THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

Institut National Polytechnique de Toulouse (INP Toulouse)

Discipline ou spécialité :

Génie des Procédés et de l'Environnement

Présentée et soutenue par :

M. KIM LE THANH

le lundi 16 novembre 2015

Titre :

ESPECES CONDENSABLES ISSUES DE TORREFACTION DE BIOMASSES LIGNOCELLULOSIQUES: CARACTERISATION AUX ECHELLES LABORATOIRE ET PILOTE

Ecole doctorale :

Mécanique, Energétique, Génie civil, Procédés (MEGeP)

Unité de recherche :

Laboratoire de Génie Chimique (L.G.C.)

Directeur(s) de Thèse :

M. MICHEL MEYER

M. JEAN-MICHEL COMMANDRE

Rapporteurs :

M. FRÉDÉRIC MARIAS, UNIVERSITE DE PAU ET DES PAYS DE L ADOUR

M. MATHIEU PETRISSANS, UNIVERSITE DE LORRAINE

Membre(s) du jury :

M. JEAN STEPHANE CONDORET, INP TOULOUSE, Président

M. JEAN-MICHEL COMMANDRE, CIRAD MONTPELLIER, Membre

Mme CAPUCINE DUPONT, CEA GRENOBLE, Membre

M. MICHEL MEYER, INP TOULOUSE, Membre

M. THIERRY MELKIOR, CEA GRENOBLE, Membre

ESPÈCES CONDENSABLES ISSUES DE TORRÉFACTION DE BIOMASSES LIGNOCELLULOSIQUES : CARACTÉRISATION AUX ÉCHELLES LABORATOIRE ET PILOTE

Avant-propos

Les travaux de cette thèse de doctorat ont été financés :

- par l'ADEME, dans le cadre du programme Thèses 2012 ;
- par l'ANR, dans le cadre du projet INVERTO (ANR-12-BIME-0008) ;
- par le Cirad.







Remerciements

Une thèse de doctorat est écrite par une seule personne[1]. Dans l'esprit de beaucoup, peu au fait du fonctionnement des laboratoires, une thèse est même l'œuvre d'un vieil étudiant, lâché dans la nature, passant sa journée dans la bibliothèque universitaire à lire des livres, et peu attentif à l'idée que ses travaux puissent servir à quelque chose. En réalité, la thèse de doctorat est un accomplissement collectif, le fruit d'un travail collaboratif impliquant de nombreuses personnes. Lorsque le jury m'a attribué le titre de docteur, c'est autant ces personnes qui sont récompensées que moi-même, et je tiens donc à les remercier. Néanmoins, je ne suis pas d'un naturel très expansif, alors ces quelques mots de remerciement n'exprimeront probablement qu'imparfaitement ma reconnaissance. Mais je vais faire de mon mieux !

Je profite donc de ces pages pour remercier sincèrement…

Les membres du jury, pour avoir accepté d'évaluer la qualité de mes travaux, pour m'avoir nommé au prix Léopold Escande, et m'avoir aidé à mettre la dernière main au manuscrit, suite aux remarques et questions lors de la soutenance.

Michel, pour nous avoir aidés, Jean-Michel et moi, à nous poser les bonnes questions, pour nous avoir aidés à trouver les réponses, pour tout le temps passé en réunions téléphoniques et en réunions de projet, pour avoir toujours cette attitude constructive, critique, sans complaisance, et qui aide à aller de l'avant.

Jean-Michel, pour ta patience, ta disponibilité, pour m'avoir recruté, pour avoir pris le temps de répondre à mes 8 000 questions (10 par jour à peu près), pour m'avoir aidé à résoudre bien des problèmes, autant scientifiques que techniques, sur le réacteur pilote, pour m'avoir fait confiance pour partir en conférences, notamment à Montréal, pour ta relecture attentive et constructive du manuscrit, de mes présentations, articles et autres résumés. En bref, je te remercie pour avoir contribué autant à mes travaux de thèse !

Les collègues du CEA et du LGC, grâce à qui le projet de recherche s'est particulièrement bien déroulé. Le professionnalisme et la rigueur se sont parfaitement conjugués avec la bonne humeur. Je remercie en particulier Mylène, Elvira, Capucine, Sébastien et David pour la qualité et la transparence de nos échanges.

Les collègues du Cirad avec qui j'ai travaillé, en particulier Éric, Ghislaine et Jérémy, sans qui toutes les expériences de torréfaction et analyses des produits auraient été impossibles. Je

[1] Dans le cas présent, c'est moi. Je le précise à toutes fins utiles.

me joins donc à tous les anciens doctorants du laboratoire pour dire à quel point votre aide est indispensable. Merci pour tout ! Un grand merci aussi à Nathalie, Anthony, François, Laurent, Joël, Bruno, Gilles, Sébastien, Nicolas, Christine, Pierrot, Serge, pour votre bonne humeur au quotidien.

Tous les stagiaires avec qui j'ai travaillé, en particulier Léa, Vincent et Vinícius. Vos contributions à ma thèse ont été considérables et je vous en remercie ! Je remercie également celles et ceux avec qui j'ai simplement pris un café ~~ou une bière~~, comme Boubou, Victor, Zineb, Benoît, Félix, Amandine, Gabriel, Ludovic et bien d'autres. Votre rôle est essentiel pour le fonctionnement du laboratoire, et on ne vous le rappelle peut-être pas suffisamment.

Les copains de Montpellier, notamment Frangip, Jean-Marie, Claudia, Estelle, Agathe, Vincent, Romain, Davy, Elsa, Christian, Rémi, Pierrick, les Julien, Jérémy, et un tas d'autres. Ces trois dernières années ont été très belles, tous comptes faits, et vous y êtes pour beaucoup !

Les Simon, Elias, Brice, Miguel, Lucélia, Maíra, Aristide, Éric, Gwendal, Alexandre, Xavier, Mathieu et autres doctorantes, doctorants, étudiants de troisième cycle, étudiants professionnels, PhD students que j'ai rencontrés ou dont j'ai lu la thèse, ~~qui rechignent à entrer dans la vie active et qui lambinent au lieu de chercher un vrai boulot~~ : pour s'être encouragés, entraidés, pour me laisser râler, critiquer et pleurer en toute quiétude. Et à l'attention particulière de celles et ceux n'ayant pas encore soutenu : gardez toujours à l'esprit les trois commandements essentiels de la thèse, et tout ira bien !

Lucie, pour me soutenir et surtout me supporter, pour m'encourager à donner le meilleur de moi-même, et pour tout ce qu'on partage tous les deux.

Ma sœur, mon frère et mes parents, pour m'avoir soutenu dans mes choix professionnels et personnels, et pour avoir toujours été là pour moi.

Table des matières

AVANT-PROPOS 2

REMERCIEMENTS 4

TABLE DES MATIÈRES 6

NOMENCLATURE 10

INTRODUCTION 15

CHAPITRE 1 VALORISATION ÉNERGÉTIQUE DE LA BIOMASSE LIGNOCELLULOSIQUE 21

1.1. Introduction 21

1.2. Transition énergétique et positionnement de la biomasse-énergie 21
1.2.1. Contexte énergétique : des problématiques globales et locales 21
1.2.2. Ressources et procédés de valorisation énergétique de biomasse 25

1.3. Biomasse lignocellulosique 29
1.3.1. Définitions et classification 29
1.3.2. Composition chimique de la biomasse lignocellulosique 30
1.3.3. Inconvénients de la biomasse lignocellulosique 37

1.4. Torréfaction de biomasse lignocellulosique 38
1.4.1. Introduction 38
1.4.2. Principe et étapes de la torréfaction 38
1.4.3. Bilan matière 39
1.4.4. Propriétés des produits de torréfaction 40
1.4.5. Cinétique de perte de masse du solide 48

1.5. Technologies de torréfaction 50
1.5.1. Torréfaction à l'échelle industrielle et du démonstrateur 50
1.5.2. Torréfaction à l'échelle pilote 53

1.6. Synthèse et conclusion 58

CHAPITRE 2 ESPÈCES CONDENSABLES DE TORRÉFACTION : ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE 61

2.1. Introduction 61

2.2. Composition des espèces condensables de torréfaction 61
2.2.1. Espèces identifiées 62
2.2.2. Teneurs et quantification des espèces condensables 64

2.3. Mécanismes et cinétiques de formation des espèces condensables et incondensables 65
2.3.1. Espèces formées par dégradation de la cellulose 65
2.3.2. Espèces formées par dégradation des hémicelluloses 66
2.3.3. Espèces formées par dégradation de la lignine 66
2.3.4. Espèces formées par dégradation de tous les constituants 67
2.3.5. Influence des minéraux 68
2.3.6. Cinétique de formation des espèces condensables et incondensables 69

2.4. Méthodes de récupération et d'analyse des condensables de torréfaction 70
2.4.1. Revue des études des espèces condensables de torréfaction 71
2.4.2. Méthodes de récupération des condensables 74
2.4.3. Analyse par chromatographie en phase gazeuse 80
2.4.4. Analyse par chromatographie en phase liquide 85
2.4.5. Analyse en phase gazeuse 88
2.4.6. Conclusion 89

2.5. Synthèse et conclusion 90

CHAPITRE 3 CARACTÉRISATION DES PRODUITS DE TORRÉFACTION DE BIOMASSES LIGNOCELLULOSIQUES : ÉTUDE EN LIT FIXE À L'ÉCHELLE LABORATOIRE 95

3.1. Introduction et objectifs 95

3.2. Biomasses, réacteur et dispositifs d'analyse 95
3.2.1. Biomasses étudiées 95
3.2.2. Réacteur de torréfaction Aligator 98
3.2.3. Dispositifs d'analyse des gaz condensables et incondensables 111
3.2.4. Analyse des phases adsorbantes 115

3.3. Résultats et discussion 116
3.3.1. Bilans 116
3.3.2. Analyse des biomasses torréfiées 119
3.3.3. Analyse des gaz incondensables 123
3.3.4. Analyse des espèces condensables 127

3.4. Conclusion et perspectives 139

CHAPITRE 4 CONCEPTION, AMÉLIORATION ET CARACTÉRISATION D'UN RÉACTEUR DE TORRÉFACTION EN CONTINU À L'ÉCHELLE PILOTE 143

4.1. Introduction et objectifs 143

4.2. Cahier des charges 143
4.2.1. Spécifications relatives à la torréfaction du solide 143
4.2.2. Spécifications relatives aux espèces condensables et incondensables 144

4.3. Description du réacteur 144

4.1. Caractérisation du réacteur de torréfaction 150
4.1.1. Préparation des biomasses 150
4.1.2. Doseur pondéral et débit massique de biomasse 151
4.1.3. Atmosphère gazeuse du réacteur 153
4.1.4. Vitesse et temps de séjour des gaz 154
4.1.5. Temps de séjour de la biomasse 156
4.1.6. Durée de mise en régime thermique du réacteur 160
4.1.7. Profils de température du tube réacteur 162
4.1.8. Influence du débit de N_2 165
4.1.9. Influence du taux de remplissage du réacteur 166

4.2. Conception et assemblage du système de récupération des espèces condensables 168
4.2.1. Objectifs 169
4.2.2. Conception du système de récupération des espèces condensables 169
4.2.3. Assemblage du système de récupération des espèces condensables 175

4.3. Synthèse et conclusion 178

CHAPITRE 5 TORRÉFACTION ET RÉCUPÉRATION FRACTIONNÉE DES ESPÈCES CONDENSABLES À L'ÉCHELLE PILOTE 183

5.1. Introduction et objectifs 183

5.2. Biomasses étudiées et adaptation du protocole d'analyse des produits 184
5.2.1. Biomasses étudiées 184
5.2.2. Adaptation du protocole d'analyse des produits 186

5.3. Protocole expérimental 187

5.4. Torréfaction de pin, frêne, miscanthus et paille de blé 188
5.4.1. Introduction 188
5.4.2. Conditions opératoires 188
5.4.3. Bilans 190
5.4.4. Analyse des produits de torréfaction 192
5.4.5. Synthèse 206

5.5. Torréfactions lente et rapide 207
5.5.1. Introduction 207
5.5.2. Conditions opératoires et bilans matière 208
5.5.3. Comparaison des produits de torréfaction lente et rapide 209
5.5.4. Synthèse 213

5.6. Conclusion et perspectives 214

CONCLUSION ET PERSPECTIVES 219

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES 225

ANNEXES 243

Nomenclature

Sigles et abréviations

A_0	Facteur pré-exponentiel	s^{-1}
AIF	*All-ion fragmentation*	
ATG	Analyse ou analyseur thermogravimétrique	
CHL	Cellulose-hémicelluloses-lignine	
CH_4	Méthane	
CO_2	Dioxyde de carbone	
CO	Monoxyde de carbone	
Cp	Capacité thermique massique	$J.kg^{-1}.K^{-1}$
D	Dimension caractéristique	m
DGP	1,4:3,6-dianhydro-α-d-glucopyranose	
DME	Diméthyléther	
E_A	Énergie d'activation	$J.mol^{-1}$
EEHV	Ester éthylique d'huile végétale	
EMHV	Ester méthylique d'huile végétale	
ESI	*Electrospray ionisation*	
ETBE	Ethyl tertio-butyl ether	
FTIR	*Fourier transform infrared spectroscopy*	
GC-FID	*Gas chromatography-flame ionisation detector*	
GC-GC	*Heart cutting two-dimensional gas chromatography*	
GCxGC	*Comprehensive two-dimensional gas chromatography*	
GC-MS	*Gas chromatography-mass spectrometry*	
GC-TCD	*Gas chromatography-thermal conductivity detector*	
GPC	*Gel permeation chromatography*	
h	Coefficient de transfert par convection	$W.K^{-1}.m^{-2}$
HCD	*Higher energy collisional dissociation*	
HPLC	*High-performance liquid chromatography*	
IEC	*Ion exchange chromatography*	
$k_{torréf}$	Constante cinétique de torréfaction	s^{-1}
LAC	3,6-dioxabicyclo[3.2.1]octan-2-one,1-hydroxy-,(1R)	
Micro-GC	Micro chromatographie en phase gazeuse	
N_2	Diazote	
NIST	*National institute of standards and technology*	

Nu	Nombre de Nusselt	
PCI	Pouvoir calorifique inférieur	$MJ.kg^{-1}$
PCS	Pouvoir calorifique supérieur	$MJ.kg^{-1}$
PID	Proportionnel intégral dérivé	
Pr	Nombre de Prandtl	
Re	Nombre de Reynolds	
SPA	*Solid-phase adsorption*	
SPME	*Solid-phase microextraction*	
UNIFAC	*Universal functional activity coefficient*	
Unité G	Unité guaïacyl	
Unité H	Unité hydroxyphényl	
Unité S	Unité syringyl	
y_E	Rendement énergétique	%

Lettres grecques

λ	Conductivité thermique	$W.m^{-1}.K^{-1}$
μ	Viscosité dynamique	Pa.s
ρ	Masse volumique	$kg.m^{-3}$
σ	Constante de Stefan-Boltzmann	$W.m^{-2}.K^{-4}$
τ_{cond}	Temps caractéristique de conduction	s
τ_{conv}	Temps caractéristique de convection	s
τ_{ray}	Temps caractéristique de rayonnement	s
$\tau_{torréf}$	Temps caractéristique de torréfaction	s
ω	Émissivité	

INTRODUCTION

“-You can’t even call this a war.
-Why not?
-Wars end.”
Herc et Carver

Introduction

Contexte et enjeux

Dans le contexte mondial actuel de hausse de la demande en énergie, de changement climatique et d'épuisement des ressources fossiles, le recours aux sources d'énergie renouvelables semble être une solution adaptée et pérenne. Parmi ces sources d'énergie, la biomasse est une source de carbone renouvelable et une alternative aux ressources fossiles, et en particulier au pétrole pour la production de carburants et de produits chimiques. Certains procédés de valorisation énergétique de la biomasse sont matures sur le plan industriel, tels que la combustion, la méthanisation, l'extraction des lipides et la fermentation alcoolique. D'autres voies de valorisation énergétique et matière de la biomasse sont actuellement explorées. Parmi celles-ci, les procédés de conversion thermochimique de la biomasse lignocellulosique, tels que la pyrolyse et la gazéification, semblent particulièrement prometteurs. En effet, la compétition avec l'usage alimentaire des produits agricoles est limitée. De plus, l'intégralité de la plante est valorisable et les ressources mobilisables sont variées (bois et sous-produits du bois, résidus agricoles, cultures énergétiques…). Enfin, les procédés de conversion thermochimique permettent la production de chaleur, d'électricité, de biocarburants et de produits chimiques.

Si la diversité des ressources végétales valorisables est un atout, c'est également un défi scientifique et technologique à relever. En effet, leurs propriétés physico-chimiques (taux d'humidité, teneur en carbone, minéraux…) sont variables, ce qui rend plus complexe la conception et la conduite du procédé. D'autre part, l'amélioration des rendements matière et énergie, à l'échelle industrielle, nécessite de valoriser au mieux les flux du procédé considéré. Ceci rendrait la filière de valorisation de la biomasse lignocellulosique plus compétitive économiquement, et améliorerait également son impact environnemental.

