



Université Claude Bernard



DIPLÔME NATIONAL DE DOCTORAT

(Arrêté du 25 mai 2016)

Date de la soutenance : **30 mars 2022**

Nom de famille et prénom de l'auteur : **Monsieur DE REZENDE LOCATEL William**

Titre de la thèse : « *Valorisation de déchets de biomasse par pyrolyse catalytique* »

Résumé



Une alternative pour réduire la dépendance aux combustibles fossiles sans investissement lourd dans de nouvelles raffineries est le co-traitement de bio-huiles dérivées de la biomasse lignocellulosique avec des dérivés pétroliers conventionnels d'origine fossile. En outre, l'utilisation de la biomasse issue de déchets peut contribuer non seulement à atteindre les objectifs fixés par les directives européennes concernant l'utilisation de carburants renouvelables, mais également contribuer à la réalisation des objectifs liés à la gestion des déchets. Cependant, l'intégration des bio-huiles dans les procédés de raffinage rencontre des difficultés techniques dues à la présence de composés contenant de l'oxygène tels que les sucres, les acides organiques et les composés phénoliques, ce qui se traduit par une faible miscibilité avec les carburants hydrocarbonés et une faible stabilité chimique. Par conséquent, il est nécessaire d'améliorer la qualité de la bio-huile avant de l'utiliser pour produire des carburants.

Dans ce contexte, de nouveaux catalyseurs acides (oxydes mixtes à base de niobium) ont été préparés, caractérisés et testés pour la conversion catalytique des vapeurs de pyrolyse. Les propriétés acides du catalyseur ont été évaluées par NH_3 -TPD et FTIR de pyridine adsorbée. Les bio-huiles obtenues ont été caractérisées par titrage Karl-Fischer, GPC, analyse élémentaire, ^{13}C -NMR, GC-MS et GCxGC-MS et ces résultats ont été comparés à ceux obtenus par pyrolyse thermique (en l'absence de catalyseur) et en présence de HZSM-5 (un catalyseur fréquemment utilisé). Le meilleur catalyseur à base de Nb, $\text{Nb}_x\text{Mn}_y\text{O}_z$, a présenté des performances similaires à celles de HZSM-5 en termes de sélectivité en phase liquide et de réduction des produits indésirables, bien qu'ils présentent des propriétés acides très différentes. Ces résultats suggèrent que les sites acides de Lewis présents dans $\text{Nb}_x\text{Mn}_y\text{O}_z$ ont été convertis en sites acides de Brønsted en présence de l'eau formée lors de la pyrolyse et de températures élevées. Ce phénomène a été validé par la réaction modèle de craquage du cumène, qui a confirmé une modification réversible des propriétés acides des oxydes métalliques dans des conditions similaires à celles rencontrées par le catalyseur lors de la réaction de pyrolyse.

Dans un second temps, l'effet des contaminants que l'on retrouve couramment mélangés au bois dans les déchets de construction et de démolition (peintures, vernis et plastique) a été étudié. Des matières premières modèles ont été préparées en imprégnant les copeaux de bois de hêtre avec des peintures et vernis commerciaux et avec les composés inorganiques individuels présents dans ces matériaux (TiO_2 , CaCO_3 et BaSO_4). Ces minéraux restent dans les résidus solides et les propriétés des bio-huiles ne sont pas modifiées par la présence de contaminants. Grâce à la configuration ex situ du procédé, le catalyseur a pu être récupéré séparément des résidus solides, évitant le dépôt de contaminants sur le catalyseur.

Enfin, la co-pyrolyse des copeaux de bois de hêtre et du polyamide-6 (PA6) a entraîné une désactivation partielle du catalyseur, affectant principalement la formation de produits gazeux. Le caprolactame est le principal produit formé par la décomposition du PA6 et des produits azotés sont trouvés aussi bien qu'en phase organique qu'en phase aqueuse. La co-pyrolyse du polyamide-6 et du bois de hêtre permet de réduire la quantité de dépôts carbonés sur le catalyseur, mais des composés azotés se retrouvent dans les bio-huiles, ce qui est défavorable à leur utilisation comme carburant, étant donné qu'il faudrait ensuite un traitement HDN pour éliminer ces composés.

Mots-clés :Biomasse ; Pyrolyse ; conversion catalytique; Contaminants ;Plastiques