. G. Baker, L. K. Mudge, et M. D. Brown, « Methanol and ammonia from biomass », *Chem Eng Prog U. S.*, vol. 80:12, déc. 1984, <https://www.osti.gov/biblio/5629608>
- [61] K. Qian et A. Kumar, « Reforming of lignin-derived tars over char-based catalyst using Py-GC/MS », *Fuel*, vol. 162, p. 47-54, déc. 2015, doi: 10.1016/j.fuel.2015.08.064.
- [62] Z. Abu El-Rub, G. Brem, et E. A. Bramer, « Single char particle model for naphthalene reduction in a biomass gasification system », *Biomass Bioenergy*, vol. 72, p. 19-27, janv. 2015, doi: 10.1016/j.biombioe.2014.11.021.
- [63] J. K. Jim Kastner, « Catalytic Cracking of Tar using BioChar as a Catalyst ». <https://doi.org/10.13031/2013.30003>
- [64] J. R. Kastner, S. Mani, et A. Juneja, « Catalytic decomposition of tar using iron supported biochar », *Fuel Process. Technol.*, vol. 130, p. 31-37, févr. 2015, doi: 10.1016/j.fuproc.2014.09.038.
- [65] Y. Shen, « Chars as carbonaceous adsorbents/catalysts for tar elimination during biomass pyrolysis or gasification », *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 43, p. 281-295, mars 2015, doi: 10.1016/j.rser.2014.11.061.
- [66] Z. Lei, S. Hao, J. Yang, Z. Lei, et X. Dan, « Study on solid waste pyrolysis coke catalyst for catalytic cracking of coal tar », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 45, n° 38, p. 19280-19290, juill. 2020, doi: 10.1016/j.ijhydene.2020.05.075.
- [67] A. K. Sakhiya et A. Anand, « Production, Activation and Application of Biochar in Recent Times », mai 2020, doi: 10.1007/s42773-020-00047-1.
- [68] M. Morin, S. Pécate, M. Hémati, et Y. Kara, « Pyrolysis of biomass in a batch fluidized bed reactor: Effect of the pyrolysis conditions and the nature of the biomass on the physicochemical properties and the reactivity of char », *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 122, p. 511-523, nov. 2016, doi: 10.1016/j.jaap.2016.10.002.
- [69] J. J. Manyà, « Pyrolysis for Biochar Purposes: A Review to Establish Current Knowledge Gaps and Research Needs », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 46, n° 15, p. 7939-7954, août 2012, doi: 10.1021/es301029g.
- [70] K. Qian *et al.*, « Effects of Biomass Feedstocks and Gasification Conditions on the Physicochemical Properties of Char », *Energies*, vol. 6, n° 8, Art. n° 8, août 2013, doi: 10.3390/en6083972.
- [71] P. D. Jones, D. H. Lister, T. J. Osborn, C. Harpham, M. Salmon, et C. P. Morice, « Hemispheric and large-scale land-surface air temperature variations: An extensive revision and an update to 2010 », *J. Geophys. Res. Atmospheres*, vol. 117, n° D5, 2012, doi: 10.1029/2011JD017139.
- [72] I. Ahmed et A. K. Gupta, « Syngas yield during pyrolysis and steam gasification of paper », *Appl. Energy*, vol. 86, n° 9, p. 1813-1821, sept. 2009, doi: 10.1016/j.apenergy.2009.01.025.
- [73] « Activated carbon amendment to remediate contaminated sediments and soils: a review », *Glob. NEST J.*, vol. 12, n° 3, p. 305-317, avr. 2013, doi: 10.30955/gnj.000723.
- [74] S. Wong, N. Ngadi, I. M. Inuwa, et O. Hassan, « Recent advances in applications of activated carbon from biowaste for wastewater treatment: A short review », *J. Clean. Prod.*, vol. 175, p. 361-375, févr. 2018, doi: 10.1016/j.jclepro.2017.12.059.

- [75] A. S. Al-Rahbi, « Decomposition of biomass gasification tar model compounds over waste tire pyrolysis char », *Sustain. Energy*, p. 15, 2022.
- [76] J.-N. Semaan, M. Huron, et D. Elias, « Pilot scale pyro-gasification of biomass and waste: char characterization », *Biomass Convers. Biorefinery*, p. 1-15, janv. 2021, doi: 10.1007/s13399-020-01181-3.
- [77] *Ecole de l'AFA - Les Matériaux Carbonés - Prof. Roger Gadiou*, (15 avril 2021). https://www.youtube.com/watch?v=H5uvEHcv_tw
- [78] R. White, V. Budarin, R. Luque, J. Clark, et D. Macquarrie, « Tuneable porous carbonaceous materials from renewable resources », *Chem. Soc. Rev.*, vol. 38, p. 3401-18, déc. 2009, doi: 10.1039/b822668g.