Pour adapter les ressources de biomasse lignocellulosique aux procédés, diverses étapes de prétraitement sont généralement nécessaires. La torréfaction en tant qu'opération de prétraitement thermique est particulièrement intéressante. Celle-ci s'opère généralement entre 200 et 300 °C, entre quinze minutes et plusieurs heures, en atmosphère inerte. Par rapport à la biomasse brute, la biomasse torréfiée possède un contenu énergétique plus élevé, nécessite moins d'énergie pour son broyage et est plus hydrophobe.

Outre le solide torréfié, la torréfaction entraîne la formation de gaz condensables et incondensables. Dans les quelques procédés existants connus, les gaz sont brûlés afin d'apporter de l'énergie à l'étape de torréfaction (Kleinschmidt, 2011). Pourtant, les espèces

condensables de torréfaction contiennent des composés dont beaucoup sont identiques à ceux habituellement valorisés dans l'industrie chimique. Ainsi, la valorisation matière des espèces condensables semble une voie pertinente, afin d'optimiser l'étape de torréfaction et apporter un bonus économique.

Dans ce contexte, le projet INVERTO (Innovation en chimie verte pour la torréfaction, ANR-12-BIME-0008) a pour objectif d'étudier la faisabilité et l'intérêt de cette filière de valorisation chimique des espèces condensables de torréfaction. Ce projet est financé par l'Agence nationale de la recherche (ANR) et a débuté en octobre 2012 pour 36 mois. Il implique la participationdu CEA Grenoble (Commissariat à l'énergie atomique), du LGC (Laboratoire de génie chimique), de PCAS (Produits chimiques et auxiliaires de synthèse) et du Cirad.

Problématique et objectif

Ces travaux de thèse s'inscrivent dans le cadre du projet INVERTO.

Les espèces condensables issues de torréfaction de biomasse lignocellulosique ont été peu étudiées jusqu'à maintenant. Leur composition chimique et leurs propriétés physico-chimiques sont encore peu connues. Il est néanmoins établi que de l'eau, des acides carboxyliques, des composés carbonylés sont présents dans les espèces condensables (Dupont et al., 2011). Afin d'évaluer la possibilité d'une valorisation chimique, les proportions de chaque composé devraient être mesurées avec précision, ce qui permettra également d'évaluer la fraction inconnue des espèces condensables. À l'instar des huiles de pyrolyse, la composition chimique des espèces condensables de torréfaction est très complexe et nécessite un développement analytique.

D'autre part, la récupération des espèces condensables de torréfaction à l'échelle pilote n'a, à notre connaissance, jamais été réalisée. Ce changement d'échelle est nécessaire pour valider la faisabilité de cette voie de valorisation.

Par conséquent, l'objectif de la thèse est de récupérer et de caractériser les espèces condensables issues de torréfaction de biomasses lignocellulosiques. Cet objectif se décline en deux parties :

- réaliser, à l'échelle laboratoire, l'analyse qualitative et quantitative la plus complète possible des espèces condensables ;
- montrer la faisabilité de la torréfaction de biomasse à l'échelle pilote avec récupération des espèces condensables.

Pour ces travaux, deux dispositifs expérimentaux de torréfaction seront utilisés : un réacteur à lit fixe, permettant la torréfaction de quelques grammes de biomasse, et un réacteur en continu, à l'échelle du $kg.h^{-1}$.En outre, plusieurs dispositifs analytiques seront employés afin de caractériser les produits de torréfaction, et en particulier les espèces condensables.

Quatre biomasses lignocellulosiques de natures différentes seront sélectionnées pour cette étude : le pin, le frêne, le miscanthus et la paille de blé. Ceci permettra d'évaluer l'influence de la nature de la biomasse sur les rendements et la composition des espèces condensables.

Les travaux menés dans cette thèse de doctorat sont présentés en cinq chapitres :

- le **chapitre 1** présente la valorisation énergétique de la biomasse lignocellulosique. Tout d'abord, le contexte mondial de transition énergétique ainsi que le positionnement de la biomasse-énergie seront présentés. La biomasse lignocellulosique et sa composition chimique notamment seront détaillées. Enfin, la description de la torréfaction (principes, propriétés du solide, technologies) conclura ce chapitre ;
- le **chapitre 2** s'attachera à décrire les espèces condensables de torréfaction telles que présentées dans la littérature (composition chimique, mécanismes de formation, cinétique). Puis, une revue des méthodes de récupération et d'analyse susceptibles de s'appliquer aux espèces condensables sera détaillée ;
- le **chapitre 3** débutera par le choix et la caractérisation des quatre biomasses de cette étude. Les expériences de torréfaction de quatre biomasses à trois températures, à l'échelle laboratoire seront ensuite décrites. Les rendements, taux de quantification, composition chimique des espèces condensables seront notamment détaillés. L'influence de la température de torréfaction et de la nature de la biomasse sur les rendements et la composition des espèces condensables sera aussi évaluée ;
- le **chapitre 4** détaillera la conception, l'amélioration et la caractérisation du réacteur de torréfaction en continu à l'échelle pilote. La maîtrise des conditions opératoires de torréfaction (température, temps de séjour, atmosphère…) est un enjeu crucial pour ce chapitre. Enfin, la phase de dimensionnement et construction du système de récupération étagée des espèces condensables sera également présentée ;
- enfin, le **chapitre 5** présentera la mise en application du réacteur de torréfaction et récupération des espèces condensables en continu. Deux séries d'expériences seront décrites. La première aura pour objectif d'étudier la composition chimique de chaque fraction condensée à différentes températures. Quant à la seconde, son objectif sera de comparer les produits de torréfaction menée dans des conditions originales (torréfaction dite rapide) à ceux de torréfaction classique (dite lente).

CHAPITRE 1

Valorisation énergétique de la biomasse lignocellulosique

“No one wins. One side just loses more slowly.”
-Roland Pryzbylewski

Chapitre 1 Valorisation énergétique de la biomasse lignocellulosique

1.1. Introduction

L'objectif de ce chapitre est, tout d'abord, de décrire le contexte énergétique mondial afin de mieux cerner la nécessité d'un développement des énergies d'origine renouvelable, et en particulier de la biomasse-énergie. Le second objectif sera ensuite de décrire la torréfaction en tant qu'opération de prétraitement de la biomasse lignocellulosique.

La nécessité d'une transition énergétique mondiale et le positionnement de la biomasse-énergie seront donc présentés. La biomasse lignocellulosique, sa composition chimique et ses limites seront ensuite détaillées. Enfin, la torréfaction de biomasse lignocellulosique sera décrite.

1.2. Transition énergétique et positionnement de la biomasse-énergie

1.2.1. Contexte énergétique : des problématiques globales et locales

L'humanité fait aujourd'hui face à plusieurs problématiques, exceptionnelles à la fois par leur ampleur et leur urgence :

i. la forte hausse de la demande en énergie ;
ii. le changement climatique ;
iii. l'épuisement des ressources naturelles, en particulier des combustibles fossiles.

1.2.1.1. Une demande en énergie en forte hausse

Quel que soit le scénario envisagé, l'Agence internationale de l'énergie (2014) prévoit une hausse de la demande mondiale en énergie d'ici 2040. Son scénario central chiffre cette augmentation à 37 % entre 2012 et 2040. La demande en énergie primaire (Mtep[2]) par type de ressource, en 2012 et 2040, est représentée sur la **Figure 1.1**.

[2] La tonne d'équivalent pétrole (ou tep) est une unité de mesure d'énergie. 1 tep = 41,868 GJ

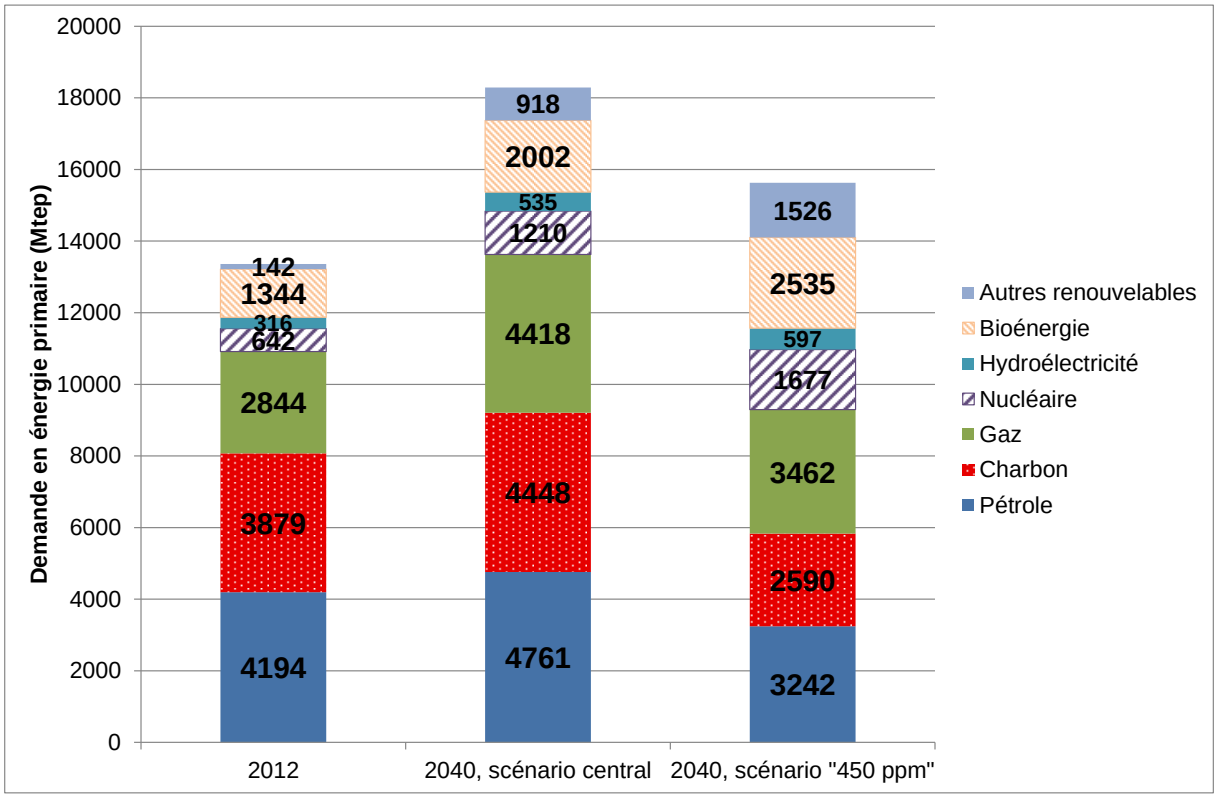


Figure 1.1. Demande d'énergie primaire mondiale (Mtep), par ressource et par scénario, (Agence internationale de l'énergie, 2014, p. 56).

Seul le scénario dit « 450 ppm »[3] prévoit une baisse de la demande en charbon et en pétrole par rapport à 2012, mais une hausse de la demande totale.

La hausse de la demande en énergie est principalement tirée par la forte croissance démographique prévue sur la même période. La population mondiale passera de 7,3 milliards d'individus en 2015 à un nombre estimé entre 9,2 et 10,1 milliards en 2050 (Organisation des Nations unies, 2015). Par ailleurs, l'accès à l'électricité est encore faible dans certaines régions du monde. En Afrique, plus de 620 millions de personnes n'y ont pas accès (Agence internationale de l'énergie, 2014, p. 444). La hausse prévue de la demande en énergie est donc très contrastée : elle sera de seulement 0,1 % par an sur cette période pour les pays de l'OCDE[4], contre 1,7 % pour les autres pays. La croissance de la demande en énergie primaire par région et par type de ressource est représentée sur la **Figure 1.2**.

[3] Le scénario « 450 ppm » est le scénario prospectif dans lequel les politiques adoptées permettent, avec 50 % de chance, de limiter la hausse moyenne de la température à 2 °C à long terme, comparée à l'ère pré-industrielle.
[4] Organisation de coopération et de développement économique, qui comprend 34 pays développés, mais pas le Brésil, la Russie, l'Inde, la Chine ni l'Afrique du Sud.

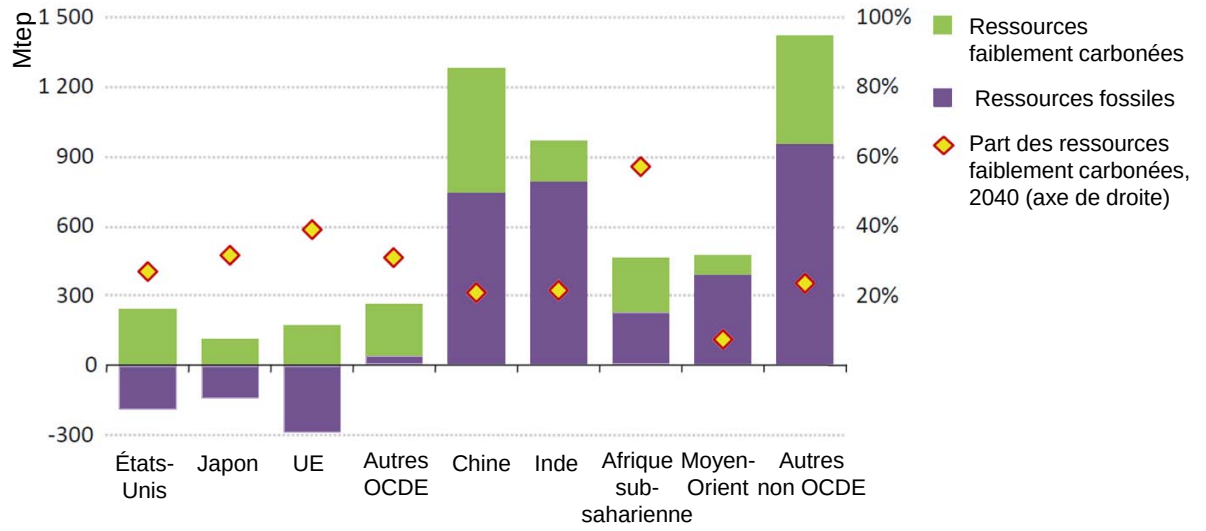


Figure 1.2. Croissance de la demande en énergie primaire (Mtep) par région et par type de ressource, 2012-2040, scénario central (Agence internationale de l'énergie, 2014, p. 57).

Sur la période 2012-2040, la hausse de la demande en énergie sera fortement tirée par les pays émergents, notamment la Chine et l'Inde. Par ailleurs, on remarque que la part des énergies faiblement carbonées dans le mix énergétique des pays d'Afrique subsaharienne sera particulièrement élevée.

1.2.1.2. Émissions de gaz à effet de serre et changement climatique

On constate une forte augmentation des émissions de gaz à effet de serre dans l'atmosphère depuis le 19ème siècle : de moins de 5 $GtCO_2$-e.an^{-1} en 1850, les émissions atteignent en 2010 49 $GtCO_2e.an^{-1}$(GIEC, 2014, p. 46)[5]. Cette augmentation est due à plusieurs facteurs, parmi lesquels l'utilisation massive des combustibles fossiles, la déforestation, l'agriculture, l'élevage et l'artificialisation des sols.

Cette augmentation des gaz à effet de serre d'origine anthropique est la cause la plus probable du changement climatique global. Ce changement climatique se traduit par (GIEC, 2014) :

- une hausse de la température moyenne ;
- un changement des niveaux et des zones de précipitations ;
- la fonte de la banquise ;
- le recul des glaciers de montagne ;
- le réchauffement, l'acidification et la montée du niveau des océans.

[5] La tonne équivalent-CO_2 est une unité de conversion des quantités de gaz à effet de serre émis (CO_2, CH_4, N_2O, HFC, PFC, SF_6) n'ayant pas le même potentiel de réchauffement global (PRG) que le CO_2 à un horizon donné (100 ans par exemple). Par exemple, l'émission de 1 t de CH_4, ayant un PRG à 100 ans de 28 (GIEC, 2014, p. 87), correspond à l'émission de 28 tCO_2-e.

1.2.1.3. Baisse des ressources en combustibles fossiles

Les combustibles fossiles – pétrole, gaz naturel et charbon minéral – sont des sources d'énergie non renouvelables. Leur épuisement à long terme est donc inévitable. De plus, le secteur de l'énergie est particulièrement dépendant des combustibles fossiles : ils représentaient en 2012 82 % de la demande mondiale en énergie primaire (cf. **Figure 1.1**). D'autre part, la production de pétrole et de gaz est assurée par un petit nombre d'États, ce qui rend fortement dépendant les États importateurs. Enfin, il s'agit de la principale source d'émissions de gaz à effet de serre dues aux activités humaines. Pour ces raisons, il est souhaitable de trouver des solutions alternatives.

