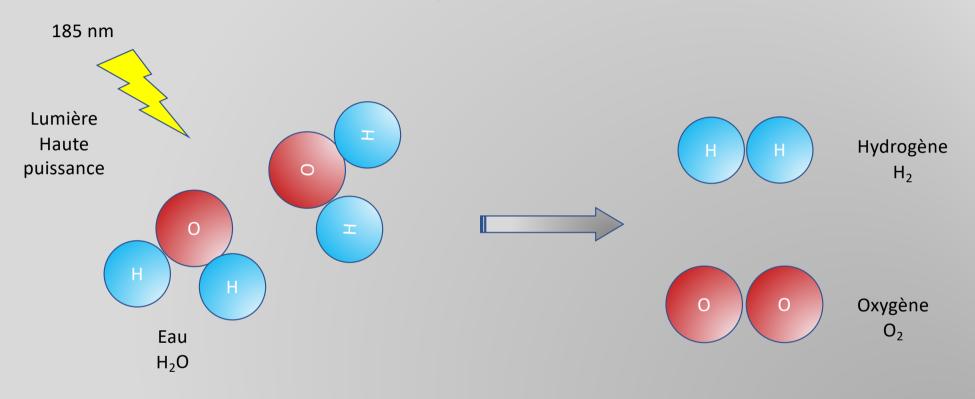


Photo-pyrolyse de la biomasse et des polymères

Photoproduction d'hydrogène et de carbone solide

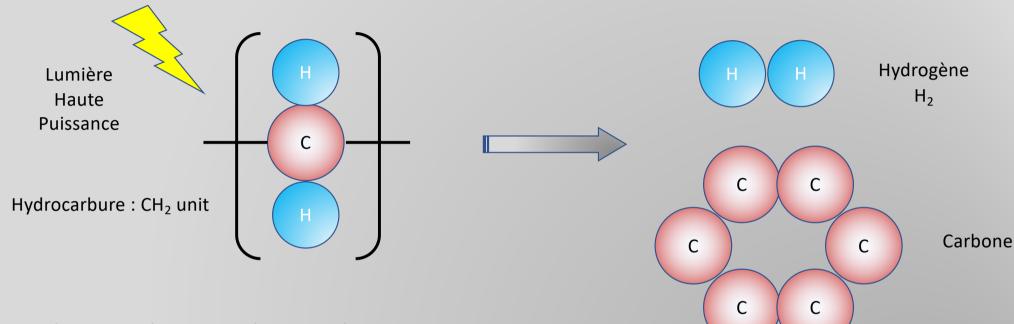
Photo-fragmentation de l'eau



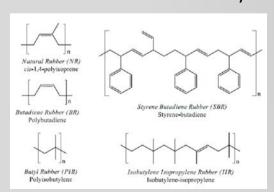
Par électrolyse : 65 Wh/g H₂

2g H₂ pour 18 g d'eau 11% en masse

Photo-fragmentation des hydrocarbures



Elastomère : Butadiène and styrène butadiène



2 g H₂ pour 14 g d'hydrocarbure 14 % en masse

Proportion massique d'hydrogène

Matière	Formule	% massique en H ₂
Méthane	CH ₄	25.0
Essence 95	C_7H_{16}	16.0
Octane	C ₈ H ₁₈	15.9
Diesel	$C_{7.25}H_{13}$	13.0
Elastomère	$(C_5H_8)_n$	11.8
Eau	H ₂ O	11.1
Cellulose	$(C_6H_{10}O_5)_n$	5.8

Il y a autant d'hydrogène dans un hydrocarbure de formule $(CH_{1.5})_n$ que dans l'eau

Energie de liaison et de dissociation

En chimie, l'énergie de liaison (*E*) est la mesure de la force d'une liaison chimique. Elle représente l'énergie requise pour briser une mole de molécules en atomes individuels. Par exemple, l'énergie de la liaison carbone-hydrogène dans le méthane, *E*(C–H), est l'enthalpie nécessaire pour casser une molécule de méthane en un atome de carbone et quatre atomes d'hydrogène, divisée par 4.