- [79] « Rapid high-temperature pyrolysis of biomass in a free-fall reactor - University of Guelph ». <https://ocul-gue.primo.exlibrisgroup.com>
- [80] « Specific surface area and pore-size distribution in clays and shales | Earthdoc ». <https://www.earthdoc.org/content/journals/10.1111/1365-2478.12028>
- [81] G. Ehrlich, « Physical adsorption of gases », *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 24, n° 9, p. 1150, sept. 1963, doi: 10.1016/0022-3697(63)90031-3.
- [82] I. Langmuir, « THE CONSTITUTION AND FUNDAMENTAL PROPERTIES OF SOLIDS AND LIQUIDS. PART I. SOLIDS. », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 38, n° 11, p. 2221-2295, nov. 1916, doi: 10.1021/ja02268a002.
- [83] S. Brunauer, P. H. Emmett, et E. Teller, « Adsorption of Gases in Multimolecular Layers », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 60, n° 2, p. 309-319, févr. 1938, doi: 10.1021/ja01269a023.
- [84] M. D. Donohue et G. L. Aranovich, « Classification of Gibbs adsorption isotherms », *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 76-77, p. 137-152, juill. 1998, doi: 10.1016/S0001-8686(98)00044-X.
- [85] K. S. W. Sing, « Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984) », *Pure Appl. Chem.*, vol. 57, n° 4, p. 603-619, janv. 1985, doi: 10.1351/pac198557040603.
- [86] « Changes in Composition and Porosity Occurring During the Thermal Degradation of Wood and Wood Components ». <https://pubs.usgs.gov/sir/2004/5292/>
- [87] M. Ahmad *et al.*, « Effects of pyrolysis temperature on soybean stover- and peanut shell-derived biochar properties and TCE adsorption in water », *Bioresour. Technol.*, vol. 118, p. 536-544, août 2012, doi: 10.1016/j.biortech.2012.05.042.
- [88] L. D. Mafu *et al.*, « Chemical and structural characterization of char development during lignocellulosic biomass pyrolysis », *Bioresour. Technol.*, vol. 243, p. 941-948, nov. 2017, doi: 10.1016/j.biortech.2017.07.017.
- [89] C.-S. Yang, Y. S. Jang, et H. K. Jeong, « Bamboo-based activated carbon for supercapacitor applications », *Curr. Appl. Phys.*, vol. 14, n° 12, p. 1616-1620, déc. 2014, doi: 10.1016/j.cap.2014.09.021.
- [90] M. Uchimiya, L. H. Wartelle, K. T. Klasson, C. A. Fortier, et I. M. Lima, « Influence of Pyrolysis Temperature on Biochar Property and Function as a Heavy Metal Sorbent in Soil », *J. Agric. Food Chem.*, vol. 59, n° 6, p. 2501-2510, mars 2011, doi: 10.1021/jf104206c.
- [91] T. Zhang, W. P. Walawender, L. T. Fan, M. Fan, D. Daugaard, et R. C. Brown, « Preparation of activated carbon from forest and agricultural residues through CO₂ activation », *Chem. Eng. J.*, vol. 105, n° 1, p. 53-59, déc. 2004, doi: 10.1016/j.cej.2004.06.011.
- [92] L. Leng *et al.*, « An overview on engineering the surface area and porosity of biochar », *Sci. Total Environ.*, vol. 763, p. 144204, avr. 2021, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.144204.
- [93] « Charbon actif », L'Élémentarium. <https://lelementarium.fr/product/charbon-actif/>
- [94] D. P. Serrano, J. A. Botas, J. L. G. Fierro, R. Guil-López, P. Pizarro, et G. Gómez, « Hydrogen production by methane decomposition: Origin of the catalytic activity of carbon materials », *Fuel*, vol. 89, n° 6, p. 1241-1248, juin 2010, doi: 10.1016/j.fuel.2009.11.030.
- [95] H. P. Nielsen, F. J. Frandsen, K. Dam-Johansen, et L. L. Baxter, « The implications of chlorine-associated corrosion on the operation of biomass-fired boilers », *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol. 26, n° 3, p. 283-298, juin 2000, doi: 10.1016/S0360-1285(00)00003-4.

- [96] F. N. D. Mukome, X. Zhang, L. C. R. Silva, J. Six, et S. J. Parikh, « Use of chemical and physical characteristics to investigate trends in biochar feedstocks », *J. Agric. Food Chem.*, vol. 61, n° 9, p. 2196-2204, mars 2013, doi: 10.1021/jf3049142.
- [97] N. Jafri, W. Y. Wong, V. Doshi, L. W. Yoon, et K. H. Cheah, « A review on production and characterization of biochars for application in direct carbon fuel cells », *Process Saf. Environ. Prot.*, vol. 118, p. 152-166, août 2018, doi: 10.1016/j.psep.2018.06.036.