L'imminence de l'épuisement des ressources est néanmoins à nuancer : les réserves sont suffisamment abondantes pour alimenter une hausse continue de la consommation jusqu'en 2040 (Agence internationale de l'énergie, 2014, p. 56). De plus, des découvertes de gisements sont régulièrement faites, et l'exploitation massive des hydrocarbures non conventionnels[6] n'a débuté que dans les années 2000.

Quoiqu'il en soit, la baisse des ressources en combustibles fossiles, l'impact de leur utilisation sur le changement climatique et les questions, plus locales, d'indépendance énergétique appellent à une substitution des combustibles fossiles par des ressources faiblement carbonées.

1.2.1.4. Quelles réponses apporter au défi énergétique mondial ?

Les problématiques énergétiques et environnementales sont donc les suivantes : hausse de la demande en énergie, changement climatique et épuisement des ressources naturelles.

Les réponses à apporter ne sont ni simples ni uniques. Elles consistent notamment en l'application de politiques volontaristes en termes d'efficacité et sobriété énergétique, de recours aux énergies d'origine renouvelable et de gestion durable des ressources. La 21ème conférence des parties (COP21), qui se tiendra à Paris en décembre 2015, a pour objectif d'aboutir à un nouvel accord international sur la baisse des émissions de gaz à effet de serre et sur l'adaptation des sociétés au changement climatique.

À l'échelle européenne, le paquet climat-énergie a fixé en 2014 de nouveaux objectifs à l'Union européenne pour 2030 (Direction générale de l'énergie et du climat, 2015) :

- 40 % de réduction des émissions de gaz à effet de serre par rapport à 1990 ;
- 27 % d'énergies renouvelables dans le mix énergétique ;
- 27 % d'économies d'énergie.

[6] Les hydrocarbures non conventionnels comprennent les schistes bitumineux, les gaz et pétroles de roche-mère, les sables bitumineux, les huiles lourdes et extra-lourdes, les hydrates de méthane.

En plus des problématiques d'ampleur mondiale décrites précédemment, chaque État doit faire face à des problématiques propres, en particulier d'indépendance énergétique. La difficulté réside donc à trouver le meilleur compromis entre la protection de l'environnement, le développement économique et l'indépendance énergétique.

Les sources d'énergie renouvelables offrent une réponse pertinente aux problématiques énergétiques globales et locales. On distingue différents types d'énergie : l'énergie solaire, éolienne, hydraulique, géothermique, marine et issue de la biomasse. Les énergies d'origine renouvelable ont un potentiel considérable : dans le scénario « 450 ppm », les sources d'énergie renouvelables produiront environ 30 % de la demande mondiale d'énergie en 2040, soit plus que le pétrole, le charbon, le gaz ou le nucléaire pris séparément (cf. **Figure 1.1**). Par ailleurs, l'ADEME (2015) montre, suivant des conditions à remplir et efforts à réaliser, que le mix électrique français pourra être 100 % renouvelable à l'horizon 2050.

Parmi les énergies renouvelables, la biomasse-énergie (ou bioénergie) correspond à l'énergie contenue dans les organismes vivants et qui peut être libérée sous diverses formes (chaleur, électricité…). La biomasse-énergie présente certains avantages :

- par rapport aux combustibles fossiles, c'est une source d'énergie renouvelable. De plus, les émissions de gaz à effet de serre sont théoriquement neutres, du fait du cycle du carbone par la photosynthèse. Cette neutralité suppose néanmoins une gestion durable de la ressource ;
- la ressource est locale et bien répartie à la surface du globe. Ceci peut répondre à la question de l'indépendance énergétique, notamment pour les États d'Afrique subsaharienne ;
- elle est moins sujette aux variations météorologiques que l'énergie solaire et éolienne ;
- suivant le procédé employé, elle permet la production de chaleur, d'électricité, de biocarburants et de produits chimiques.

À ce titre, la biomasse-énergie apparaît comme une alternative prometteuse aux combustibles fossiles. Cette source d'énergie se décline en différents procédés.

1.2.2. Ressources et procédés de valorisation énergétique de biomasse

Les procédés de valorisation énergétique de la biomasse sont nombreux. Ils diffèrent par la ressource employée et les réactions physico-chimiques mises en jeu. Parmi les voies de valorisation matures et en phase de recherche et développement (R&D) avancée, on peut distinguer les voies biochimique, physico-chimique et thermochimique. Les biomasses, les procédés et les produits correspondants sont représentés sur la **Figure 1.3**.

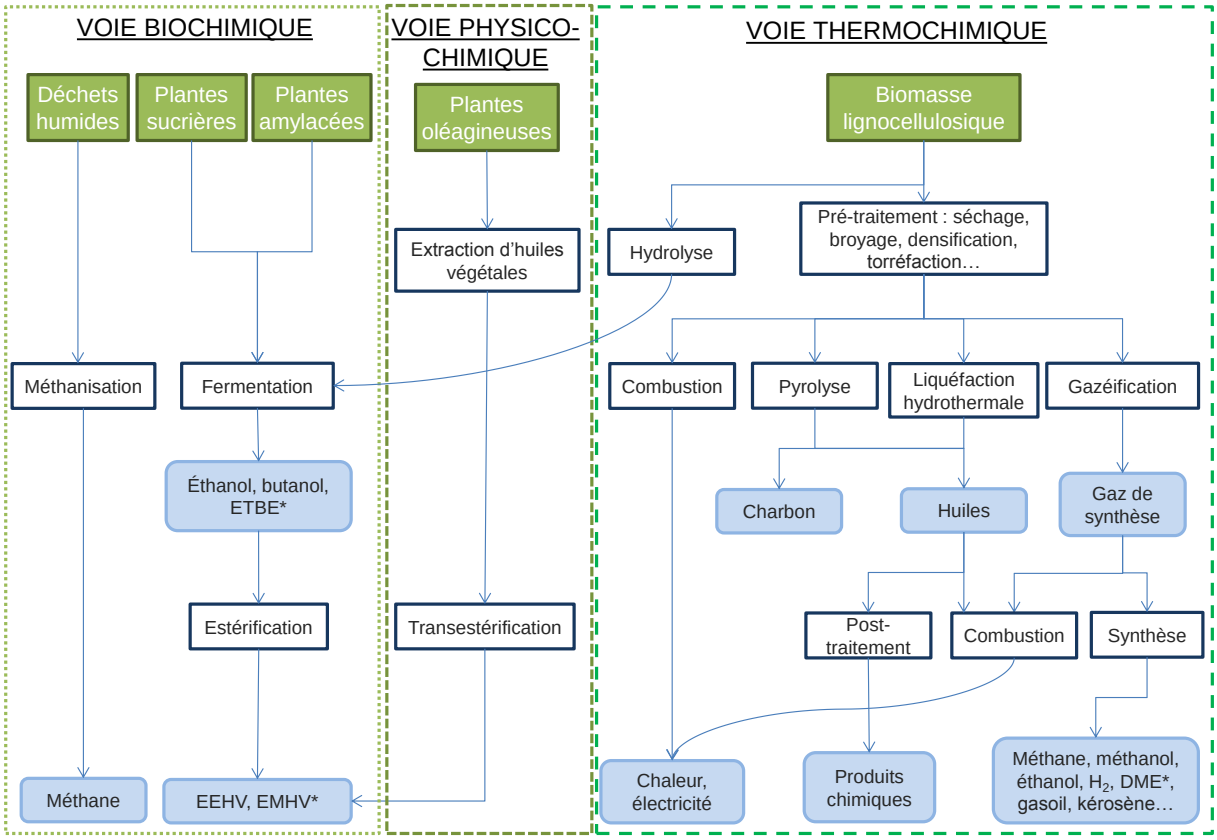


Figure 1.3. Schéma simplifié des voies de valorisation énergétique de la biomasse, adapté de Czernik, Bridgwater (2004), Teixeira (2012), Broust et al. (2013), Meier et al. (2013).

* ETBE : ethyl tertio-butyl ether ; EEHV et EMHV : esters éthyliques et méthyliques d'huiles végétales ; DME : diméthyléther.

Dans la suite, les types de ressources puis les voies de valorisation seront présentés.

1.2.2.1. *Types de ressources*

Différents types de ressources sont mobilisables pour une valorisation énergétique. Ils diffèrent par leurs propriétés physico-chimiques. On distingue :

- la biomasse humide (effluents agricoles, résidus de culture, déchets des ménages…) ;
- les plantes sucrières (betterave, canne à sucre) ;
- les plantes amylacées (blé, maïs, pomme de terre…) ;
- les plantes oléagineuses (colza, tournesol, coton, soja, palmier à huiles, jatropha…) ;
- la biomasse lignocellulosique (bois, résidus agricoles, cultures énergétiques…).

Par ailleurs, les questions relatives à l'utilisation des sols et aux conflits d'usage (agroalimentaire, papier, énergie…) sont très complexes et restent d'actualité.

1.2.2.2. Voie biochimique

La voie biochimique fait appel à la dégradation de la biomasse par des micro-organismes. On distingue :

- la méthanisation, ou digestion anaérobie, consistant en une série d'étapes de dégradation microbienne de la biomasse humide, et conduisant essentiellement à la formation de CH_4 et de CO_2. C'est un procédé mature et largement déployé industriellement (Bastide, 2015) ;
- la fermentation de plantes sucrières et amylacées produisant de l'éthanol, butanol, ETBE, appelés biocarburants de première génération. C'est également un procédé mature et largement déployé ;
- l'hydrolyse puis la fermentation de biomasse lignocellulosique conduisant aux mêmes types de produits, qui font partie des biocarburants de deuxième génération. Ce procédé est au stade de R&D et démonstration (Broust et al., 2013).

L'éthanol produit par fermentation peut éventuellement subir une étape d'estérification formant des esters éthyliques.

1.2.2.3. Voie physico-chimique

La voie physico-chimique permet la production de biodiesel tel que les esters éthyliques et méthyliques d'huiles végétales (EEHV et EMHV). Elle nécessite une étape de broyage et pressage des graines afin de récupérer l'huile végétale. L'huile végétale subit ensuite une étape de transestérification avec un alcool.

1.2.2.4. Voie thermochimique

La voie thermochimique regroupe plusieurs procédés qui consistent à chauffer la biomasse lignocellulosique et qui entraînent la formation de produits solides, liquides et gazeux. Les procédés se différencient essentiellement par la température de réaction et la composition de l'atmosphère. On distingue quatre procédés :

- la combustion produit directement de la chaleur par oxydation totale de la biomasse. Cette chaleur peut être transformée en électricité dans une centrale thermique au moyen d'un moteur ou d'une turbine couplée à un alternateur. C'est le procédé le plus mature sur le plan industriel ;
- la pyrolyse, qui consiste à chauffer la biomasse en atmosphère inerte. Les conditions de température, de vitesse de chauffe et de temps de séjour conditionnent fortement la distribution des produits solide, liquide et gazeux. En pyrolyse rapide par exemple, la vitesse de chauffe est très élevée et favorise la production de gaz condensables appelés huiles de pyrolyse. Ces dernières font l'objet d'intenses travaux de R&D afin de les valoriser sous forme de produits chimiques et de biocarburants (Meier et al., 2013) ;

- la liquéfaction hydrothermale, qui consiste à transformer la biomasse en liquides. La réaction se produit dans de l'eau, entre 250 et 400 °C, à une pression comprise entre 4 et 22 MPa (Elliott et al., 2015). Les travaux de R&D portent là-aussi sur la recherche d'une voie de valorisation des liquides sous forme de biocarburants ;
- la gazéification consiste à transformer la biomasse en présence d'un gaz réactif – O_2, CO_2, H_2O – pour former un gaz riche en H_2 et CO. Ce gaz, appelé gaz de synthèse, peut directement produire de la chaleur ou de l'électricité. Il peut également subir des étapes de purification et de transformation formant des hydrocarbures (méthane, méthanol, éthanol, H_2, DME, gasoil, kérosène…). Ces derniers font partie des biocarburants de deuxième génération. La gazéification est au stade de R&D et démonstration. Les efforts de R&D portent notamment sur l'amélioration de la qualité du gaz de synthèse, et l'adéquation entre les ressources et le procédé (Broust et al., 2013).

Des étapes de prétraitement de la biomasse lignocellulosique sont généralement nécessaires. Les objectifs, divers et dépendant de l'étape considérée, sont notamment de diminuer la taille des particules afin d'améliorer les transferts, diminuer l'humidité, augmenter la masse volumique, augmenter la teneur relative en carbone. On distingue :

- les prétraitements mécaniques, tels que le broyage et la densification ;
- les prétraitements thermiques, tels que le séchage, la torréfaction et la pyrolyse[7].

Les gammes de température des procédés de conversion thermochimique de biomasse sont schématisées sur la **Figure 1.4**.

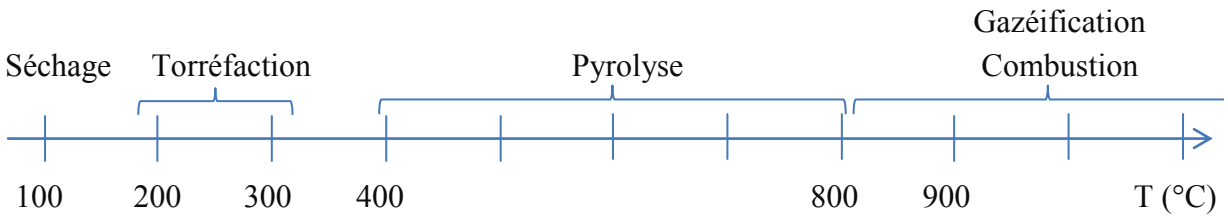


Figure 1.4. Gammes de température des procédés de conversion thermochimique de biomasse lignocellulosique.

Dans la suite de ce chapitre, la biomasse lignocellulosique et les avantages de la torréfaction en tant que prétraitement seront abordés.

[7] Bien qu'il s'agisse d'une voie de valorisation à part entière, la pyrolyse rapide peut également être envisagée comme étape préalable à la gazéification.

1.3. Biomasse lignocellulosique

1.3.1. Définitions et classification

La directive 2009/28/CE du Parlement européen et du Conseil de l'Union européenne définit la biomasse comme « la fraction biodégradable des produits, des déchets et des résidus d'origine biologique provenant de l'agriculture (y compris les substances végétales et animales), de la sylviculture et des industries connexes, y compris la pêche et l'aquaculture, ainsi que la fraction biodégradable des déchets industriels et municipaux » (Union européenne, 2009).

Dans le cadre de ces travaux, seule la biomasse lignocellulosique sera étudiée. La biomasse lignocellulosique fait partie du règne végétal et est essentiellement constituée de trois types de polymères : la cellulose, les hémicelluloses et la lignine.

La biomasse lignocellulosique peut se répartir suivant quatre groupes[8] :

- les bois résineux, ou tendres, qui font partie de la division des gymnospermes ;
- les bois feuillus, ou durs ;
- les cultures dédiées à des fins énergétiques ;
- les résidus agricoles.

Le **Tableau 1.1** donne quelques genres correspondant à ces groupes.

Tableau 1.1. Exemples de genres de biomasses lignocellulosiques.

Groupe	Genre
Résineux	Pin, sapin, mélèze, cyprès, thuya, cèdre…
Feuillus	Châtaignier, hêtre, chêne, frêne, bouleau, saule, eucalyptus, peuplier, acacia…
Cultures énergétiques	TCR et TTCR*, miscanthus, switchgrass, triticale, sorgho, fétuque…
Résidus agricoles	Pailles, noyaux, coques, balles issus du riz, blé, orge, maïs, amande, olive, canne à sucre…

* Taillis à courte ou très courte rotation

La structure anatomique de la biomasse et des bois a déjà été largement étudiée (Fengel, Wegener, 1983 ; Sjöström, 1993), elle ne sera pas détaillée ici. On s'intéressera uniquement à la composition chimique de la biomasse lignocellulosique, afin de mieux comprendre les phénomènes mis en jeu lors de la torréfaction.

[8]Ce découpage en quatre groupes est spécifique au domaine de la biomasse-énergie et ne correspond pas à la classification des taxons telle que décrite en systématique.

1.3.2. Composition chimique de la biomasse lignocellulosique

D'un point de vue élémentaire, la biomasse lignocellulosique est essentiellement formée de carbone, oxygène, hydrogène, azote et soufre. Elle contient également, en plus faible quantité, des éléments inorganiques, dont des métaux alcalins (potassium, sodium…) et alcalino-terreux (magnésium, calcium…), des métaux de transition (manganèse, zinc, cuivre…) et d'autres éléments (silicium, phosphore, chlore…).

Les compositions élémentaires en carbone, hydrogène, oxygène, azote, soufre et inorganiques de bois, de miscanthus et de paille de riz sont rassemblées dans le **Tableau 1.2**. La composition élémentaire d'un charbon bitumineux est précisée pour comparaison.

Tableau 1.2. Composition élémentaire (% m/m sec) de biomasses de différentes natures (McKendry, 2002a ; Vassilev et al., 2010).