L'énergie de liaison ne doit pas être confondue avec l'énergie de dissociation de liaison, qui est, en dehors du cas particulier des molécules diatomiques, une quantité différente. L'énergie de liaison représente en fait la moyenne des énergies de dissociation de liaison d'une molécule.

Wikipedia

Energies de dissociation de liaisons

Liaison	Liaison	Energie de dissociation		Light
		kJ/mol	eV	nm
С–Н	liaison carbone- hydrogène	410	4,25	292
C-F	liaison carbone-fluor	490	5,08	244
C-CI	liaison carbone-chlore	331	3,43	361
C–Br	liaison carbone-brome	285	2,95	420
C-C	liaison carbone-carbone	347–356	3,60–3,69	340
CI–CI	dichlore	242	2,51	494
Br–Br	dibrome	192	1,99	623
I–I	diiode	151	1,57	790
H–H	dihydrogène	436	4,52	274
О–Н	hydroxyle	460	4,77	260
0=0	dioxygène	497	5,15	240
N≡N	diazote	945	9,79	127

Energies de dissociation de liaisons dans les hydrocarbures

Liaison	Liaison	Energie de dissociation	Light
Liaison	<u> </u>	kJ/mol	nm
H ₃ C–H	Liaisons C-H du groupe méthyle	439	272
C ₂ H ₅ -H	Liaisons C–H du groupe éthyle	423	283
(CH ₃) ₃ C–H	Liaisons C–H tertiaires	404	296
CH ₂ =CH-H	Liaisons C–H du groupe vinyle	464	258
HC≡C-H	Liaisons C–H acétyléniques	556	215
C ₆ H ₅ -H	Liaisons C–H du groupe phényle	473	253
CH ₂ =CHCH ₂ -H	Liaisons C–H allyliques	372	321
C ₆ H ₅ CH ₂ -H	Liaisons C–H benzyliques	377	317
H ₃ C-CH ₃	Liaisons C–C alcanes	347–356	342
H ₂ C=CH ₂	Liaisons C=C alcène	611–632	193
HC≡CH	Liaisons triples C≡C alcyne	837	143

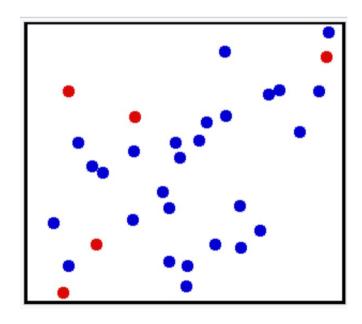
Théorie cinétique des gaz

La température d'un gaz est une fonction de l'énergie cinétique des molécules qui le composent

$$T = \frac{M < v^2 >}{3R}$$

M = masse molaire , e.g. 2 pour H_2 , 18 pour H_2O

Lors des collisions, l'énergie cinétique peut être utilisée pour casser des liaisons chimiques.



Pyrolyse

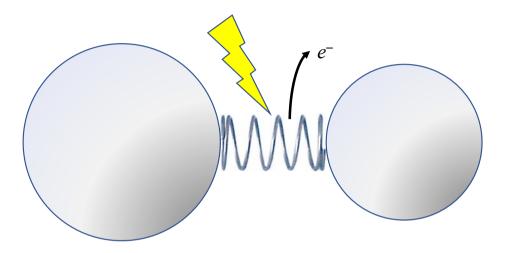
Les liaisons chimiques entre atomes sont comme des ressorts qui vibrent.

Lors de collisions, les ressorts emmagasinent ou donnent de l'énergie.

La lumière infrarouge est absorbée par les ressorts qui emmagasinent de l'énergie.

Si l'énergie reçue est trop grande, le ressort casse. Plus la température est élevée, plus les collisions sont violents.

Photolyse



Les liaisons chimiques entre atomes sont composées d'électrons, disposées sur des niveaux d'énergie.
La lumière UV ou visible peut éjecter des électrons, ce qui peut résulter en une cassure de la liaision.