- [98] C. Guizani, « Effects of CO₂ on the biomass pyro-gasification in High Heating Rate and Low Heating Rate conditions », phdthesis, Ecole des Mines d'Albi-Carmaux, 2014. <https://theses.hal.science/tel-01146829>
- [99] M. Bednik, A. Medyńska-Juraszek, et I. Ćwieląg-Piasecka, « Effect of Six Different Feedstocks on Biochar's Properties and Expected Stability », *Agronomy*, vol. 12, n° 7, Art. n° 7, juill. 2022, doi: 10.3390/agronomy12071525.
- [100] J. Ábrego, M. Atienza-Martínez, F. Plou, et J. Arauzo, « Heat requirement for fixed bed pyrolysis of beechwood chips », *Energy*, vol. 178, p. 145-157, juill. 2019, doi: 10.1016/j.energy.2019.04.078.
- [101] P. Gao, Z. Liu, G. Xue, B. Han, et M. Zhou, « Preparation and characterization of activated carbon produced from rice straw by (NH₄)₂HPO₄ activation », *Bioresour. Technol.*, vol. 102, n° 3, p. 3645-3648, févr. 2011, doi: 10.1016/j.biortech.2010.11.080.
- [102] C.-F. Chang, C.-Y. Chang, et W.-T. Tsai, « Effects of Burn-off and Activation Temperature on Preparation of Activated Carbon from Corn Cob Agrowaste by CO₂ and Steam », *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 232, n° 1, p. 45-49, déc. 2000, doi: 10.1006/jcis.2000.7171.
- [103] C. Guizani, M. Jeguirim, R. Gadiou, F. J. Escudero Sanz, et S. Salvador, « Biomass char gasification by H₂O, CO₂ and their mixture: Evolution of chemical, textural and structural properties of the chars », *Energy*, vol. 112, p. 133-145, oct. 2016, doi: 10.1016/j.energy.2016.06.065.
- [104] E. Arenas et F. Chejne, « The effect of the activating agent and temperature on the porosity development of physically activated coal chars », *Carbon*, vol. 42, n° 12, p. 2451-2455, janv. 2004, doi: 10.1016/j.carbon.2004.04.041.
- [105] Y. Bai *et al.*, « Gasification of coal char in H₂O/CO₂ atmospheres: Evolution of surface morphology and pore structure », *Fuel*, vol. 218, p. 236-246, avr. 2018, doi: 10.1016/j.fuel.2017.11.105.
- [106] D. A. Buentello-Montoya, X. Zhang, et J. Li, « The use of gasification solid products as catalysts for tar reforming », *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 107, p. 399-412, juin 2019, doi: 10.1016/j.rser.2019.03.021.
- [107] Z. Abu El-Rub, E. A. Bramer, et G. Brem, « Experimental comparison of biomass chars with other catalysts for tar reduction », *Fuel*, vol. 87, n° 10, p. 2243-2252, août 2008, doi: 10.1016/j.fuel.2008.01.004.
- [108] X. Zeng *et al.*, « Recent progress in tar removal by char and the applications: A comprehensive analysis », *Carbon Resour. Convers.*, vol. 3, p. 1-18, janv. 2020, doi: 10.1016/j.crcon.2019.12.001.
- [109] M. Hervy *et al.*, « Reactivity and deactivation mechanisms of pyrolysis chars from bio-waste during catalytic cracking of tar », *Appl. Energy*, vol. 237, p. 487-499, mars 2019, doi: 10.1016/j.apenergy.2019.01.021.
- [110] M. Hervy *et al.*, « Catalytic cracking of ethylbenzene as tar surrogate using pyrolysis chars from wastes », *Biomass Bioenergy*, vol. 117, p. 86-95, oct. 2018, doi: 10.1016/j.biombioe.2018.07.020.
- [111] S. Hosokai, K. Kumabe, M. Ohshita, K. Norinaga, C.-Z. Li, et J. Hayashi, « Mechanism of decomposition of aromatics over charcoal and necessary condition for maintaining its activity », *Fuel*, vol. 87, n° 13, p. 2914-2922, oct. 2008, doi: 10.1016/j.fuel.2008.04.019.
- [112] Y. Song *et al.*, « Effects of volatile-char interactions on in-situ destruction of nascent tar during the pyrolysis and gasification of biomass. Part II. Roles of steam », *Fuel*, vol. 143, p. 555-562, mars 2015, doi: 10.1016/j.fuel.2014.11.096.
- [113] Z. Min, P. Yimsiri, M. Asadullah, S. Zhang, et C.-Z. Li, « Catalytic reforming of tar during gasification. Part II. Char as a catalyst or as a catalyst support for tar reforming », *Fuel*, vol. 90, n° 7, p. 2545-2552, juill. 2011, doi: 10.1016/j.fuel.2011.03.027.

- [114] Z. A. El-Rub, E. A. Bramer, et G. Brem, « Tar Reduction in Biomass Gasification Using Biomass Char as a Catalyst », in *Proceedings of the Second World Biomass conference*, WIP-Munich, mai 2004, p. 1046-1049. <https://research.utwente.nl/en/publications/tar-reduction-in-biomass-gasification-using-biomass-char-as-a-cat>
- [115] N. B. Klinghoffer, M. J. Castaldi, et A. Nzihou, « Influence of char composition and inorganics on catalytic activity of char from biomass gasification », *Fuel*, vol. 157, p. 37-47, oct. 2015, doi: 10.1016/j.fuel.2015.04.036.