Matériau	C	H	O	N	S	Inorganiques
Bois moyen	51,6	6,3	41,5	0	0,1	1
Miscanthus	48,1	5,4	42,2	0,5	< 0,1	2,8
Paille de riz	40,0	4,55	34,4	0,8	0,1	20,1
Charbon bitumineux	73,1	5,5	8,7	1,4	1,7	9

Les biomasses lignocellulosiques contiennent moins de carbone et plus d'oxygène que le charbon. Leur contenu énergétique est par conséquent plus faible. En revanche, leurs teneurs en azote et soufre sont inférieures, leurs émissions de NOx et SOx en combustion sont donc également inférieures.

Les éléments organiques composent les trois polymères majeurs constitutifs de la biomasse lignocellulosique, que sont la cellulose, les hémicelluloses et la lignine. La cellulose est imbriquée dans une matrice d'hémicelluloses et de lignine, le tout formant la paroi cellulaire. Des compositions typiques en cellulose-hémicelluloses-lignine (CHL) de différentes biomasses sont rassemblées dans le **Tableau 1.3**.

Tableau 1.3. Composition CHL (% m/m) de biomasses de différentes natures (Teixeira, 2012 ; Vassilev et al., 2012).

Matériau	Cellulose	Hémicelluloses	Lignine
Bois résineux	35-40	25-30	27-30
Bois feuillu	45-50	20-25	20-25
Herbe	30-50	15-40	5-20
Résidus agricoles	30-40	10-40	10-30

1.3.2.1. Cellulose

La cellulose est un polymère formé à partir de D-glucose. Plus précisément, une liaison de type β-1,4 entre deux molécules de D-glucose forme la cellobiose, ou β-(1,4)-D-glucopyranose. La cellobiose est le monomère constitutif de la cellulose. La cellulose a pour formule brute $(C_6H_{10}O_5)_n$. Son degré de polymérisation peut atteindre 10 000 pour le bois (Fengel, Wegener, 1983). La cellulose est représentée sur la **Figure 1.5**.

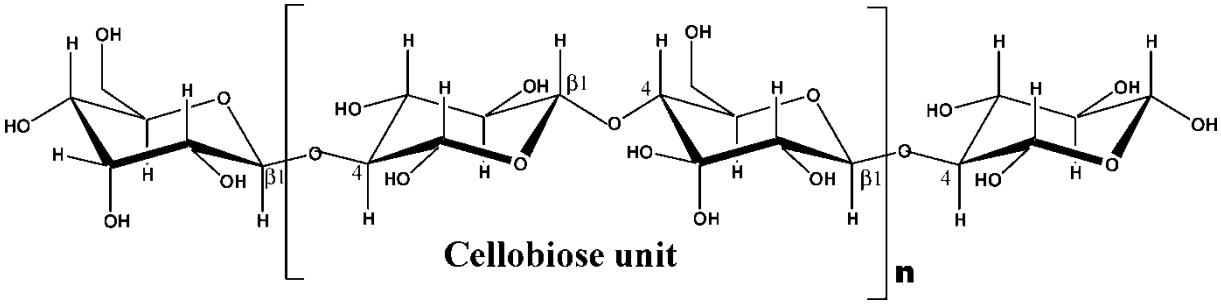


Figure 1.5. Représentation de la cellulose, constituée de n unités cellobiose.

Les fonctions hydroxy présentes sur la cellulose entraînent la formation de liaisons hydrogène. Ces liaisons hydrogène peuvent être intramoléculaires et intermoléculaires. Elles entraînent la présence de zones cristallines et de zones amorphes, et confèrent à la cellulose sa linéarité et sa rigidité (**Figure 1.6**). La présence de zones cristallines rend la cellulose insoluble dans la plupart des solutions aqueuses (Mohan et al., 2006). Le taux de cristallinité de la cellulose est compris entre 60 et 70 % m/m pour les bois (Fengel, Wegener, 1983), d'environ 50 % pour une plante herbacée comme le miscanthus (El Hage, 2010).

La température de début de dégradation thermique de la cellulose se situe entre 250-260 et 280-290 °C (Chen, Kuo, 2011 ; Nocquet, 2012).

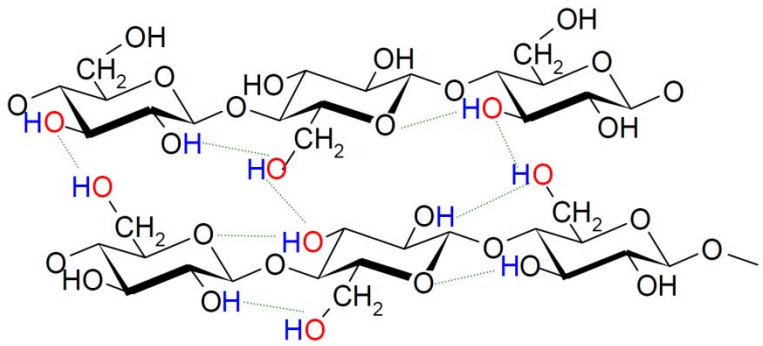


Figure 1.6. Fibres de cellulose formées par des liaisons intramoléculaires et intermoléculaires (Govin, 2004 ; Repellin, 2006).

1.3.2.2. Hémicelluloses

Les hémicelluloses sont des polysaccharides, ou polyoses, de formules très variables et plus courtes que la cellulose, et de structure amorphe. Sa formule brute moyenne est $C_6H_{8,9}O_{4,5}$

(Sjöström, 1993). Le degré de polymérisation des hémicelluloses est de 100 à 200. Les unités monosaccharidiques, ou oses, formant les polysaccharides peuvent être divisés en groupes tels que les hexoses, pentoses, acides hexuroniques et déoxyhexoses (**Figure 1.7**).

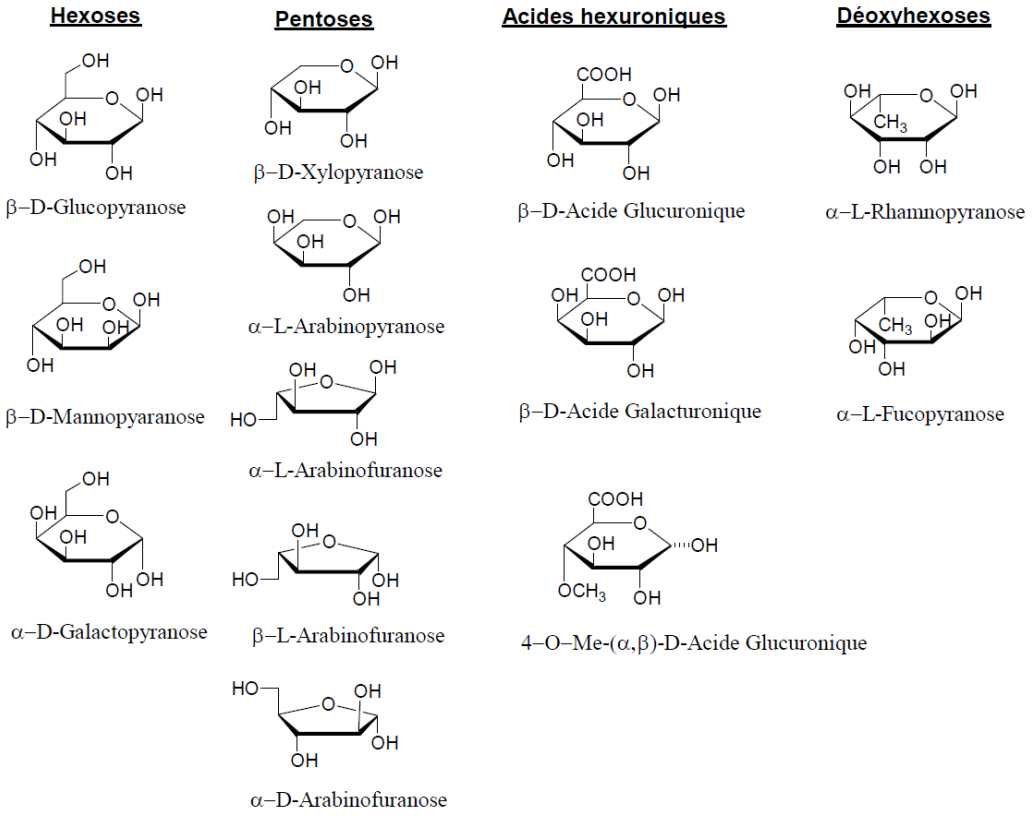


Figure 1.7. Formules des monosaccharides formant les hémicelluloses (Fengel, Wegener, 1983).

La chaîne principale d'un polysaccharide peut être formée par un seul type de monosaccharide, comme le xylane, ou par deux types ou plus, comme le glucomannane. Plus de 200 polysaccharides peuvent composer les hémicelluloses. La composition des hémicelluloses varie suivant la nature de la biomasse. Par exemple, les hémicelluloses des feuillus sont majoritairement composés de glucuronoxylanes et dans une moindre mesure, de glucomannanes, tandis que les résineux comprennent des arabinoglucuronoxylanes, des galactoglucomannanes et des arabinogalactanes (Fengel, Wegener, 1983 ; Repellin, 2006 ; Chaouch, 2011). À titre d'exemple, la structure partielle des glucuronoxylanes des feuillus est représentée sur la **Figure 1.8**.

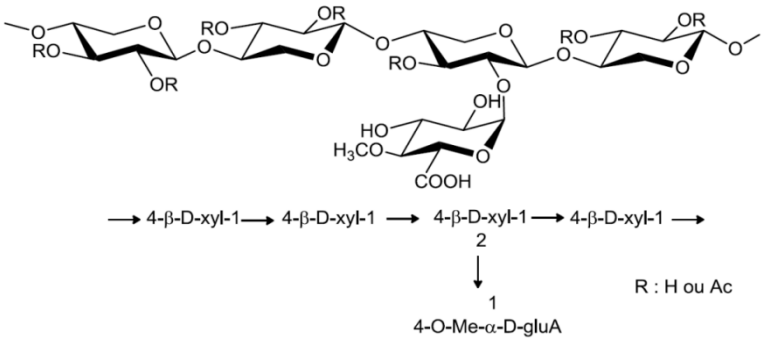


Figure 1.8. Structure partielle des unités glucuronoxylane dans les feuillus. β-D-xyl = β-D-xylose ; α-D-gluA = acide α-D-glucuronique ; Ac = -COCH$_3$(Rousseau, 2012).

Du fait de sa structure amorphe, ce constituant de la biomasse est le plus fragile thermiquement. Il commence à se dégrader significativement autour de 180-200 °C (Repellin, 2006 ; Mohan et al., 2006).

Enfin, la cellulose et les hémicelluloses peuvent être regroupées sous le terme « holocellulose ».

1.3.2.3. Lignine

La lignine est un polymère aromatique complexe, de formule brute moyenne $C_6H_{6,5}O_{1,9}$ (Sjöström, 1993) et de masse molaire moyenne de 20 000 g.mol^{-1} (Repellin, 2006). Elle contribue à la rigidité du matériau et joue également un rôle de protection de la cellulose contre les attaques microbiennes et fongiques (Mohan et al., 2006). Sa structure est amorphe et formée à partir de trois unités monomères. Ces monomères, également appelés monolignols, sont l'alcool p-coumarylique, l'alcool conifférylique et l'alcool sinapylique. Ils ont la forme d'un motif phénylpropane ayant subi différentes substitutions. Les trois monomères de la lignine sont représentés sur la **Figure 1.9**.

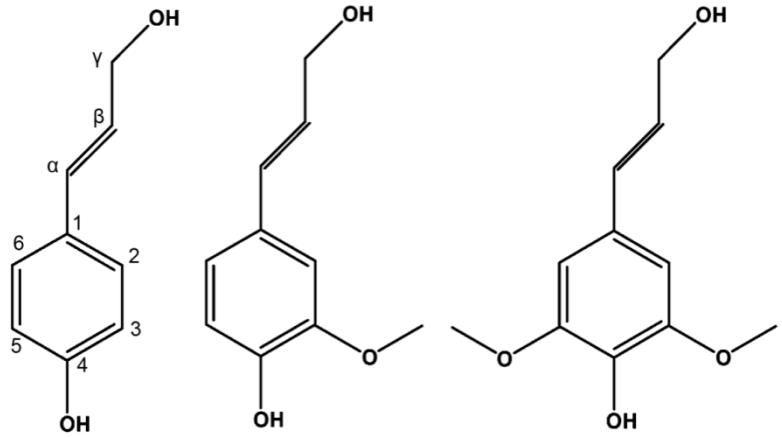


Figure 1.9. Formule topologique des monolignols constitutifs de la lignine : (a) alcool p-coumarylique, (b) alcool conifférylique, (c) alcool sinapylique.

La complexité de la structure de la lignine est due à la multiplicité des types de liaisons possibles entre les monomères. La plus fréquente est la liaison du type β-O-4. Un exemple de structure de la lignine, des unités et de liaisons possibles est représenté sur la **Figure 1.10**.

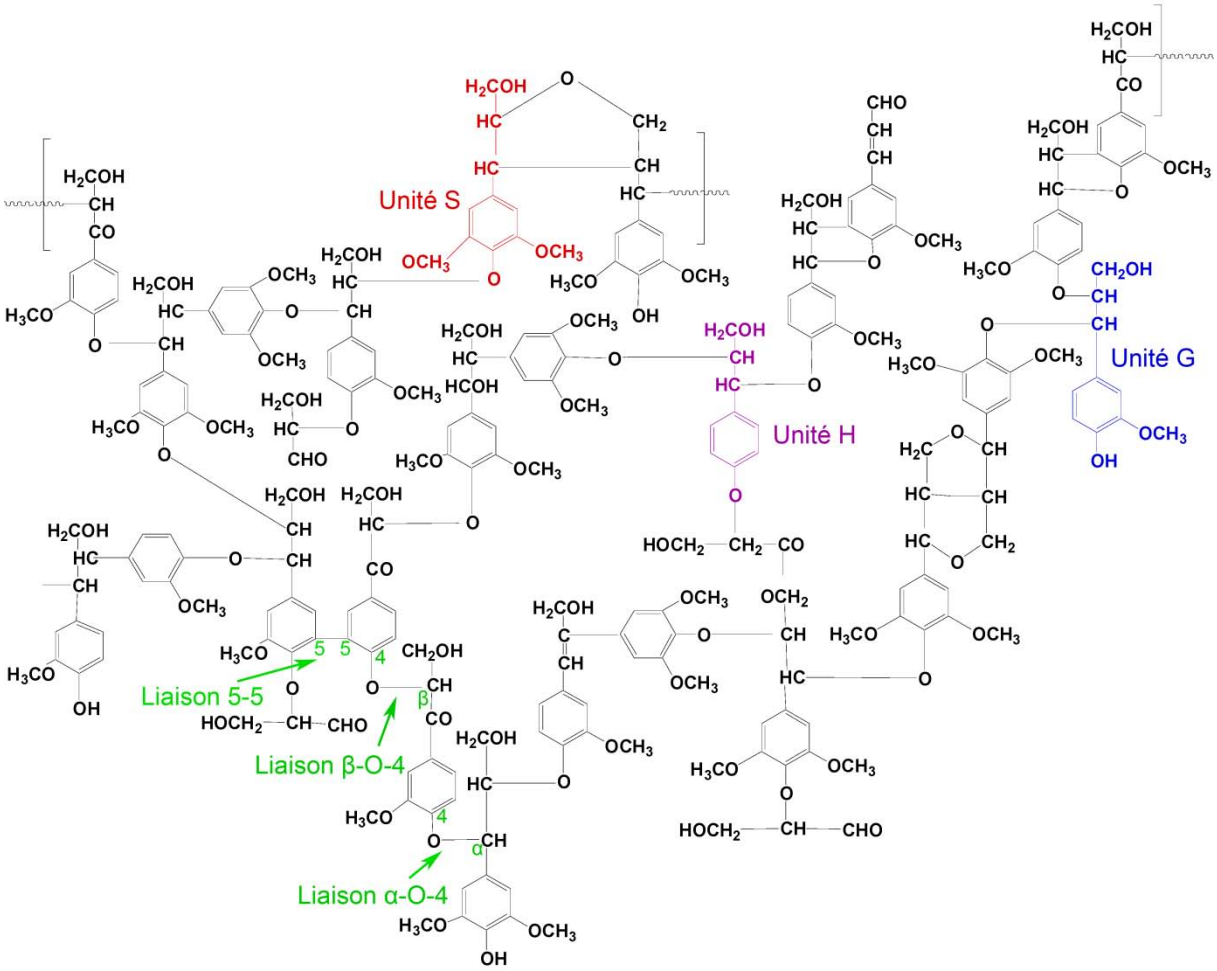


Figure 1.10. Structure partielle de la lignine de hêtre, unités H, G et S, et liaisons de type α-O-4, β-O-4 et 5-5, adapté de Mohan et al. (2006).