Pyrolyse

La pyrolyse consiste à chauffer des molécules pour les casser en plus petites molécules comme du CO₂.

La chaleur dans un four de pyrolyse provient soit d'une combustion interne soit du chauffage des parois du four.

La pyrolyse de la biomasse est un procédé de décomposition de la matière organique par chauffage (100 à 500°C) en l'absence d'oxygène.

Les produits obtenus incluent :

- Syngaz (gaz de synthèse): H₂, CO, CH₄, etc.
- Bio-combustibles
- Biochar, un carbone solide avec des applications dans l'industrie et l'agriculture

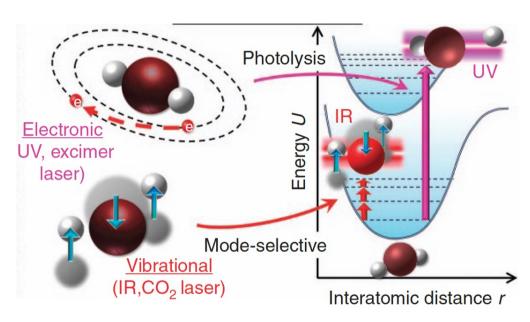
Photo-pyrolyse

La photo-pyrolyse consiste à chauffer des molécules sous illumination intense pour les casser en plus petites molécules comme du CO₂ par un mélange de pyrolyse et de photolyse

La lumière est en partie absorbée par les molécules et en partie absorbée par les parois du container.

En utilisant des flashs de lumière blanche intenses, la température à l'intérieur du container monte à plus de 1000° C pour quelques millisecondes. La collision des molécules excitées par la lumière conduit à la production de petites molécules gazeuses et de solides, tous les liquides étant vaporisés et pyrolisés.

Absorption de la lumière par les molécules



Light: Science & Applications (2018) 7, 17177

L'absorption de lumière UV et visible conduit à une excitation électronique des molécules

L'absorption de lumière infra-rouge conduit à une excitation vibrationnelle des molécules

Couplage des énergies électroniques et vibrationnelles

Une autre manière de casser des liaisons chimiques est d'utiliser la lumière pour accroitre l'énergie interne des molécules (énergie électronique ou vibrationnelle) jusqu'à la rupture des liaisons.

Dissociation moléculaire

La dissociation est l'une des réactions chimiques les plus simples, où une molécule se sépare en deux fragments ou plus, c'est-à-dire d'autres molécules, atomes, ions ou radicaux. Comprendre les mécanismes de dissociation des réactions est essentiel car cette connaissance peut être le guide du monde complexe des processus biomoléculaires. Pourtant, les voies de dissociation peuvent rester insaisissables dans des systèmes plus vastes, constitués de plus de trois atomes.

Jusqu'à récemment, seuls deux mécanismes de dissociation étaient connus :

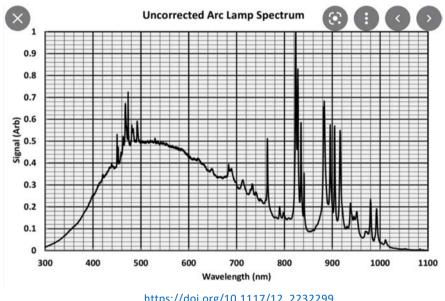
- (1) étirer un lien jusqu'à ce qu'il se brise;
- (2) dissociation sur une barrière d'énergie potentielle à travers un état de transition, où les électrons sont réarrangés de sorte que les anciennes liaisons sont rompues et de nouvelles sont formées.

Récemment, une troisième modalité de dissociation a été découverte des réactions « d'itinérance », qui ne suivent pas la mécanique conventionnelle de la théorie des états de transition. Dans ce dernier type de réactions chimiques, un atome se « balade », ou « erre », autour du fragment moléculaire jusqu'à ce qu'il trouve un autre partenaire atomique avec lequel établir une liaison et quitte la molécule.