- [116] D. Fuentes-Cano, A. Gómez-Barea, S. Nilsson, et P. Ollero, « Decomposition kinetics of model tar compounds over chars with different internal structure to model hot tar removal in biomass gasification », *Chem. Eng. J.*, vol. 228, p. 1223-1233, juill. 2013, doi: 10.1016/j.cej.2013.03.130.
- [117] N. B. Klinghoffer, M. J. Castaldi, et A. Nzihou, « Catalyst Properties and Catalytic Performance of Char from Biomass Gasification », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 51, n° 40, p. 13113-13122, oct. 2012, doi: 10.1021/ie3014082.
- [118] N. Klinghoffer, « Utilization of Char from Biomass Gasification in Catalytic Applications », Columbia University, 2013. doi: 10.7916/D86T0V1Z.
- [119] H. Sun, D. Feng, Y. Zhang, S. Sun, Y. Zhao, et F. Zhang, « Roles of AAEMs in catalytic reforming of biomass pyrolysis tar and coke accumulation characteristics over biochar surface for H₂ production », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 47, n° 68, p. 29207-29218, août 2022, doi: 10.1016/j.ijhydene.2022.06.248.
- [120] H. Fukuyama, S. Terai, M. Uchida, J. L. Cano, et J. Ancheyta, « Active carbon catalyst for heavy oil upgrading », *Catal. Today*, vol. 98, n° 1, p. 207-215, nov. 2004, doi: 10.1016/j.cattod.2004.07.054.
- [121] Y. Zhang, M. Ashizawa, S. Kajitani, et K. Miura, « Proposal of a semi-empirical kinetic model to reconcile with gasification reactivity profiles of biomass chars », *Fuel*, vol. 87, n° 4, p. 475-481, avr. 2008, doi: 10.1016/j.fuel.2007.04.026.
- [122] J. Joyce, T. Dixon, et J. C. Diniz da Costa, « Characterization of Sugar Cane Waste Biomass Derived Chars from Pressurized Gasification », *Process Saf. Environ. Prot.*, vol. 84, n° 6, p. 429-439, nov. 2006, doi: 10.1205/psep05021.
- [123] M. Rios, A. González, E. Lora, et O. Olmo, « Reduction of tar generated during biomass gasification: A review », *Biomass Bioenergy*, vol. 108, p. 345-370, janv. 2018, doi: 10.1016/j.biombioe.2017.12.002.
- [124] F.-J. Wang, S. Zhang, Z.-D. Chen, C. Liu, et Y.-G. Wang, « Tar reforming using char as catalyst during pyrolysis and gasification of Shengli brown coal », *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 105, p. 269-275, janv. 2014, doi: 10.1016/j.jaap.2013.11.013.
- [125] B. de Caprariis *et al.*, « Biomass Gasification: The Effect of the Surface Area of Different Materials on Tar Abatement Efficiency », *Energy Fuels*, vol. 34, n° 2, p. 1137-1144, févr. 2020, doi: 10.1021/acs.energyfuels.9b02371.
- [126] P. N. Bhandari, A. Kumar, D. D. Bellmer, et R. L. Huhnke, « Synthesis and evaluation of biochar-derived catalysts for removal of toluene (model tar) from biomass-generated producer gas », *Renew. Energy*, vol. 66, p. 346-353, juin 2014, doi: 10.1016/j.renene.2013.12.017.
- [127] K. Raveendran et A. Ganesh, « Adsorption characteristics and pore-development of biomass-pyrolysis char », *Fuel*, vol. 77, n° 7, p. 769-781, mai 1998, doi: 10.1016/S0016-2361(97)00246-9.
- [128] F. Nestler, L. Burhenne, M. Amttenbrink, et T. Aicher, « Catalytic decomposition of biomass tars: The impact of wood char surface characteristics on the catalytic performance for naphthalene removal », *Fuel Process. Technol.*, vol. 145, p. 31-41, mai 2016, doi: 10.1016/j.fuproc.2016.01.020.
- [129] Y. Shen et K. Yoshikawa, « Recent progresses in catalytic tar elimination during biomass gasification or pyrolysis—A review », *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 21, p. 371-392, mai 2013, doi: 10.1016/j.rser.2012.12.062.
- [130] G. Ravenni, Z. Sárossy, J. Ahrenfeldt, et U. B. Henriksen, « Activity of chars and activated carbons for removal and decomposition of tar model compounds – A review », *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 94, p. 1044-1056, oct. 2018, doi: 10.1016/j.rser.2018.07.001.