Les trois monomères constitutifs de la lignine sont appelés unité hydroxyphényl, guaïacyl et syringyl, ou H, G et S, lorsqu'ils sont sous forme polymérisée. La composition H/G/S de la lignine est variable d'une biomasse à une autre. La lignine de type H est généralement en faible proportion, environ 10 %. En revanche, la lignine des bois résineux est essentiellement constituée d'unités G, tandis que les autres types de biomasse ont des proportions en unités G et S plus équilibrées. Des exemples de compositions H/G/S de différentes biomasses sont représentés sur la **Figure 1.11**.

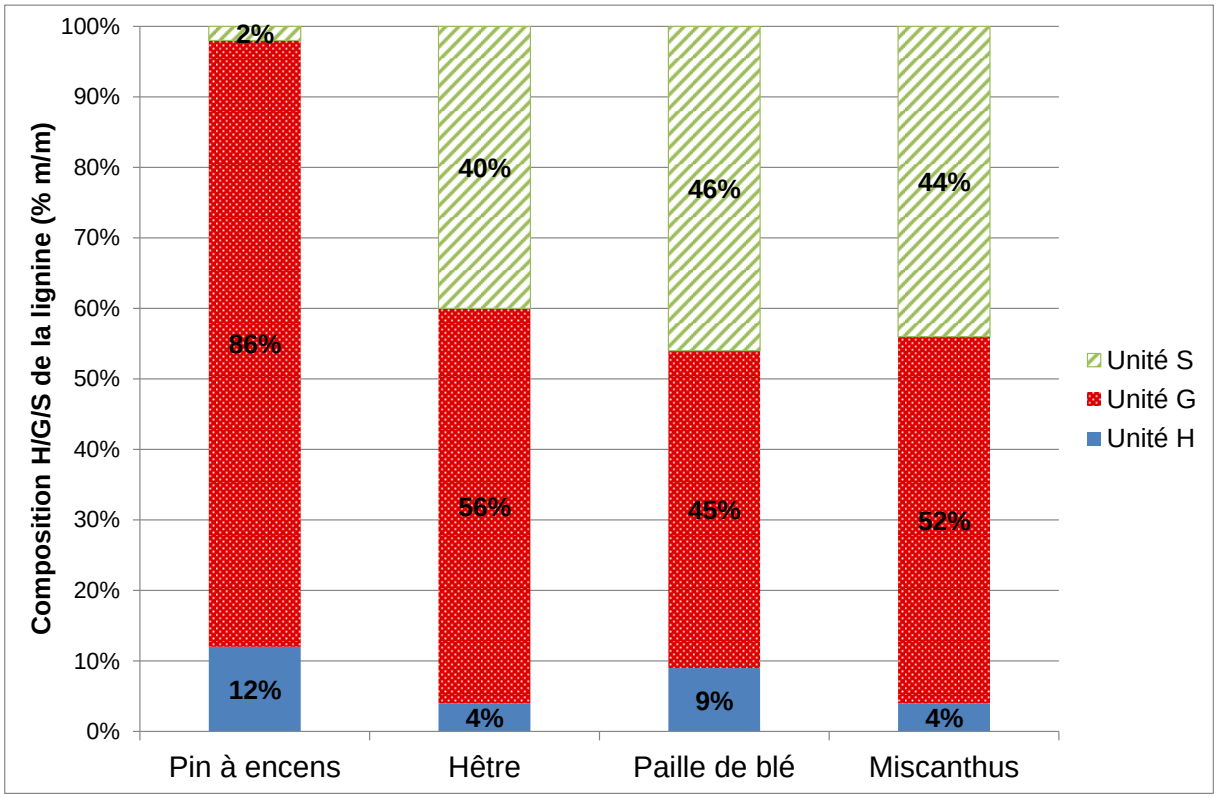


Figure 1.11. Composition H/G/S (% m/m) de la lignine de biomasses de différentes natures, adapté de Glasser, Glasser (1981), Kanitskaya et al. (1998), El Hage (2010).

Les différences de composition de la lignine pourraient influencer les rendements et compositions chimiques des espèces produites par torréfaction. La lignine commence à se dégrader dès 150 °C environ, mais sa cinétique de dégradation est lente. Ainsi, à haute température de torréfaction, c'est le polymère qui se dégrade le moins (Chen, Kuo, 2011 ; Nocquet, 2012).

1.3.2.4. Constituants minoritaires

1.3.2.4.1. Éléments inorganiques

Les éléments inorganiques sont la matière minérale naturellement présente dans la plante. Ils représentent entre 0,1 et 2 % m/m pour les bois, et jusqu'à plus de 10 % m/m pour certains résidus agricoles. Les principaux éléments présents sont K, Na, Ca, Mg, P et Si. Ils sont présents sous forme d'ions ou liés à la structure organique (Mohan et al., 2006 ; Jendoubi, 2011). Lors de la combustion de biomasse, l'essentiel des éléments inorganiques se retrouve sous forme oxydée dans les cendres de combustion. Si le rôle des inorganiques lors de la pyrolyse et la gazéification de biomasse a déjà été largement étudié (McKendry, 2002b ; Collard, 2012), il est encore peu connu pour la torréfaction.

1.3.2.4.2. Composés extractibles

Les composés extractibles se définissent par le fait qu'ils sont disponibles aux solvants. Ce sont des composés non structuraux mais qui peuvent représenter jusqu'à 10 % m/m dans le bois (Candelier, 2013). Ils colorent et parfument le bois, et constituent un moyen de défense contre les microbes, insectes, termites et bactéries (Voinot, 2007 ; Chaouch, 2011 ; Candelier, 2013). On peut classer ces composés en trois catégories :

i. les polyphénols ;
ii. les graisses, cires et résines.
iii. les terpènes et terpénoïdes.

Les polyphénols sont des composés organiques comportant plusieurs groupements phénoliques. Ils ont un rôle de défense de la plante et d'antioxydant (Meullemiestre, 2014).

Les graisses sont des esters du glycérol et d'un acide gras. Les cires, ou cérides, sont des esters d'un alcool gras et d'un acide gras. Quant aux résines, elles sont en grande partie constituées d'acides organiques.

Les terpènes sont formés à partir de l'isoprène, de formule brute C_5H_8. Ils ont pour formule brute $(C_5H_8)_n$ où n peut atteindre 8 et plus. On les classe en monoterpènes (n=2), sesquiterpènes (n=3), diterpènes (n=4), sesterpènes (n=5), etc. Parmi les terpènes les plus communs, on retrouve le pinène, limonène, carène, terpinène, carotène, humulène. Les terpénoïdes sont dérivés des terpènes, par substitution de groupes méthyl et/ou d'atome d'oxygène. On retrouve notamment le terpinéol, bornéol, verbénol, myrtenal.

Les résines, terpènes et terpénoïdes sont spécifiques aux résineux. Parmi les résineux, le pin est l'un de ceux présentant la plus forte concentration en terpènes et terpénoïdes. Néanmoins, il est également possible de trouver ces espèces chez les feuillus.

Des exemples de terpènes et terpénoïdes sont représentés sur la **Figure 1.12**.

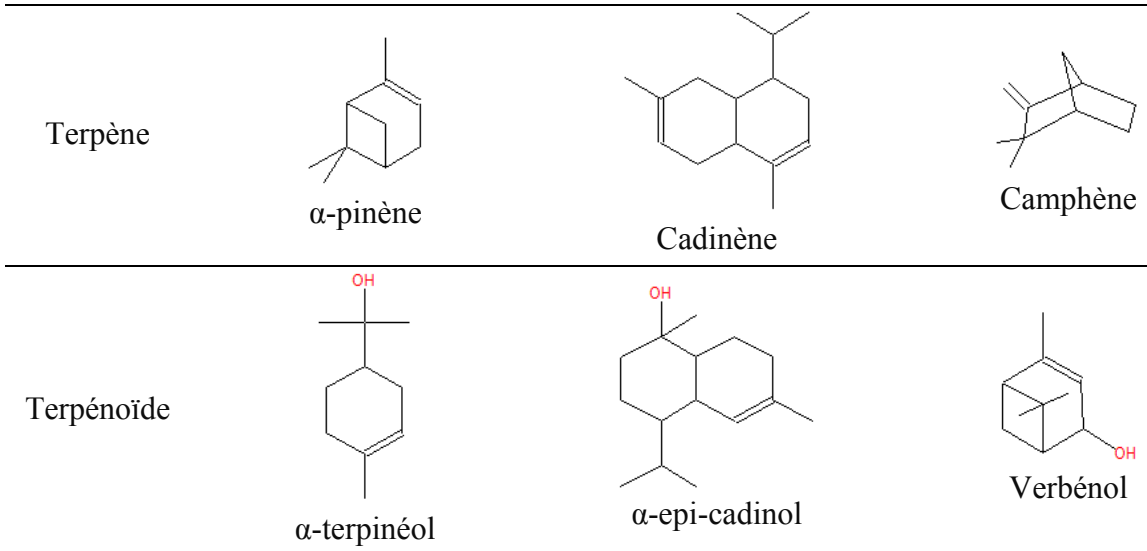


Figure 1.12. Exemples de terpènes et terpénoïdes couramment présents dans les bois.

La valorisation chimique des composés extractibles présente un important intérêt économique. Les polyphénols sont utilisés dans la médecine et la pharmacie pour leurs propriétés antioxydantes, mais aussi dans l'agroalimentaire. Quant aux terpènes et terpénoïdes, ils sont utilisés dans la formulation d'huiles essentielles, et présentent également des propriétés antibiotiques et anticancéreuses remarquables (Lachance, 2011 ; Stevanovic, 2011).

Le comportement thermique des extractibles a été étudié aux températures de séchage. Des monoterpènes, diterpènes et monoterpénoïdes ont notamment été identifiés lors du séchage de pin gris et de chêne rouge (Voinot, 2007). Les terpènes relâchés sont également susceptibles de se dégrader thermiquement et former d'autres terpènes ou dérivés. McGraw et al. (1999) décrivent ainsi les produits de dégradation du camphène, Δ-3-carène, limonène et α-terpinène lors d'expériences de séchage. Bien que la température soit inférieure et que l'atmosphère de réaction contienne de l'oxygène, il est possible que de telles réactions aient lieu en torréfaction. Enfin, le dégagement d'acides gras à longue chaîne carbonée a aussi été décrit lors du séchage de bois (Banerjee et al., 1995). Aux températures de torréfaction, la question du devenir des composés extractibles et en particulier des terpènes n'a, à notre connaissance, pas été étudiée.

1.3.3. Inconvénients de la biomasse lignocellulosique

La biomasse lignocellulosique en tant que ressource énergétique présente certains inconvénients limitant son utilisation, parmi lesquels :

i. une faible masse volumique apparente ;
ii. un faible contenu énergétique ;
iii. un fort taux d'humidité et une certaine hygroscopicité ;
iv. une énergie nécessaire à son broyage élevée ;
v. une hétérogénéité de la ressource.

Ces inconvénients limitent, mais ne rendent pas impossible, l'utilisation de la biomasse lignocellulosique pour la combustion, la pyrolyse ou la gazéification. Les difficultés liées au stockage, au transport et à l'alimentation des réacteurs rendent également cette ressource moins compétitive par rapport aux combustibles fossiles sur le plan économique.

Pour surmonter ces difficultés, différentes étapes de prétraitement de la biomasse, concurrentes ou non, sont donc envisagées. La torréfaction est présentée comme l'un des procédés de prétraitement les plus prometteurs (Chew, Doshi, 2011 ; Tumuluru et al., 2011 ; van der Stelt et al., 2011 ; Acharya et al., 2012 ; Chen et al., 2015).

1.4. Torréfaction de biomasse lignocellulosique

1.4.1. Introduction

La torréfaction est un procédé de prétraitement de la biomasse de plus en plus étudié. Le nombre de publications scientifiques sur ce sujet augmente depuis dix ans (Chen et al., 2015).

Suivant les auteurs, ce procédé porte plusieurs noms :

- torréfaction (en anglais *torrefaction* et moins fréquemment *roasting*), pour la majorité des auteurs (van der Stelt et al., 2011) ;
- pyrolyse, pyrolyse douce, pyrolyse ménagée (en anglais *pyrolysis*, *mild pyrolysis*) (DeGroot et al., 1988 ; Repellin, 2006 ; Almeida et al., 2014) ;
- rétification, mot composé à partir des mots réticulation et torréfaction (Repellin, 2006) ;
- traitement thermique (en anglais *thermal treatment*) (Pierre, 2011 ; Candelier, 2013).

Les deux premiers termes sont généralement rencontrés dans le domaine de la biomasse énergie, les deux derniers dans le domaine du bois matériau. Pour une température inférieure à 300-350 °C, le terme de torréfaction est maintenant préféré à celui de pyrolyse afin d'éviter toute ambiguïté avec la pyrolyse, qui se produit au-delà de 400 °C.

Elle ne doit pas être confondue avec la torréfaction humide, ou carbonisation hydrothermale (en anglais *wet torrefaction*, *hydrothermal carbonization*). La carbonisation hydrothermale se produit dans de l'eau, entre 180 et 260 °C, entre 5 min et plusieurs heures, à une pression comprise entre 2 et 6 MPa (Kambo, 2014).

1.4.2. Principe et étapes de la torréfaction

La torréfaction est un procédé de prétraitement de la biomasse mené généralement entre 200 et 300 °C, en absence d'oxygène, à pression atmosphérique et entre 15 min et plusieurs heures.

La torréfaction peut schématiquement se décomposer en plusieurs étapes :

- Tout d'abord, la particule de biomasse est chauffée. L'apport de chaleur externe est assuré (i) par convection avec l'atmosphère gazeuse, (ii) par conduction par contact avec la paroi du réacteur ou avec les autres particules de biomasse, (iii) par rayonnement du réacteur. La contribution de chaque mode de transfert thermique est discutée (Colin, 2014), et dépend du type de réacteur. La particule est chauffée de l'extérieur vers l'intérieur par conduction interne ;

- ensuite, la particule de biomasse sèche. Lors de cette étape, sa température reste stable, autour de 100 °C. Cette étape est endothermique. Elle libère de l'eau et des composés extractibles ;
- la température de la particule augmente jusqu'à atteindre la température de torréfaction. À partir d'environ 200 °C, les constituants de la biomasse sont alors dégradés, entraînant le dégagement d'espèces condensables et incondensables.

On considère généralement que la torréfaction débute lorsque les polymères commencent à se dégrader, c'est-à-dire autour de 200 °C. Toutefois, elle peut aussi débuter à une température inférieure suivant le type de biomasse.

Parmi les constituants majoritaires, les hémicelluloses sont préférentiellement dégradées. La cellulose et la lignine sont aussi plus ou moins fortement dégradées suivant la température de torréfaction.

L'étude de la torréfaction des constituants majoritaires a permis de mieux comprendre les mécanismes de dégradation de la biomasse brute, notamment la cinétique. Néanmoins, la torréfaction de ces constituants pris séparément ne suffit pas à décrire le comportement de la biomasse. En effet, des interactions entre les constituants, en particulier des couples cellulose/hémicelluloses et cellulose/lignine, ont été décrits expérimentalement et entraînent une diminution de la perte de masse (Nocquet, 2012). En outre, la formation d'acide acétique à partir des hémicelluloses catalyserait la dépolymérisation de la cellulose et de la lignine (Weiland, Guyonnet, 2003). Enfin, le rôle des cendres sur la dégradation du solide a également été étudié plus récemment (Saleh et al., 2013 ; Khazraie Shoulaifar et al., sous presse).

1.4.3. Bilan matière

La torréfaction engendre la formation :

- d'un solide torréfié, représentant généralement entre 50 et 90 % m/m sec du solide initial ;
- d'espèces volatiles condensables, représentant entre 10 et 35 % m/m sec ;
- d'espèces volatiles incondensables, représentant entre 1 et 15 % m/m sec.

Des bilans massiques d'expériences de torréfaction menées en lit fixe à l'échelle laboratoire sont représentés sur la **Figure 1.13**.