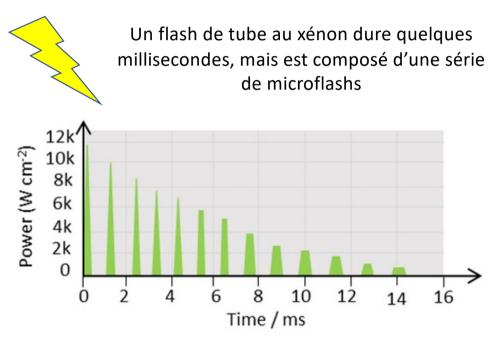
Lampe flash au Xénon



Une lampe flash au xénon est une lampe à décharge, où la lumière est émise lors du passage d'un courant électrique entre deux électrodes dans un tube contenant du xénon ionisé à haute pression. Ce flash émet de la lumière blanche dont le spectre d'émission se rapproche de celui du soleil.

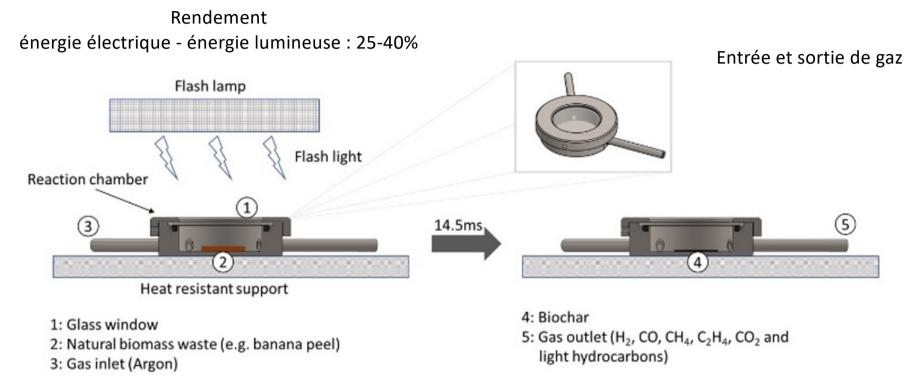


https://doi.org/10.1117/12. 2232299



Flash d'un tube au xénon composé d'une succession de microflashs. Tension entre électrodes: 575 V

Réacteur de photo-pyrolyse avec une lampe flash au xénon



Le réacteur ressemble par sa structure et ses dimensions à une montre avec une coupelle en acier et un couvercle en verre

La biomasse séchée en poudre est placée au fond la coupelle. Après fermeture du réacteur, l'air est remplacé par un gaz inerte (Argon). Quelques flashs suffisent pour photo-pyrolyser l'échantillon.

Hydrogène de banane



- 1. Acheter une banane équitable
- 2. Manger la banane
- 3. Sécher et moudre la peau
- 4. Exposer la poudre à une lampe flash au xénon en l'absence d'oxygène
- 5. Récupérer l'hydrogène et le carbone produits.

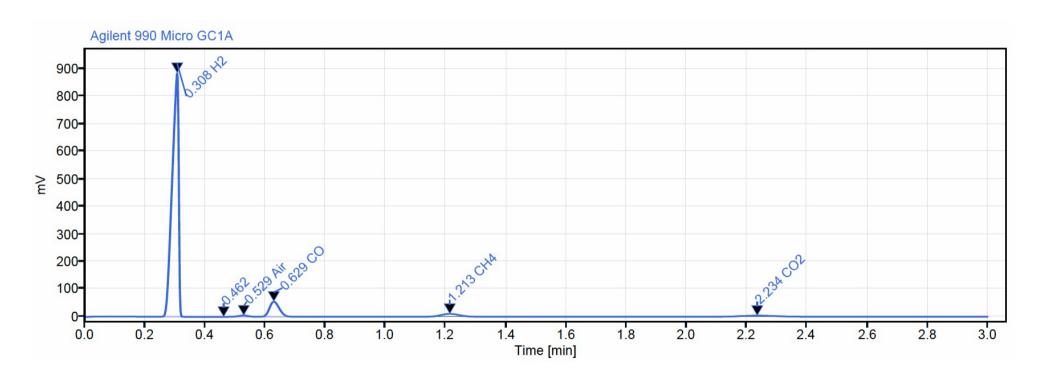
La peau de banane contient environ 60% de carbohydrates, 30% de fibres (cellulose, lignine, hémicellulose), de l'eau et des protéines.