- [131] Z. Abu El-Rub, E. Bramer, S. Al-Gharabli, et G. Brem, « Impact of Char Properties and Reaction Parameters on Naphthalene Conversion in a Macro-TGA Fixed Char Bed Reactor », *Catalysts*, vol. 9, n° 4, Art. n° 4, avr. 2019, doi: 10.3390/catal9040307.
- [132] Q. Huang, P. Lu, B. Hu, Y. Chi, et J. Yan, « Cracking of Model Tar Species from the Gasification of Municipal Solid Waste Using Commercial and Waste-Derived Catalysts », *Energy Fuels*, vol. 30, n° 7, p. 5740-5748, juill. 2016, doi: 10.1021/acs.energyfuels.6b00711.
- [133] P. Lu, X. Qian, Q. Huang, Y. Chi, et J. Yan, « Catalytic Cracking of Toluene as a Tar Model Compound Using Sewage-Sludge-Derived Char », *Energy Fuels*, vol. 30, n° 10, p. 8327-8334, oct. 2016, doi: 10.1021/acs.energyfuels.6b01832.
- [134] M. Frenklach et H. Wang, « Detailed Mechanism and Modeling of Soot Particle Formation », in *Soot Formation in Combustion: Mechanisms and Models*, H. Bockhorn, Éd., in Springer Series in Chemical Physics., Berlin, Heidelberg: Springer, 1994, p. 165-192. doi: 10.1007/978-3-642-85167-4_10.
- [135] F. Nozahic, « Production de gaz de synthèse par interactions à haute température du gaz, des goudrons et du résidu carboné issus de la pyrolyse de biomasses », phd, 2008. <http://ethesis.inp-toulouse.fr/archive/00000621/>
- [136] X. Xiao, X. Meng, D. D. Le, et T. Takarada, « Two-stage steam gasification of waste biomass in fluidized bed at low temperature: parametric investigations and performance optimization », *Bioresour. Technol.*, vol. 102, n° 2, p. 1975-1981, janv. 2011, doi: 10.1016/j.biortech.2010.09.016.
- [137] « programme-national_2014.pdf ». https://www.ign.fr/publications-de-l-ign/Institut/Publications/programme-national_2014/programme-national_2014.pdf
- [138] A. Dufourny, « Identification et optimisation des paramètres influant sur la qualité du charbon de bois utilisé comme agent réducteur pour la production du silicium métallurgique ».
- [139] F. Mermoud, S. Salvador, L. Van de Steene, et F. Golfier, « Influence of the pyrolysis heating rate on the steam gasification rate of large wood char particles », *Fuel*, vol. 85, n° 10, p. 1473-1482, juill. 2006, doi: 10.1016/j.fuel.2005.12.004.
- [140] U. Henriksen, C. Hindsgaul, B. Qvale, J. Fjellerup, et A. D. Jensen, « Investigation of the Anisotropic Behavior of Wood Char Particles during Gasification », *Energy Fuels*, vol. 20, n° 5, p. 2233-2238, sept. 2006, doi: 10.1021/ef060140f.
- [141] T. Pattanotai, H. Watanabe, et K. Okazaki, « Experimental investigation of intraparticle secondary reactions of tar during wood pyrolysis », *Fuel*, vol. 104, p. 468-475, févr. 2013, doi: 10.1016/j.fuel.2012.08.047.
- [142] M. Milhé, « Pyrolyse de plaquettes forestières en lit fixe continu », These de doctorat, Perpignan, 2013. <https://www.theses.fr/2013PERP1239>
- [143] C. L. Yaws et H. C. Yang, « To estimate vapor pressure easily », *Hydrocarb. Process. USA*, vol. 68:10, oct. 1989, <https://www.osti.gov/biblio/5296397>
- [144] B. Feng et S. K. Bhatia, « Variation of the pore structure of coal chars during gasification », *Carbon*, vol. 41, n° 3, p. 507-523, janv. 2003, doi: 10.1016/S0008-6223(02)00357-3.
- [145] G. D. Parfitt et K. S. W. Sing, « Characterization of powder surfaces », Academic Press, 1976. https://scholar.google.com/scholar_lookup?title=Characterization+of+powder+surfaces&author=Parfitt%2C+G.+D.&publication_year=1976
- [146] H. Marsh et F. Rodríguez-Reinoso, « CHAPTER 4 - Characterization of Activated Carbon », in *Activated Carbon*, H. Marsh et F. Rodríguez-Reinoso, Éd., Oxford: Elsevier Science Ltd, 2006, p. 143-242. doi: 10.1016/B978-008044463-5/50018-2.
- [147] V. de S. L. Teixeira G., « Gasification of char from wood pellets and from wood chips: Textural properties and thermochemical conversion along a continuous fixed bed ». https://publications.cirad.fr/une_notice.php?dk=565407
- [148] M. Barrio, « Experimental investigation of small-scale gasification of woody biomass », Doctoral thesis, Fakultet for ingeniørvitenskap og teknologi, 2002. <https://ntnuopen.ntnu.no/ntnu-xmlui/handle/11250/231338>
- [149] P. Ollero, A. Serrera, R. Arjona, et S. Alcantarilla, « The CO₂ gasification kinetics of olive residue. », *Biomass Bioenergy*, vol. 24, n° 2, p. 151-161, 2003.