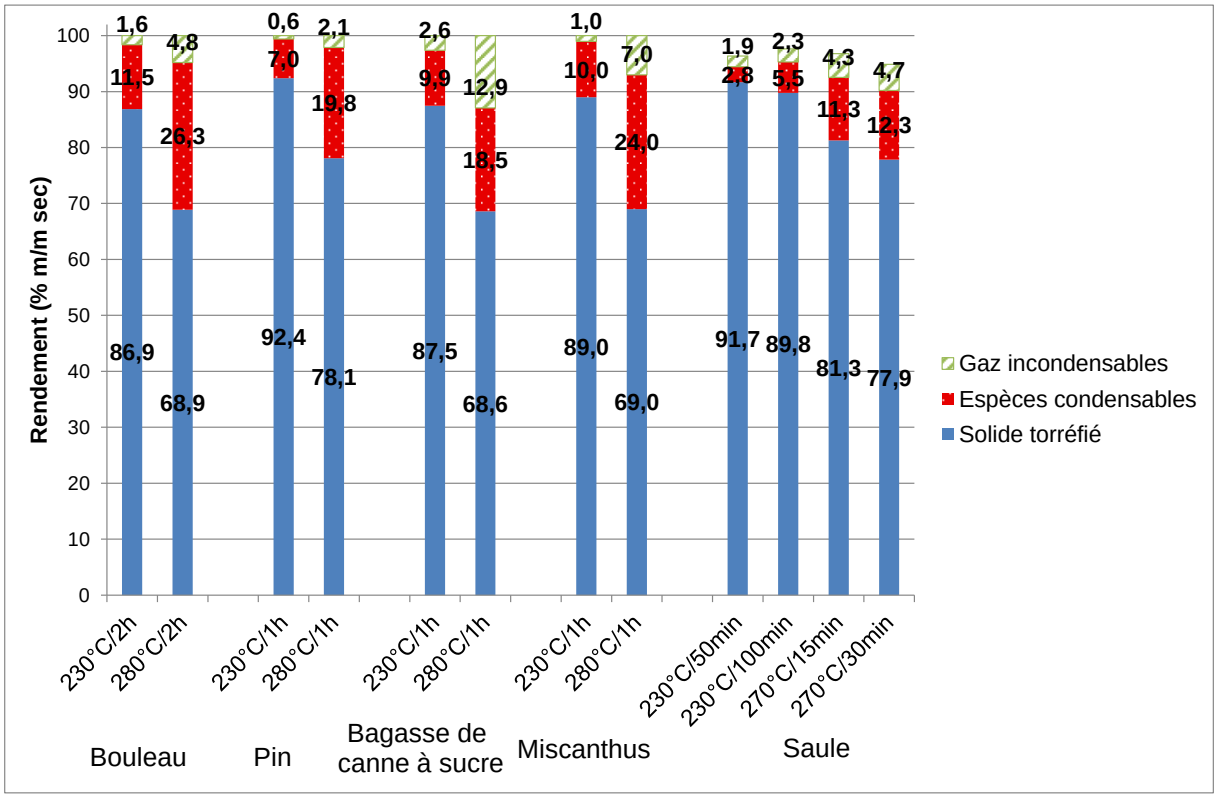


Figure 1.13. Bilans massiques (%m/m sec) d'expériences de torréfaction de bouleau, pin et bagasse de canne à sucre(Pach et al., 2002), miscanthus (Zanzi Vigouroux et al., 2004) et saule (Prins, 2005) entre 230 et 280 °C.

Ces expériences mettent en évidence l'influence de la température, du temps de séjour et du type de biomasse sur les rendements en produits.

Plus la température est élevée et/ou le temps de séjour élevé, plus la perte de masse du solide est grande, entraînant simultanément l'augmentation des rendements en condensables et incondensables.

La biomasse influence également les rendements en produits : les bois résineux se dégradent moins que les feuillus, qui se dégradent moins que les herbes et les résidus agricoles (Pach et al., 2002).

1.4.4. Propriétés des produits de torréfaction

1.4.4.1. Propriétés de la biomasse torréfiée

La biomasse torréfiée est le produit principal de la torréfaction et a fait l'objet de nombreuses études. Par rapport à la biomasse brute, la biomasse torréfiée :

- est plus sombre ;
- possède un pouvoir calorifique inférieur plus élevé ;
- voit sa masse volumique apparente diminuer ;

- voit ses propriétés mécaniques modifiées, de telle façon que l'énergie nécessaire au broyage est plus faible ;
- est plus hydrophobe ;
- est plus résistante aux attaques fongiques et bactériennes.

Des échantillons de saule brut et torréfiés à différentes températures et différents temps de séjour sont représentés sur la **Figure 1.14**.



Figure 1.14. Photographies de saule (a) brut, (b) torréfié à 230-250 °C 10 min, (c) torréfié à 230-250 °C 60 min, (d) torréfié 290 °C 10 min, (e) torréfié 290 °C 60 min (Bridgeman et al., 2010).

Plus la torréfaction est sévère, plus la biomasse devient sombre. Le changement de couleur serait dû à la dégradation de pigments clairs (Chen et al., 2014) et à la dégradation de la lignine (González-Peña, Hale, 2009).

Les changements des propriétés de la biomasse torréfiée sont détaillés dans les sections suivantes.

1.4.4.1.1. Densification énergétique de la biomasse torréfiée

1.4.4.1.1.1. Ratios O/C, H/C, PCI et rendement énergétique

La torréfaction entraîne une augmentation de la teneur en carbone, et une baisse de la teneur en hydrogène et oxygène de la biomasse torréfiée. La teneur en cendres augmente également.

D'autre part, plus le degré de torréfaction augmente, plus la teneur en carbone augmente, et plus les teneurs en hydrogène et oxygène diminuent.

L'évolution de la composition élémentaire de la biomasse torréfiée est très souvent figurée sur un diagramme de van Krevelen, qui représente en abscisse le ratio molaire O/C et en ordonnée le ratio molaire H/C. Le diagramme de van Krevelen d'échantillons d'eucalyptus brut et torréfiés est représenté sur la **Figure 1.15**. Les ratios H/C et O/C de charbons de bois carbonisés à différentes températures ont été ajoutés pour comparaison.

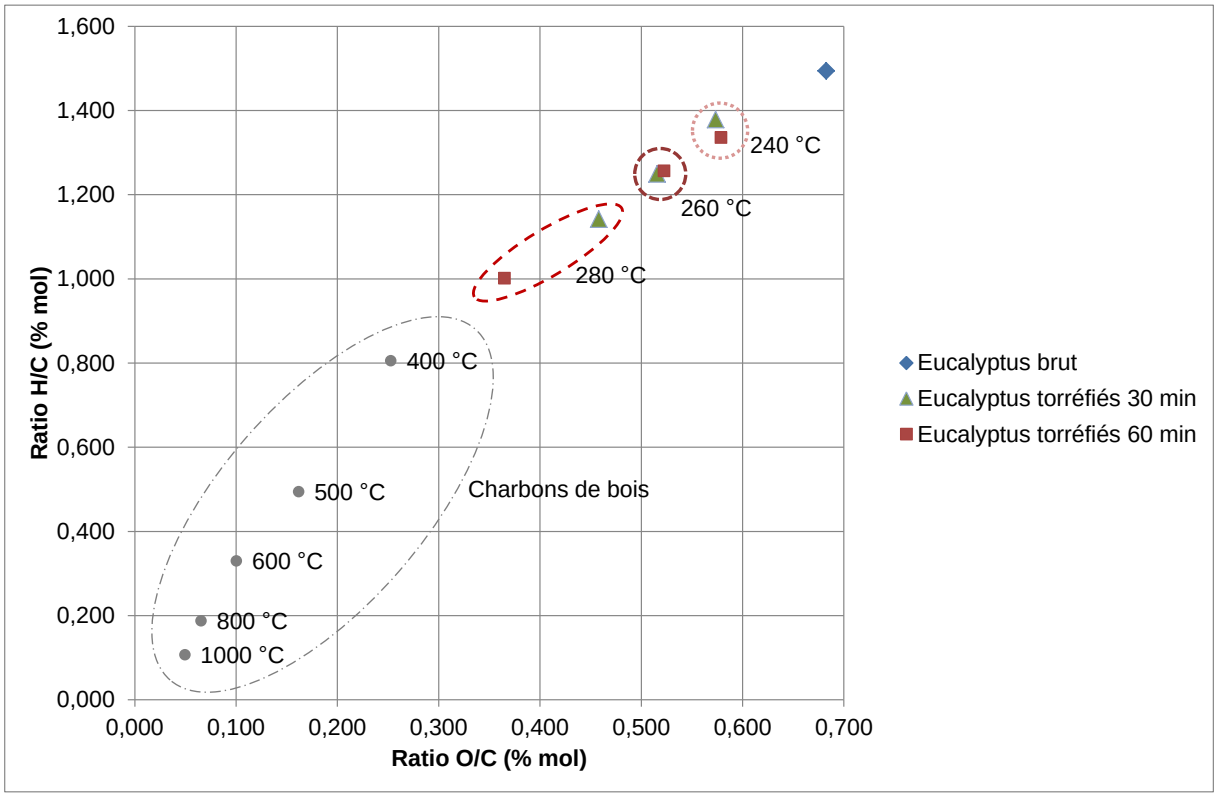


Figure 1.15. Diagramme de van Krevelen d'échantillons d'eucalyptus brut et torréfiés 30 et 60 min, de 240 à 280 °C, adapté d'Arias (2008) et Deglise, Donnot (2004).

Les ratios O/C et H/C des biomasses torréfiées diminuent lorsque la température augmente. Graphiquement, plus la torréfaction est sévère, plus les biomasses descendent vers le coin gauche du diagramme. Ceci s'explique par la formation de H_2O en grande quantité, mais également CO_2et d'autres espèces volatiles dans une moindre mesure. On remarque par ailleurs que pour ces expériences, l'influence du temps de séjour n'est significative qu'à 280 °C.

Cette modification de la composition élémentaire de la biomasse entraîne une hausse du pouvoir calorifique inférieur de la biomasse torréfiée. De la même façon, plus le traitement est sévère, plus le pouvoir calorifique augmente.

Le rapport entre le PCI de la biomasse torréfiée et le PCI de la biomasse brute peut être calculé. Ce rapport, appelé densification énergétique, permet de comparer l'augmentation de PCI engendrée par la torréfaction pour des biomasses différentes. Les rapports $PCI_{torréfiée}/PCI_{brute}$ en fonction de la perte de masse d'échantillons bruts et torréfiés de saule, paille de blé et épicéas sont représentés sur la **Figure 1.16**.

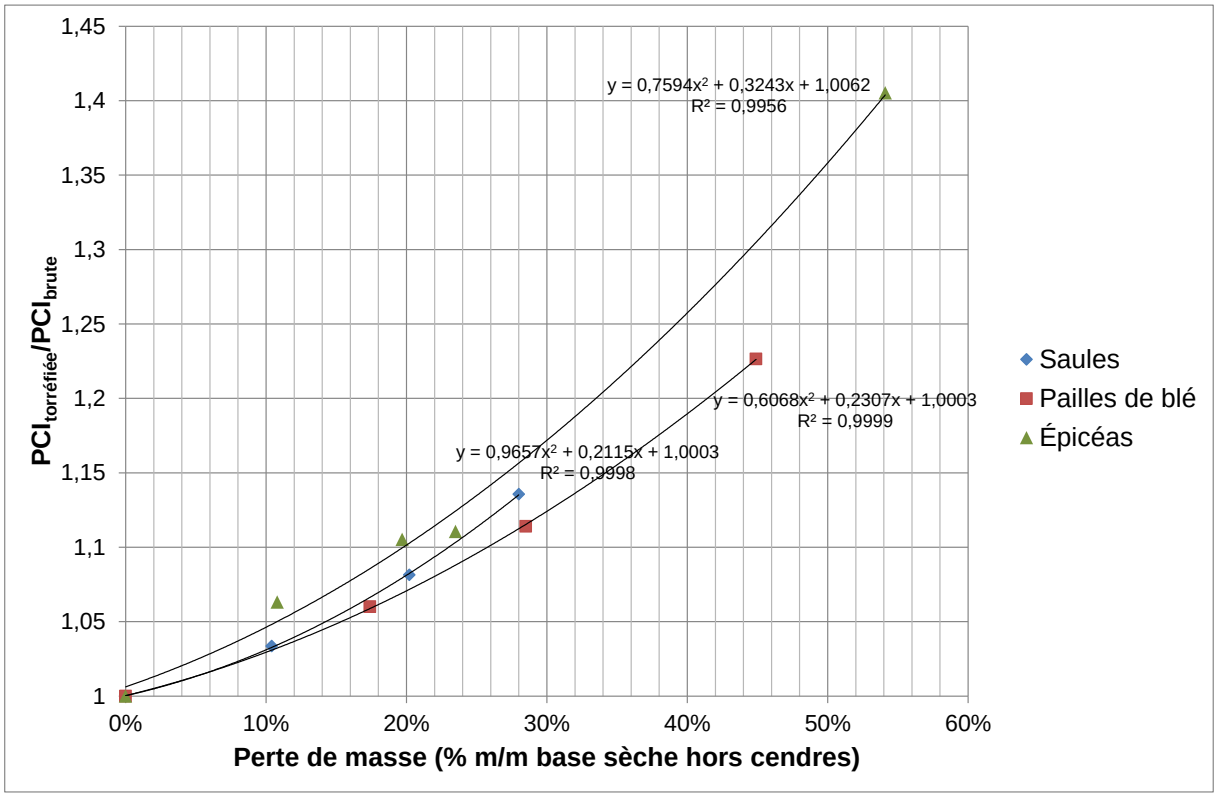


Figure 1.16. $PCI_{torréfiée}/PCI_{brute}$ de saules, pailles de blé (Bridgeman et al., 2008) et épicéas (Broström et al., 2012)bruts et torréfiés en fonction de la perte de masse.

Pour toutes les biomasses, le rapport des PCI augmente lorsque la perte de masse augmente. Cette augmentation s'explique par le fait que les espèces volatiles dégagées majoritaires sont l'eau et le CO_2, qui sont des espèces dont le PCI est nul, et aussi par le dégagement d'espèces ayant des ratios O/C et H/C élevés, donc ayant un PCI faible (acide acétique, acide formique, méthanol…).Enfin, on constate peu de différences entre les biomasses.

Si la torréfaction augmente le contenu énergétique de la biomasse, elle entraîne également une perte de masse. Pour appréhender l'effet simultanément positif et négatif de la torréfaction, le rendement énergétique y_E est souvent calculé, d'après l'**équation (1.1)**, définie par Bergman et al. (2005).

$$Rendement\ énergétique\ :\ y_E = \left(\frac{m_{torréfiée}}{m_{brute}}\right)_{sec} \cdot \left(\frac{PCI_{torréfiée}}{PCI_{brute}}\right)_{sec} \qquad (1.1)$$

Où :

$m_{torréfiée}$	masse de biomasse torréfiée	g
m_{brute}	masse de biomasse brute	g
$PCI_{torréfiée}$	PCI de la biomasse torréfiée	$MJ.kg^{-1}$
PCI_{brute}	PCI de la biomasse brute	$MJ.kg^{-1}$

Ainsi, le rendement énergétique revient à calculer le produit du rendement en solide torréfié par le rapport des PCI.

Pour les mêmes biomasses, les rendements énergétiques sont rassemblés dans le **Tableau 1.4**.

Tableau 1.4. Rendements énergétiques de saules, pailles de blé (Bridgeman et al., 2008) et épicéas (Broström et al., 2012)torréfiés.

	$PCI_{torréfiée}/PCI_{brute}$	Rendement en solide (% m/m sec hors cendres)	Rendement énergétique (%)
Saule 250 °C/30 min	1,034	89,6%	92,6%
Saule 270 °C/30 min	1,081	79,8%	86,3%
Saule 290 °C/30 min	1,136	72,0%	81,8%
Paille de blé 250 °C/30min	1,060	82,6%	87,6%
Paille de blé 270 °C/30min	1,114	71,5%	79,7%
Paille de blé 290 °C/30min	1,227	55,1%	67,6%
Épicéa 260 °C/25 min	1,063	89,2%	94,8%
Épicéa 285 °C/16,5 min	1,105	80,3%	88,8%
Épicéa 310 °C/8 min	1,111	76,5%	85,0%
Épicéa 310 °C/25 min	1,405	45,9%	64,5%

Pour toutes les biomasses, plus la torréfaction est sévère, plus le rendement énergétique diminue. D'autre part, on constate que, pour des conditions opératoires données, le rendement énergétique est toujours supérieur au rendement en solide, ce qui est normal car le rapport $PCI_{torréfiée}/PCI_{brute}$ est toujours supérieur ou égal à 1.

1.4.4.1.1.2. Torréfaction et granulation

La biomasse lignocellulosique présente l'inconvénient d'avoir une faible masse volumique apparente[9], comprise entre 40 et 200 $kg.m^{-3}$(Kaliyan, Vance Morey, 2009). De plus, la torréfaction entraîne une légère diminution de cette masse volumique (Bergman et al., 2005 ; Ghiasi et al., 2014). La granulation de biomasse (en anglais *pelletization*) apparaît donc comme une solution potentielle, puisque la masse volumique apparente obtenue est de 600 à 800 $kg.m^{-3}$(Kaliyan, Vance Morey, 2009).

Dans un premier temps, plusieurs auteurs ont étudié la granulation de biomasse torréfiée, sur presse hydraulique, avec une température de presse comprise entre 50 et 125 °C (Gilbert et al., 2009 ; Stelte et al., 2011). Les granulés de biomasse torréfiée sont alors hétérogènes et cassants.

[9]La masse volumique apparente (ou en vrac ; en anglais *bulk density*) est égale au rapport entre la masse de biomasse contenue dans un volume donné et ce volume, comprenant le volume d'air interstitiel (on parle également de volume apparent).