La production annuelle de bananes est de 115 millions de tonnes. La production annuelle de peau (35 à 40%) est de l'ordre de 40 millions de tonnes. Avec 10% de matière sèche, cela représente 4 millions de tonnes par an.

Un kilo de poudre de bananes séchées produit 100 litres d'hydrogène = 0.1 Nm³ = 9 grammes d'hydrogène, soit environ 1% en masse.

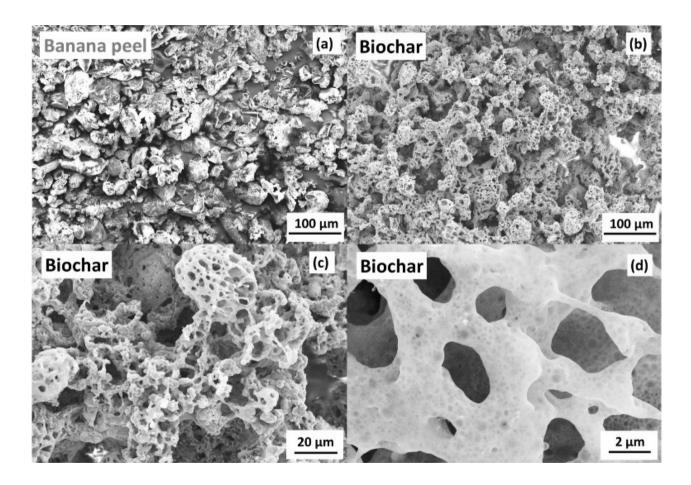
Si toutes les peaux de bananes du monde servaient à la production d'hydrogène, la production annuelle serait de 40'000 tonnes, soit la production d'un électrolyseur de 300 MW

Analyse des gaz de photo-pyrolyse Peau de banane





Biochar de banane



Biochar : Carbone poreux

Microscopie électronique de poudre de peau de banane séchée (a) et de biochar à différents grossissements. 5 flashs avec une tension de 575V.

Hydrogène de marc de café



- 1. Acheter du café équitable
- 2. Faites un bon café à votre goût
- 3. Sécher le marc
- 4. Exposer le marc à une lampe flash au xénon en l'absence d'oxygène
- 5. Récupérer l'hydrogène et le carbone produits.

La production mondiale de café est d'environ 10 millions de tonnes.

Le marc de café contient surtout des composés lignocellulosiques.

1 kg de marc de café produit environ 50 g d'hydrogène, i.e. 5%.

Si tout le marc de café du monde était photo-pyrolysé, la production annuelle d'hydrogène serait 500'000 tonnes, soit la production d'un électrolyseur de 4 GW.

Table 1 Chemical composition of spent coffee grounds and coffee silverskin

From: Chemical, Functional, and Structural Properties of Spent Coffee Grounds and Coffee Silverskin

Chemical components	Composition (g/100 g dry material)	Composition (g/100 g dry material)		
	Spent coffee grounds	Coffee silverskin		
Cellulose (Glucose)	12.40 ± 0.79	23.77±0.09		
Hemicellulose	39.10 ± 1.94	16.68 ± 1.30		
Arabinose	3.60 ± 0.52	3.54±0.29		
Mannose	19.07 ± 0.85	1.77±0.06		
Galactose	16.43±1.66	3.76 ± 1.27		
Xylose	nd	7.61±0.02		
Lignin	23.90±1.70	28.58 ± 0.46		
Insoluble	17.59 ± 1.56	20.97 ± 0.43		
Soluble	6.31±0.37	7.61 ± 0.16		
Fat	2.29 ± 0.30	3.78 ± 0.40		
Ashes	1.30 ± 0.10	5.36 ± 0.20		
Protein	17.44 ± 0.10	18.69 ± 0.10		
Nitrogen	2.79 ± 0.10	2.99 ± 0.10		
Carbon/nitrogen (C/N ratio)	16.91±0.10	14.41±0.10		
Total dietary fiber	60.46 ± 2.19	54.11±0.10		
Insoluble	50.78±1.58	45.98 ± 0.18		
Soluble	9.68±2.70	8.16±0.90		