- [150] M. Barrio et J. e. Hustad, « CO₂ Gasification of Birch Char and the Effect of CO Inhibition on the Calculation of Chemical Kinetics », in *Progress in Thermochemical Biomass Conversion*, John Wiley & Sons, Ltd, 2001, p. 47-60. doi: 10.1002/9780470694954.ch3.
- [151] F. Mermoud, F. Golfier, S. Salvador, L. Van de Steene, et J. L. Dirion, « Experimental and numerical study of steam gasification of a single charcoal particle », *Combust. Flame*, vol. 145, n° 1, p. 59-79, avr. 2006, doi: 10.1016/j.combustflame.2005.12.004.
- [152] H. Demiral, İ. Demiral, B. Karabacakoğlu, et F. Tümsek, « Production of activated carbon from olive bagasse by physical activation », *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 89, n° 2, p. 206-213, févr. 2011, doi: 10.1016/j.cherd.2010.05.005.
- [153] W. M. A. W. Daud et W. S. W. Ali, « Comparison on pore development of activated carbon produced from palm shell and coconut shell », *Bioresour. Technol.*, vol. 93, n° 1, p. 63-69, mai 2004, doi: 10.1016/j.biortech.2003.09.015.
- [154] J. Lahaye et P. Ehrburger, « Fundamental issues in control of carbon gasification reactivity », janv. 1991, <https://www.osti.gov/etdeweb/biblio/5932458>
- [155] F. Rodríguez-Reinoso, M. Molina-Sabio, et M. T. González, « The use of steam and CO₂ as activating agents in the preparation of activated carbons », *Carbon*, vol. 33, n° 1, p. 15-23, janv. 1995, doi: 10.1016/0008-6223(94)00100-E.
- [156] F. Rodríguez-Reinoso et M. Molina-Sabio, « Activated carbons from lignocellulosic materials by chemical and/or physical activation: an overview », *Carbon*, vol. 30, n° 7, p. 1111-1118, janv. 1992, doi: 10.1016/0008-6223(92)90143-K.
- [157] R. Azargohar et A. K. Dalai, « Steam and KOH activation of biochar: Experimental and modeling studies », *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 110, n° 2, p. 413-421, avr. 2008, doi: 10.1016/j.micromeso.2007.06.047.
- [158] P. Fu *et al.*, « Evolution of char structure during steam gasification of the chars produced from rapid pyrolysis of rice husk », *Bioresour. Technol.*, vol. 114, p. 691-697, juin 2012, doi: 10.1016/j.biortech.2012.03.072.
- [159] H. Marsh, *Introduction to carbon technologies*. in Publicaciones de la Universidad de Alicante. Alicante, Spain: University of Alicante, Secretariado de Publicaciones, 1997.
- [160] E. F. Schüth, K. Sing, et J. Weitkamp, « Handbook of Porous Solids », *Handb. Porous Solids*.
- [161] H. Teng, J.-A. Ho, et Y.-F. Hsu, « Preparation of activated carbons from bituminous coals with CO₂ activation—Influence of coal oxidation », *Carbon*, vol. 35, n° 2, p. 275-283, janv. 1997, doi: 10.1016/S0008-6223(96)00137-6.
- [162] D. K. Seo, S. K. Lee, M. W. Kang, J. Hwang, et T.-U. Yu, « Gasification reactivity of biomass chars with CO₂ », *Biomass Bioenergy*, vol. 34, n° 12, p. 1946-1953, déc. 2010, doi: 10.1016/j.biombioe.2010.08.008.
- [163] « Powder Surface Area and Porosity (Particle Technology Series, 2) par Lowell, S.; Shields, Joan E.: UsedAcceptable (1991) | Irish Booksellers ». <https://www.abebooks.fr/9780412396908/Powder-Surface-Area-Porosity-Particle-0412396904/plp>
- [164] L. Xu *et al.*, « Pore Structure and Fractal Characteristics of Different Shale Lithofacies in the Dalong Formation in the Western Area of the Lower Yangtze Platform », *Minerals*, vol. 10, p. 72, janv. 2020, doi: 10.3390/min10010072.
- [165] M. Guerrero, M. Ruiz, A. Millera, M. Alzueta, et R. Bilbao, « Characterization of Biomass Chars Formed under Different Devolatilization Conditions: Differences between Rice Husk and Eucalyptus », *Energy Fuels - ENERG FUEL*, vol. 22, janv. 2008, doi: 10.1021/ef7005589.
- [166] M. Tushar, N. Mahinpey, A. Khan, H. Ibrahim, P. Kumar, et R. Idem, « Production, characterization and reactivity studies of chars produced by the isothermal pyrolysis of flax straw », *Biomass Bioenergy*, vol. 37, p. 97-105, févr. 2012, doi: 10.1016/j.biombioe.2011.12.027.