Les études menées par la suite ont montré qu'augmenter la température de la presse, à 170 et jusqu'à 280 °C, augmente la tenue mécanique des granulés de biomasse torréfiée et permet d'obtenir un résultat satisfaisant (Wang et al., 2013 ; Peng et al., 2013 ; Ghiasi et al., 2014). Ajouter de l'eau ou un autre type d'agent liant peut également améliorer la cohésion du granulé. Néanmoins, dans tous les cas, les granulés de biomasse torréfiée sont plus fragiles que les granulés bruts. Stelte et al. (2011) montrent une résistance à la compression diminuée d'un facteur 4 environ. Enfin, Ghiasi et al. (2014) montrent que la torréfaction de granulés bruts est également une voie de densification de la biomasse prometteuse.

Des granulés bruts et des granulés de biomasses torréfiées, avant et après reprise d'humidité, sont représentés sur la **Figure 1.17**.

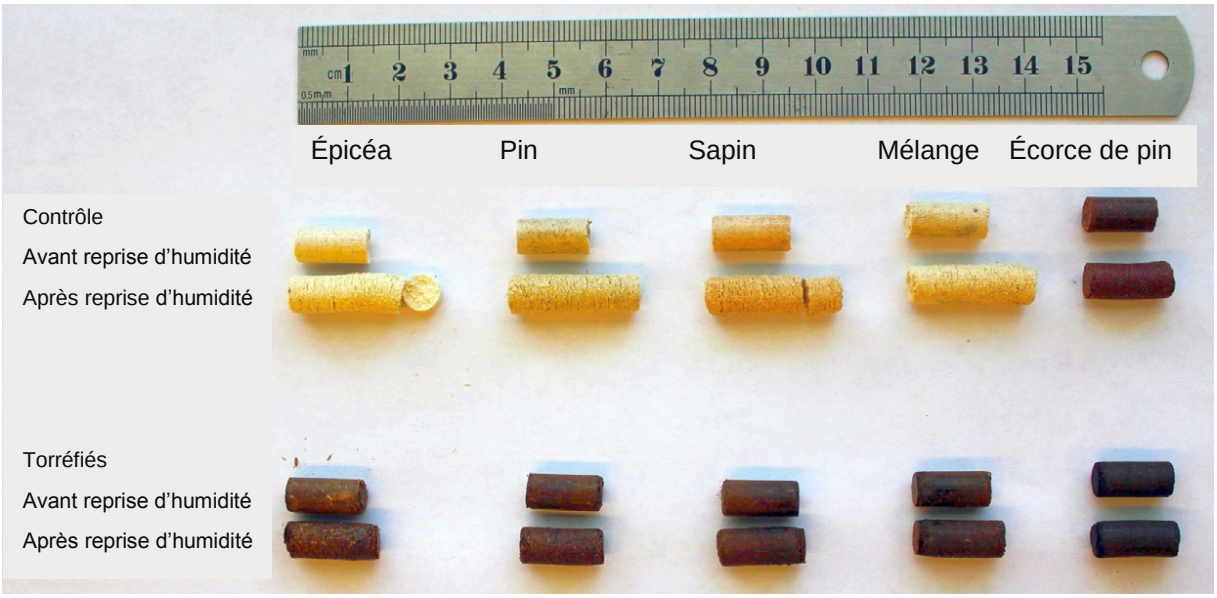


Figure 1.17. Formes de granulés bruts et de granulés de résineux torréfiés, avec une température de presse de 170 °C, avant et après étape de reprise d'humidité (Peng et al., 2013).

1.4.4.1.2. Reprise en eau de la biomasse torréfiée

La destruction de groupements hydroxy (R-OH) lors de la torréfaction diminue la quantité d'eau, liquide ou gazeuse, que la biomasse torréfiée peut reprendre. Ceci empêche la formation de liaisons hydrogène et donc l'adsorption de molécules d'eau sur la biomasse (Yan et al., 2009). Pour quantifier ce caractère, deux approches sont étudiées :

i. l'immersion de la biomasse dans l'eau, pendant 2 h ou plus (Bergman et al., 2005 ; Pimchuai et al., 2010 ; Ghiasi et al., 2014). C'est l'hydrophobicité qui est étudiée. Cette méthode montre effectivement une diminution de la masse d'eau retenue avec la sévérité de la torréfaction. Néanmoins, cette approche est peu représentative d'un stockage de biomasse à l'échelle industrielle ;
ii. l'adsorption de vapeur d'eau en atmosphère contrôlée (Yan et al., 2009 ; Stelte et al., 2011 ; Medic et al., 2012 ; Peng et al., 2013 ; Colin, 2014). C'est l'hygroscopicité qui est cette fois étudiée. Cette approche consiste à placer un échantillon de biomasse dans

une enceinte à température et humidité fixées. L'humidité de l'atmosphère peut être maintenue à l'équilibre avec une solution saturée en sels, tels que LiCl ou KCl. Le taux d'humidité à l'équilibre est atteint après plusieurs jours. Par exemple, Yan et al. (2009) placent des échantillons de pin brut et torréfié à 250 °C dans une chambre climatique à 30 °C et 84 % d'humidité. L'humidité des échantillons brut et torréfié atteint respectivement 15,6 et 10,4 %. Medic et al. (2012) réalisent le même type d'essai, mais sur des échantillons de canne de maïs. À 20 °C et 76 % d'humidité par exemple, les échantillons brut et torréfié à 250 °C ont une humidité respective de 13,1 et 8,6 %.

L'amélioration du caractère hydrophobe ou hygrophobe de la biomasse s'accompagne parallèlement d'une résistance accrue aux champignons et bactéries (Hakkou et al., 2006 ; Repellin, 2006 ; Medic et al., 2012 ; Candelier, 2013).

1.4.4.1.3. Broyabilité de la biomasse torréfiée

La torréfaction modifie les propriétés mécaniques de la biomasse, ce qui la rend plus facile à broyer. La torréfaction entraîne ainsi une réduction de la taille des particules après broyage. Ceci est causé par la dégradation des hémicelluloses, qui assure la cohésion de la paroi cellulaire par liaison avec la cellulose et la lignine (Chen et al., 2015).

De nombreux travaux portent sur l'influence de la torréfaction sur la broyabilité de la biomasse (Bergman et al., 2005 ; Arias et al., 2008 ; Bridgeman et al., 2010 ; Phanphanich, Mani, 2011 ; Van Essendelft et al., 2013 ; Doassans-Carrère et al., 2014 ; Chen et al., 2014 ; Colin, 2014). Colin (2014) propose une synthèse des études sur le sujet, et distingue trois approches :

i. l'approche basée sur le *hardgrove grindability index* (*HGI*), qui est un protocole de broyage du charbon minéral. Plusieurs auteurs ont adapté ce protocole pour la torréfaction (Bridgeman et al., 2010 ; Van Essendelft et al., 2013) ;
ii. l'approche basée sur la mesure de l'énergie de broyage. La puissance consommée par le broyeur est mesurée puis intégrée par rapport au temps et rapportée à la masse de biomasse broyée ;
iii. l'approche basée sur la comparaison de la distribution granulométrique, qui consiste à fixer un protocole de broyage pour tous les échantillons, et d'en mesurer la distribution granulométrique. Un exemple de résultat est présenté sur la **Figure 1.18**.

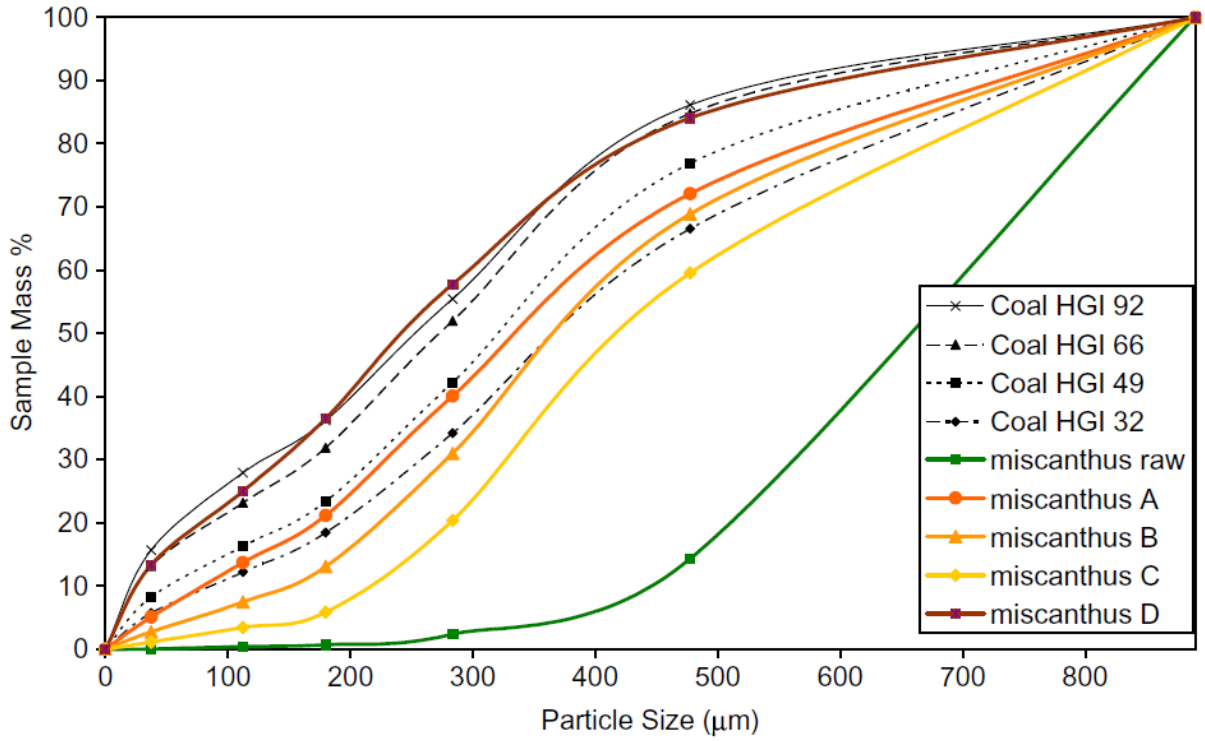


Figure 1.18. Distributions granulométriques de miscanthus broyés brut et torréfiés à différents rendements (A : 75,7 %, B : 87,2 %, C : 96,9 %, D : 60,3 %). Des charbons ont été broyés suivant le protocole HGI pour comparaison (Bridgeman et al., 2010).

On constate que la torréfaction entraîne une réduction de la taille des particules. Par exemple, environ 10 % m/m du miscanthus brut a une taille moyenne de particule inférieure à 477,5 µm. Cette proportion monte à environ 80 % m/m pour le miscanthus torréfié D (290 °C pendant 1 h).

1.4.4.2. Propriétés des gaz incondensables

Les gaz incondensables de torréfaction sont bien connus. La composition massique de gaz incondensables issus de torréfaction de bouleau est détaillée dans le **Tableau 1.5**.

Tableau 1.5. Composition massique (% m/m) des gaz incondensables de torréfaction de bouleau(Pach et al., 2002).

Teneur (% m/m)	CO_2	CO	C_2H_x	CH_4
Bouleau 230 °C	73,0	26,6	0,1	0,2
Bouleau 250 °C	72,1	27,5	0,1	0,2
Bouleau 280 °C	65,5	33,6	0,2	0,7

Les gaz incondensables sont majoritairement composés de CO_2 et CO. Des traces d'hydrocarbures (C_2H_4, C_2H_6), de CH_4 et H_2 sont également rapportés par certains auteurs (Pach et al., 2002 ; Prins, 2005).

En outre, la température de torréfaction influence la proportion en CO_2 et CO : la proportion en CO augmente avec la température (Prins, 2005 ; Nocquet, 2012).

1.4.4.1. Propriétés des espèces condensables

Les espèces condensables produites pendant la torréfaction de biomasse représentent entre 10 et 35 % m/m de la biomasse initiale. Elles sont composées d'eau et d'un grand nombre d'espèces organiques oxygénées, notamment des acides, furanes, composés carbonylés, phénoliques…

La composition des espèces condensables, leurs mécanismes et cinétiques de formation, les méthodes de récupération et d'analyse sont détaillés dans le **chapitre 2**.

1.4.5. Cinétique de perte de masse du solide

La cinétique de torréfaction est généralement étudiée en analyseur thermogravimétrique (ATG, en anglais *TGA*, *thermogravimetric analyser* ou *analysis*). Cet équipement permet de suivre l'évolution de la masse de l'échantillon en fonction de la température et du temps. En outre, le débit de gaz (inerte, air, ou autre) et le programme de température peuvent être finement contrôlés. L'échantillon est broyé finement et placé dans le four de l'ATG en faible quantité – quelques milligrammes – afin de s'assurer que la réaction de torréfaction se déroule en régime chimique, c'est-à-dire non limitée par les transferts thermiques ou de matière.

La cinétique de la réaction de torréfaction est considérée comme rapide au début (jusqu'à 15-30 min suivant la biomasse) puis plus lente ensuite (Prins, 2005 ; Chen, Kuo, 2011 ; Nocquet, 2012). La perte de masse reste significative même après plusieurs heures (Nocquet, 2012 ; Cavagnol, 2013).

La cinétique de perte de masse d'échantillons de saule torréfié entre 230 et 300 °C est représentée sur la **Figure 1.19**. Les cinétiques de perte de masse de cellulose, xylane, paille, saule, hêtre et mélèze sont représentées sur la **Figure 1.20**.

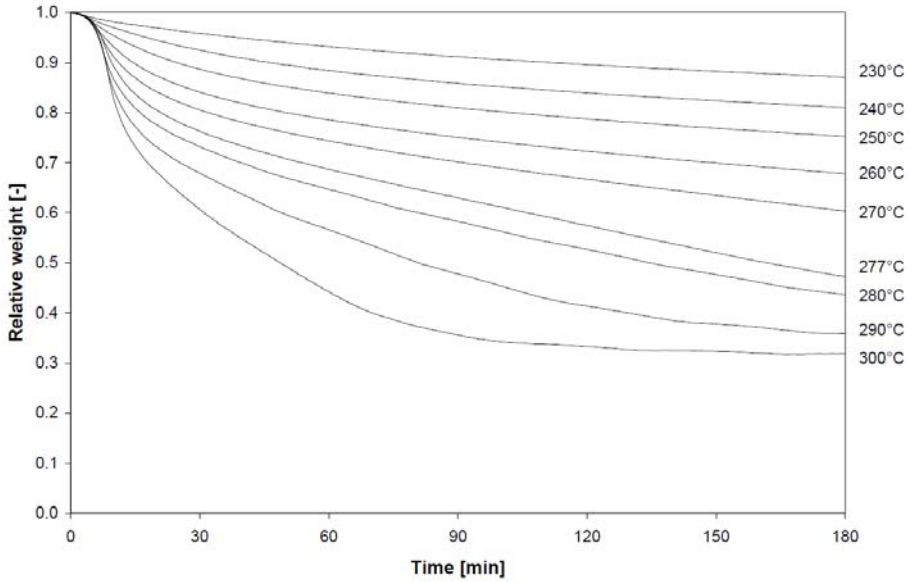


Figure 1.19. Cinétique de perte de masse du saule à différentes températures de torréfaction. L'évolution de la perte de masse est tracée quand l'échantillon atteint 200 °C. Vitesse de chauffe : 10 °C.min^{-1}(Prins, 2005).

Entre 230 et 250 °C, Prins (2005) montre que la cinétique de perte de masse est plutôt constante. À partir de 260 °C, on constate une cinétique de perte de masse en deux étapes, la première étape étant rapide et la seconde plus lente.

Cette différence de cinétique peut s'expliquer par la température de début de dégradation de la cellulose. Celle-ci commence à se dégrader significativement au-delà de 250-260 °C.

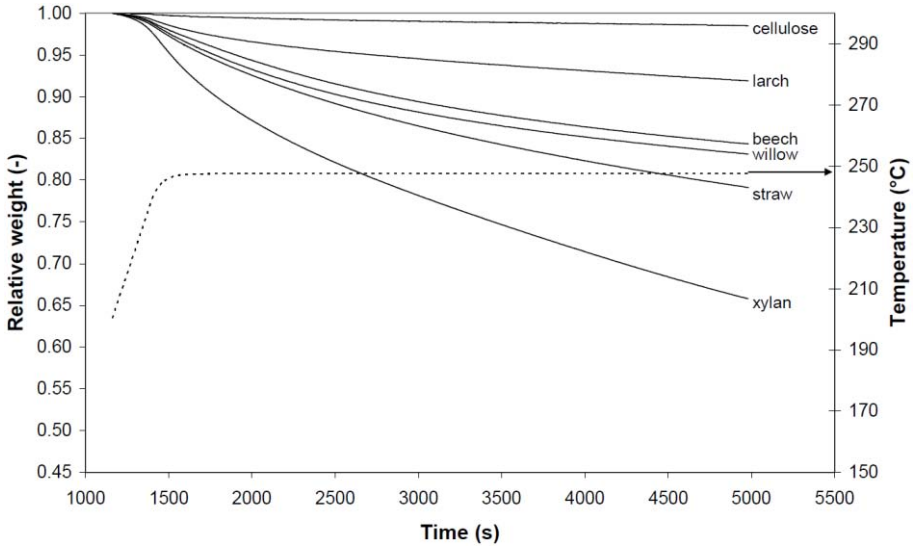


Figure 1.20. Cinétique de perte de masse de cellulose, xylane, paille, saule, hêtre et mélèze à 248 °C. Vitesse de chauffe : 10 °C.min^{-1} (Prins, 2005).