Results are expressed as mean \pm standard deviation; n = 3. nd not detected

Food and Bioprocess Technology volume 7, pages 3493–3503 (2014)

Photo-pyrolyse du marc de café



Dark brown used coffee beans ground to a particle size of 200-400 nm

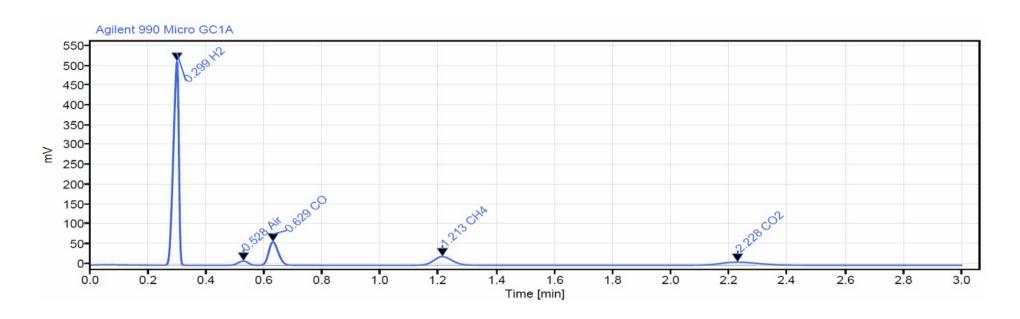


Flashing for 12 s

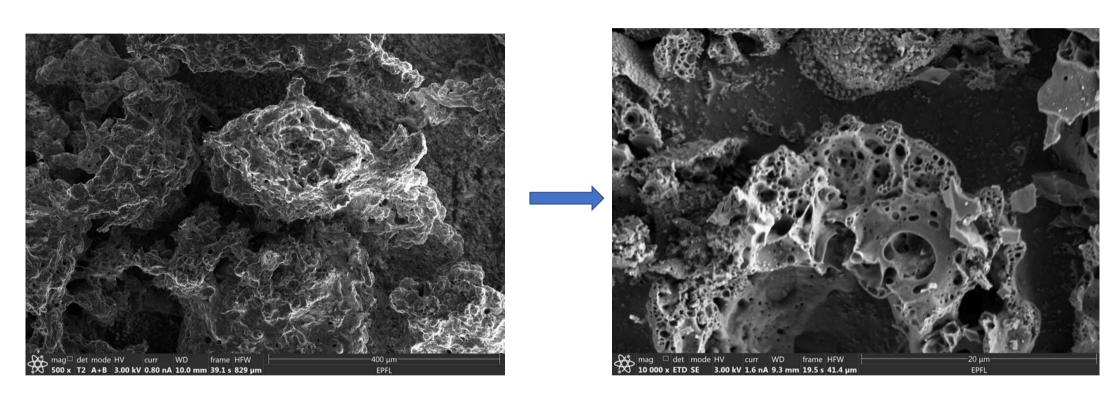


Completely converted black powder obtained after flashing

Analyse des gaz de photo-pyrolyse Marc de café



Biochar de marc de café



Marc de café Biochar de café

Hydrogène de pneumatiques



- 1. Récupérer des pneus usagés
- 2. Séparer le caoutchouc (41%)
- 3. Broyer le caoutchouc en poudre
- 4. Exposer la poudre de caoutchouc à une lampe flash au xénon en l'absence d'oxygène
- 5. Récupérer l'hydrogène et le carbone produits.

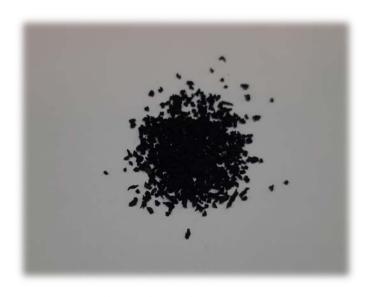
La production mondiale de pneus est de 20 millions de tonnes, soit environ 8 millions de tonnes de caoutchouc

Le caoutchouc ne contient que de l'hydrogène et de carbone.