- [167] Y. Huang *et al.*, « Effects of metal catalysts on CO₂ gasification reactivity of biomass char », *Biotechnol. Adv.*, vol. 27, n° 5, p. 568-572, 2009, doi: 10.1016/j.biotechadv.2009.04.013.

- [168] E. Cetin, B. Moghtaderi, R. Gupta, et T. Wall, « Influence of Pyrolysis Conditions on the Structure and Gasification Reactivity of Biomass Chars », *Fuel*, vol. 83, p. 2139-2150, nov. 2004, doi: 10.1016/j.fuel.2004.05.008.
- [169] P. Lahijani, Z. A. Zainal, A. R. Mohamed, et M. Mohammadi, « CO₂ gasification reactivity of biomass char: catalytic influence of alkali, alkaline earth and transition metal salts », *Bioresour. Technol.*, vol. 144, p. 288-295, sept. 2013, doi: 10.1016/j.biortech.2013.06.059.
- [170] L. Lu, C. Kong, V. Sahajwalla, et D. Harris, « Char structural ordering during pyrolysis and combustion and its influence on char reactivity », *Fuel*, vol. 81, p. 1215-1225, juin 2002, doi: 10.1016/S0016-2361(02)00035-2.
- [171] F. R. Ludwig Schoening, « X-ray structure of some South African coals before and after heat treatment at 500 and 1000° C », *Fuel*, vol. 62, n° 11, p. 1315-1320, nov. 1983, doi: 10.1016/S0016-2361(83)80016-7.
- [172] P. Trtik *et al.*, « 3D imaging of microstructure of spruce wood », *J. Struct. Biol.*, vol. 159, n° 1, p. 46-55, juill. 2007, doi: 10.1016/j.jsb.2007.02.003.
- [173] G. Taralas, M. Kontominas, et X. Kakatsios, « Modeling the Thermal Destruction of Toluene (C₇H₈) as Tar-Related Species for Fuel Gas Cleanup », *Energy Fuels - ENERG FUEL*, vol. 17, p. 329-337, mars 2003, doi: 10.1021/ef0201533.
- [174] P. Basu, « Chapter 6 - Tar Production and Destruction », in *Biomass Gasification, Pyrolysis and Torrefaction (Third Edition)*, P. Basu, Éd., Academic Press, 2018, p. 189-210. doi: 10.1016/B978-0-12-812992-0.00006-6.
- [175] L. Burhenne et T. Aicher, « Benzene removal over a fixed bed of wood char: The effect of pyrolysis temperature and activation with CO₂ on the char reactivity », *Fuel Process. Technol.*, vol. 127, p. 140-148, nov. 2014, doi: 10.1016/j.fuproc.2014.05.034.
- [176] D. Lašič Jurković, A. Kostyniuk, et B. Likozar, « Mechanisms, reaction micro-kinetics and modelling of hydrocracking of aromatic biomass tar model compounds into benzene, toluene and xylenes (BTX) over H-ZSM-5 catalyst », *Chem. Eng. J.*, vol. 445, p. 136898, oct. 2022, doi: 10.1016/j.cej.2022.136898.
- [177] A. Jess, « Mechanisms and kinetics of thermal reactions of aromatic hydrocarbons from pyrolysis of solid fuels », *Fuel*, vol. 75, n° 12, p. 1441-1448, oct. 1996, doi: 10.1016/0016-2361(96)00136-6.
- [178] J. Abou Rached, « Production d'hydrogène par reformage catalytique du toluène sur des oxydes mixtes Ni-Mg-Al : Effet de l'ajout de cérium ou de lanthane », These de doctorat, Littoral, 2017. <https://theses.fr/en/2017DUNK0442>
- [179] U. L. Jr, C. M. P. Marques, E. Araujo, E. Valencia Morales, M. Giotto, et J. M. C. Bueno, « CO₂ reforming of methane over zeolite-Y supported ruthenium catalysts », *Appl. Catal. Gen.*, vol. 193, p. 173-183, févr. 2000, doi: 10.1016/S0926-860X(99)00426-3.
- [180] L. Devi, K. J. Ptasinski, et F. J. J. G. Janssen, « Pretreated olivine as tar removal catalyst for biomass gasifiers : investigation using naphthalene as model biomass tar », *Fuel Process. Technol.*, vol. 86, n° 6, p. 707-730, 2005, doi: 10.1016/j.fuproc.2004.07.001.
- [181] P. Gilbert, C. Ryu, V. Sharifi, et J. Swithenbank, « Tar reduction in pyrolysis vapours from biomass over a hot char bed », *Bioresour. Technol.*, vol. 100, n° 23, p. 6045-6051, déc. 2009, doi: 10.1016/j.biortech.2009.06.041.
- [182] « Catalyse hétérogène », Techniques de l'Ingénieur. <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/archives-th12/archives-operations-unitaires-genie-de-la-reaction-chimique-tiajb/archive-2/catalyse-heterogene-j1250/>
- [183] S. Ergun, « Kinetics of the Reactions of Carbon Dioxide and Steam with Coke », UNT Digital Library. <https://digital.library.unt.edu/ark:/67531/metadc12752/>
- [184] M. G. Lussier, Z. Zhang, et D. J. Miller, « Characterizing rate inhibition in steam/hydrogen gasification via analysis of adsorbed hydrogen », *Carbon*, vol. 36, déc. 1998, doi: 10.1016/S0008-6223(98)00123-7.

- [185] M. Ishida et C. Y. Wen, « Comparison of zone-reaction model and unreacted-core shrinking model in solid—gas reactions—I isothermal analysis », *Chem. Eng. Sci.*, vol. 26, n° 7, p. 1031-1041, juill. 1971, doi: 10.1016/0009-2509(71)80017-9.
- [186] J. Szekely et J. W. Evans, « A structural model for gas—solid reactions with a moving boundary », *Chem. Eng. Sci.*, vol. 25, n° 6, p. 1091-1107, janv. 1970, doi: 10.1016/0009-2509(70)85053-9.
- [187] J. Feroso *et al.*, « High-pressure gasification reactivity of biomass chars produced at different temperatures », *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 85, n° 1, p. 287-293, mai 2009, doi: 10.1016/j.jaap.2008.09.017.
- [188] S. K. Bhatia et D. D. Perlmutter, « A random pore model for fluid-solid reactions: I. Isothermal, kinetic control », *AIChE J.*, vol. 26, n° 3, p. 379-386, 1980, doi: 10.1002/aic.690260308.
- [189] L. Lin et M. Strand, « Investigation of the intrinsic CO₂ gasification kinetics of biomass char at medium to high temperatures », *Appl. Energy*, vol. 109, p. 220-228, sept. 2013, doi: 10.1016/j.apenergy.2013.04.027.
- [190] M. L. Hobbs, P. T. Radulovic, et L. D. Smoot, « Combustion and gasification of coals in fixed-beds », *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol. 19, n° 6, p. 505-586, janv. 1993, doi: 10.1016/0360-1285(93)90003-W.
- [191] P. Aubin et R. Bouy, « Modélisation des flux dans un poêle à bois », 2017.
- [192] R. Johansson, H. Thunman, et B. Leckner, « Influence of intraparticle gradients in modeling of fixed bed combustion », *Combust. Flame*, vol. 149, n° 1, p. 49-62, avr. 2007, doi: 10.1016/j.combustflame.2006.12.009.
- [193] Y. B. Yang, V. N. Sharifi, et J. Swithenbank, « Numerical Simulation of the Burning Characteristics of Thermally-Thick Biomass Fuels in Packed-Beds », *Process Saf. Environ. Prot.*, vol. 83, n° 6, p. 549-558, nov. 2005, doi: 10.1205/psep.04284.
- [194] C. D. Blasi, « Dynamic behaviour of stratified downdraft gasifiers », *Chem. Eng. Sci.*, vol. 55, n° 15, p. 2931-2944, août 2000, doi: 10.1016/S0009-2509(99)00562-X.
- [195] J. C. Wurzenberger, S. Wallner, H. Raupenstrauch, et J. G. Khinast, « Thermal conversion of biomass: Comprehensive reactor and particle modeling », *AIChE J.*, vol. 48, n° 10, p. 2398-2411, 2002, doi: 10.1002/aic.690481029.
- [196] C. Di Blasi, C. Branca, et B. Teislev, « Development of a novel reactor for the oxidative degradation of straw », *Bioresour. Technol.*, vol. 91, n° 3, p. 263-271, févr. 2004, doi: 10.1016/S0960-8524(03)00200-1.
- [197] P. Lamarche, M. Tazerout, F. Gelix, S. Köhler, K. Mati, et F. Paviet, « Modelling of an indirectly heated fixed bed pyrolysis reactor of wood: Transition from batch to continuous staged gasification », *Fuel*, vol. 106, p. 118-128, avr. 2013, doi: 10.1016/j.fuel.2012.12.005.
- [198] A. Anca-Couce, « Multi-scale approach to describe fixed-bed thermo-chemical processes of biomass », 2012. doi: 10.14279/depositonce-3406.
- [199] « Transport Phenomena in Porous Media II - 1st Edition ». <https://shop.elsevier.com/books/transport-phenomena-in-porous-media-ii/pop/978-0-08-043965-5>
- [200] E. Daouk, « Etudes expérimentale et numérique de la pyrolyse oxydante de la biomasse en lit fixe », p. 181.
- [201] S. Anis et Z. A. Zainal, « Study on kinetic model of microwave thermocatalytic treatment of biomass tar model compound », *Bioresour. Technol.*, vol. 151, p. 183-190, janv. 2014, doi: 10.1016/j.biortech.2013.10.065.