1 kg de poudre de caoutchouc produit environ 50 g d'hydrogène. i.e. 5%.

Si tout le caoutchouc des pneus usagés du monde était photo-pyrolysé, la production annuelle d'hydrogène serait 500'000 tonnes, soit la production d'un électrolyseur de 4 GW.

Photo-pyrolyse de caoutchouc



Particles of used tyres (1000 µm)

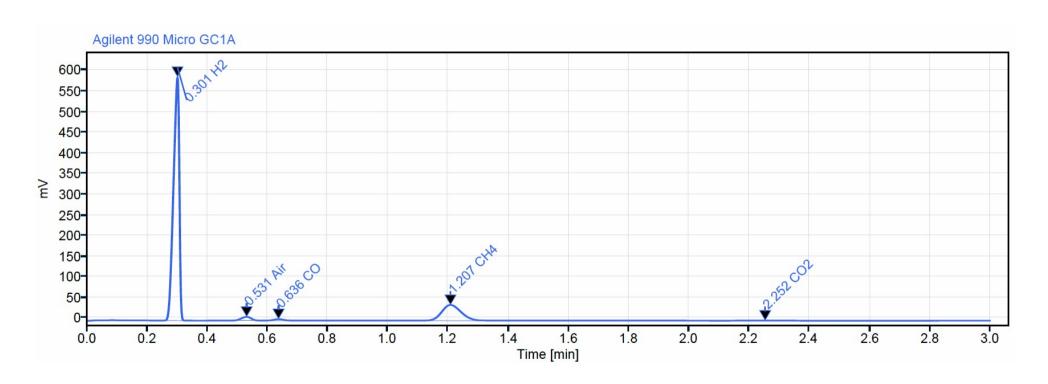


Flash Light Irradiation for 24s

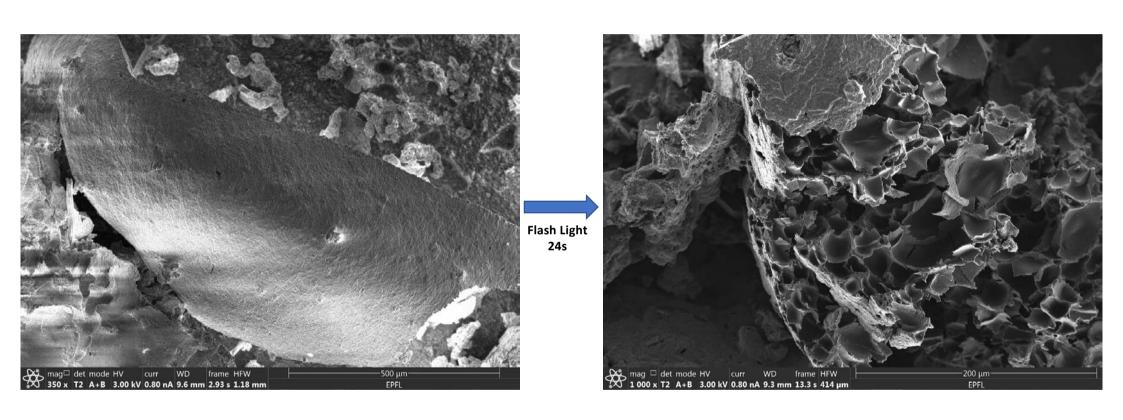


Completely converted to **Carbon** and Hydrogen after flashing (20 μm)

Analyse des gaz de photo-pyrolyse Caoutchouc



Biochar de caoutchouc



Poudre de caoutchouc

Biochar de caoutchouc

Photo-pyrolyse solaire



La photo-pyrolyse solaire consisterait à concentrer à l'aide de réflecteurs la lumière du soleil sur des tubes en quartz, et à faire passer rapidement de la poudre de déchets à traiter pour récupérer l'hydrogène et le biochar.