Les quatre biomasses brutes étudiées par Prins subissent une torréfaction à 248 °C. Elles ont des cinétiques de perte de masse et des rendements finaux différents. Par ailleurs, le xylane et la cellulose ont aussi des cinétiques très différentes. À cette température, la cellulose est peu dégradée. La perte de masse à cette température est donc essentiellement due à la dégradation des hémicelluloses, en grande partie composées de xylane (et de la lignine dans une moindre mesure).

En conclusion, ces résultats mettent en évidence l'influence de la température et du type de biomasse sur la cinétique de torréfaction.

1.5. Technologies de torréfaction

1.5.1. Torréfaction à l'échelle industrielle et du démonstrateur

Les principales technologies de réacteur employées pour la torréfaction sont : le four tournant, à vis, à soles multiples, vibrant, le convoyeur à bande, le lit mobile, le lit fluidisé, le cyclone. Elles sont basées sur des réacteurs existants dans d'autres filières de transformation, généralement appliquées au séchage ou à la pyrolyse. Les avantages et inconvénients de ces technologies sont brièvement présentés dans le **Tableau 1.6**.

Tableau 1.6. Technologies appliquées à la torréfaction, leurs avantages et inconvénients, adapté de Nocquet (2012), Koppejan et al. (2012), Acharya et al. (2012), Batizdirai et al. (2013) et Colin (2014).

Technologie	Avantages	Inconvénients
Four tournant	Technologie éprouvée Contrôle du temps de séjour	Parties mobiles Changement d'échelle
Four à vis	Technologie éprouvée Contrôle du temps de séjour Activité de R&D (Nachenius et al., 2015b)	Transferts thermiques Brassage Changement d'échelle
Four à soles multiples	Technologie éprouvée Brassage efficace Changement d'échelle Large gamme granulométrique Activité de R&D(Leboutte, Cottenier, 2011)	Parties mobiles
Réacteur vibrant	Contrôle du temps de séjour Brassage efficace Activité de R&D (Doassans-Carrère et al., 2014)	Parties mobiles
Convoyeur à bande	Technologie éprouvée Contrôle du temps de séjour	Changement d'échelle

Technologie	Avantages	Inconvénients
Lit mobile	Technologie éprouvée Transferts thermiques Peu de parties mobiles Activité de R&D (Kiel et al., 2012)	Possible passage préférentiel des gaz Apparition de voûte Brassage Changement d'échelle
Lit fluidisé	Technologie éprouvée Changement d'échelle Brassage efficace	Particules de petite taille Séparation du média fluidisant
Cyclone	Temps de séjour court Transferts thermiques Réacteur de petite taille Pas de parties mobiles	Particules de petite taille Contrôle du procédé Changement d'échelle

Les applications industrielles connues de la torréfaction ont été répertoriées par quelques auteurs (Kleinschmidt, 2011 ; Chew, Doshi, 2011 ; Koppejan et al., 2012 ; Acharya et al., 2012 ; Batidzirai et al., 2013 ; Colin, 2014). Elles sont toutes basées en Amérique du Nord et en Europe. Les technologies de torréfaction, à l'échelle du démonstrateur ou commerciale, et quelques sociétés identifiées sont rassemblées dans le **Tableau 1.7**.

Tableau 1.7. Technologies de torréfaction et sociétés.

Technologie	Société	Caractéristiques	Statut
Four tournant	Torr-coal	35 000 $t.an^{-1}$	En fonctionnement en 2015
	Andritz	Démonstrateur, 3000 $t.an^{-1}$, combustion des gaz produits	En fonctionnement en 2014, depuis 2011(Trattner, 2014)
	Atmosclear	50 000 $t.an^{-1}$	Plus en activité depuis 2012
	BIO3D	Torréfaction sous CO_2	Démarrage du pilote en 2008-2009 ; faillite en 2013 (societe.com, 2013)
	Torkapparater	Pilote, 350 $kg.h^{-1}$, combustion des gaz produits	Pas d'information depuis 2013 (Karlsson, 2013)
	Earth Care Products	Démonstrateur, 20 000 $t.an^{-1}$, combustion des gaz produits ; biomasse torréfiée refroidie à l'eau dans un réacteur tournant double paroi	En fonctionnement en 2015 ?
Lit fluidisé	River Basin Energy	48 000 $t.an^{-1}$	En fonctionnement en 2015 ?
Lit mobile	ECN	50-100 $kg.h^{-1}$	En fonctionnement en 2015
	Thermya	20 000 $t.an^{-1}$	Faillite en 2015
	Andritz	Démonstrateur, 1 $t.h^{-1}$, construit avec ECN	En fonctionnement en 2014, depuis 2012
Four à vis	BioLake BV	5 à 10 000 $t.an^{-1}$	Pas d'information depuis 2012

Technologie	Société	Caractéristiques	Statut
	BTG	Pilote, 5-20 $kg.h^{-1}$	En fonctionnement en 2015
	Foxcoal	Jusqu'à 350 $kg.h^{-1}$	Plus en activité depuis 2011
Four tournant à micro-ondes	CanBiocoal	Technologie achetée à Rotawave, 100 000 $t.an^{-1}$	Aucune information disponible
	Rotawave	100 000 $t.an^{-1}$, combustion des gaz produits	En fonctionnement en 2015 ?
Four à soles multiples	CMI	Pilote, 40 $kg.h^{-1}$	En fonctionnement en 2015
	CEA	Pilote acheté à CMI, 50-150 $kg.h^{-1}$	En fonctionnement en 2015
	Wyssmont		En fonctionnement en 2015
	Integro Earth Fuels	Réacteur acheté à Wyssmont, environ 11 000 $t.an^{-1}$	En fonctionnement en 2015 ?
	Global Biocoal Energy	Réacteur acheté à Wyssmont	En fonctionnement en 2015
Réacteur à bande	Agri-Tech producers	5 $t.h^{-1}$	Pas d'information depuis 2011
Réacteur vibrant	Revtech Process Systems	Pilote, 80 $kg.h^{-1}$, chauffé électriquement	En fonctionnement en 2015
	Stramproy Green	90 000 $t.an^{-1}$	Faillite en 2013 (RTV Oost, 2013)
	4EnergyInvest	Technologie achetée à Stramproy Green	En fonctionnement en 2015 (L'Echo, 2015)
Cyclone	Topell Energy	Démonstrateur, 7 $t.h^{-1}$	Société en activité en 2015 ; démonstrateur arrêté en 2014 (E-Energy market, 2014)

Tous les projets connus utilisent le bois comme matière première. Si la technologie de réacteur est connue, le mode d'apport d'énergie à la biomasse n'est généralement pas présenté en détail.

La torréfaction est au stade de début de commercialisation. Il semble que la plupart des réacteurs en démonstration rencontrent des problèmes techniques et/ou économiques, ce qui ralentit leur commercialisation (Wilén et al., 2013).

La société française Thermya, fondée en 2004 et proposant un réacteur de torréfaction en lit mobile, a été rachetée par Areva en 2012. En grande difficulté économique depuis 2011, Areva ferme en 2015 son centre de bioénergie, anciennement Thermya (Ouest-France, 2015). D'autre part, la société néerlandaise Stramproy Green, qui proposait un réacteur de torréfaction vibrant, a fait faillite en 2013 (RTV Oost, 2013). D'autres projets comme ceux de Foxcoal, Atmosclear et Bio3D ont également été abandonnés.

Enfin, la grande majorité des systèmes brûlent les gaz de torréfaction pour alimenter en énergie, directement ou indirectement, les étapes de séchage et de torréfaction (Kleinschmidt,

2011). Il semble donc qu'aucune voie de récupération et de valorisation matière des espèces condensables ne soit mise en œuvre ou envisagée.

De façon générale, les conditions opératoires des réacteurs de torréfaction à l'échelle industrielle sont peu détaillées (homogénéité, granulométrie et taux d'humidité de la biomasse, contrôle de la température et du temps de séjour, écoulement de la biomasse, homogénéité du produit…). Dans la section suivante, des réacteurs de torréfaction à l'échelle pilote (quelques $kg.h^{-1}$ de biomasse) seront présentés et leurs conditions de fonctionnement détaillées.

1.5.2. Torréfaction à l'échelle pilote

Les études portant sur la torréfaction en continu à l'échelle pilote sont récentes : les plus anciennes datent de 2012. Les problématiques scientifiques et techniques rencontrées dans le cas d'un réacteur en continu à l'échelle pilote sont différentes du cas d'un réacteur à lit fixe à l'échelle laboratoire. Les éléments spécifiques à prendre en compte sont notamment :

- le mode d'apport de chaleur au réacteur et à la biomasse ;
- le contrôle de la température le long du réacteur et en fonction du temps ;
- la distribution de temps de séjour de la biomasse ;
- l'alimentation en biomasse du réacteur et la récupération de la biomasse torréfiée ;
- le traitement des espèces condensables et incondensables.

Les technologies utilisées pour la torréfaction et décrites dans la littérature sont le four à vis, le four tournant et le four vibrant.

1.5.2.1. Fours à vis

Ohliger et al. (2013) s'intéressent à la détermination de l'enthalpie de la réaction et à la broyabilité de la biomasse dans un four à vis. L'énergie est apportée à la biomasse par un flux d'air chaud dans une double enveloppe. La température du réacteur est mesurée à l'aide de thermocouples situés en paroi. Les conditions typiques de fonctionnement sont un débit de biomasse de 3 $kg.h^{-1}$ et un temps de séjour de 40 min. Néanmoins, les méthodes de contrôle du débit et du temps de séjour ne sont pas explicitées.

Shang et al. (2014) ont étudié la torréfaction dans un four à vis. Dans ces expériences, des plaquettes de pin sont torréfiées à 250 et 280 °C pendant 1 h, à un débit de 6 $kg.h^{-1}$. Un débit de N_2 de 2,5 $L.min^{-1}$ permet d'inerter le réacteur. Le réacteur et la biomasse sont indirectement chauffés en brûlant du gaz de pétrole liquéfié. La température du réacteur est contrôlée à l'aide de onze thermocouples placés en paroi et à l'intérieur du réacteur. Le schéma du réacteur est présenté sur la Figure 1.21. La perte de masse du solide n'est pas

mesurée, celle-ci est calculée à partir d'un modèle cinétique à deux réactions successives développé préalablement en ATG et en réacteur à lit fixe. Le temps de séjour de la biomasse est fonction de la vitesse de rotation de la vis ; la distribution de temps de séjour de la biomasse n'est néanmoins pas étudiée.

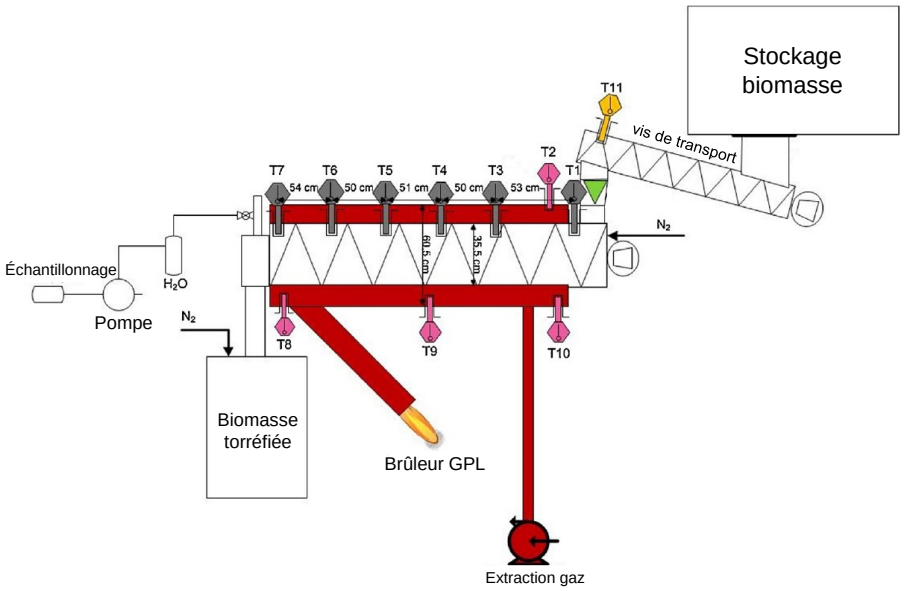


Figure 1.21. Schéma d'un réacteur à vis de torréfaction. T1 à T11 représentent les thermocouples au niveau de la vis d'alimentation, dans le réacteur et la double enveloppe (Shang et al., 2014).

Enfin, le dispositif expérimental utilisé par Nachenius et al. (2015b) est constitué de deux fours à vis en série, fournis par la société BTG. L'apport d'énergie est assuré par des résistances électriques. Celles-ci sont régulées à l'aide de thermocouples en paroi. L'alimentation en biomasse du réacteur est assurée par une vis sans fin, il s'agit donc d'un dosage volumétrique. D'autre part, le temps de séjour de la biomasse a été étudié dans des travaux antérieurs (Nachenius et al., 2015a). Différents paramètres sont testés, tels que la température (de 275 à 375 °C), le temps de séjour (de 5 à 16 min) et le débit (de 0,8 à 2,5 $kg.h^{-1}$). La récupération des espèces condensables est assurée par lavage à l'eau. Ceci permet d'évaluer le rendement en espèces condensables mais empêche l'analyse ultérieure. Les bilans massiques globaux sont compris entre 95 et 105 %. Il semble néanmoins que le rendement en solide torréfié soit imprécis, du fait que la mise en régime est prise en compte dans le bilan.

1.5.2.2. Fours tournants

Les travaux de thèse de Colin (2014) portent sur la modélisation et l'étude expérimentale de la torréfaction en four tournant. Le transport de la biomasse au sein du réacteur, les transferts thermiques, le séchage et la torréfaction sont pris en compte dans des sous-modèles.

D'un point de vue expérimental, la distribution du temps de séjour a été étudiée, en fonction de l'angle d'inclinaison du réacteur et de sa vitesse de rotation notamment. D'autre part, le réacteur est alimenté en biomasse à l'aide d'un doseur pondéral. Ce dispositif permet de contrôler finement le débit massique de biomasse, ce qui permet ensuite de déterminer le rendement en solide torréfié. Enfin, l'influence de la température, du temps de séjour et du taux de remplissage du réacteur[10] sur les rendements en solide et ses propriétés ont également été étudiées.

Si ces expériences de torréfaction sont réalisées dans des conditions bien maîtrisées, les espèces condensables et incondensables n'ont pas été étudiées dans le cadre de ces travaux.

Enfin, Strandberg et al.(2015) ont étudié la torréfaction de biomasse en continu en four tournant. Le réacteur est chauffé à l'aide de cinq résistances électriques. La biomasse est alimentée par l'intermédiaire d'une vis sans fin. La distribution de temps de séjour de la biomasse a été étudiée à froid. D'autre part, les expériences de torréfaction menées ont montré l'apparition de réactions exothermiques dès 260 °C, résultant en une faible élévation de la température mais sans emballement thermique. Enfin, le taux de remplissage du réacteur influence d'une part le temps de séjour, et d'autre part la perte de masse. Ce paramètre doit donc rester constant lorsque les autres paramètres varient.

1.5.2.3. Réacteurs vibrants

La technologie choisie pour l'étude de la torréfaction à l'échelle pilote est le réacteur vibrant (**chapitres 4** et **5**). Pour la torréfaction, seuls deux systèmes basés sur ce principe sont connus : celui commercialisé par Revtech Process Systems et celui anciennement commercialisé par Stramproy Green.

1.5.2.3.1. Revtech Process Systems

Le premier se nomme REVE et est commercialisé par Revtech Process Systems, société basée à Loriol-sur-Drôme, en France. Si ce système était initialement destiné au traitement thermique d'aliments (farines, fruits à coques, céréales, etc.), il est appliqué depuis peu à la torréfaction de biomasse à des fins non alimentaires (Doassans-Carrère et al., 2014).

Le réacteur est un tube en acier inox en forme d'hélice circulaire. Il est fixé à un support posé sur amortisseurs et mis en mouvement par deux motovibrateurs. La biomasse introduite par le bas monte le long du tube. L'apport d'énergie est assuré électriquement : le réacteur est un tube à passage de courant. Le réacteur n'est pas équipé d'une entrée de gaz inerte, la teneur en

[10] Le taux de remplissage est défini comme le rapport entre le volume occupé par la biomasse et le volume total du réacteur.

O_2 diminue donc du fait de la formation des gaz de torréfaction. Un exemple de réacteur à l'échelle pilote est présenté sur la **Figure 1.22**.

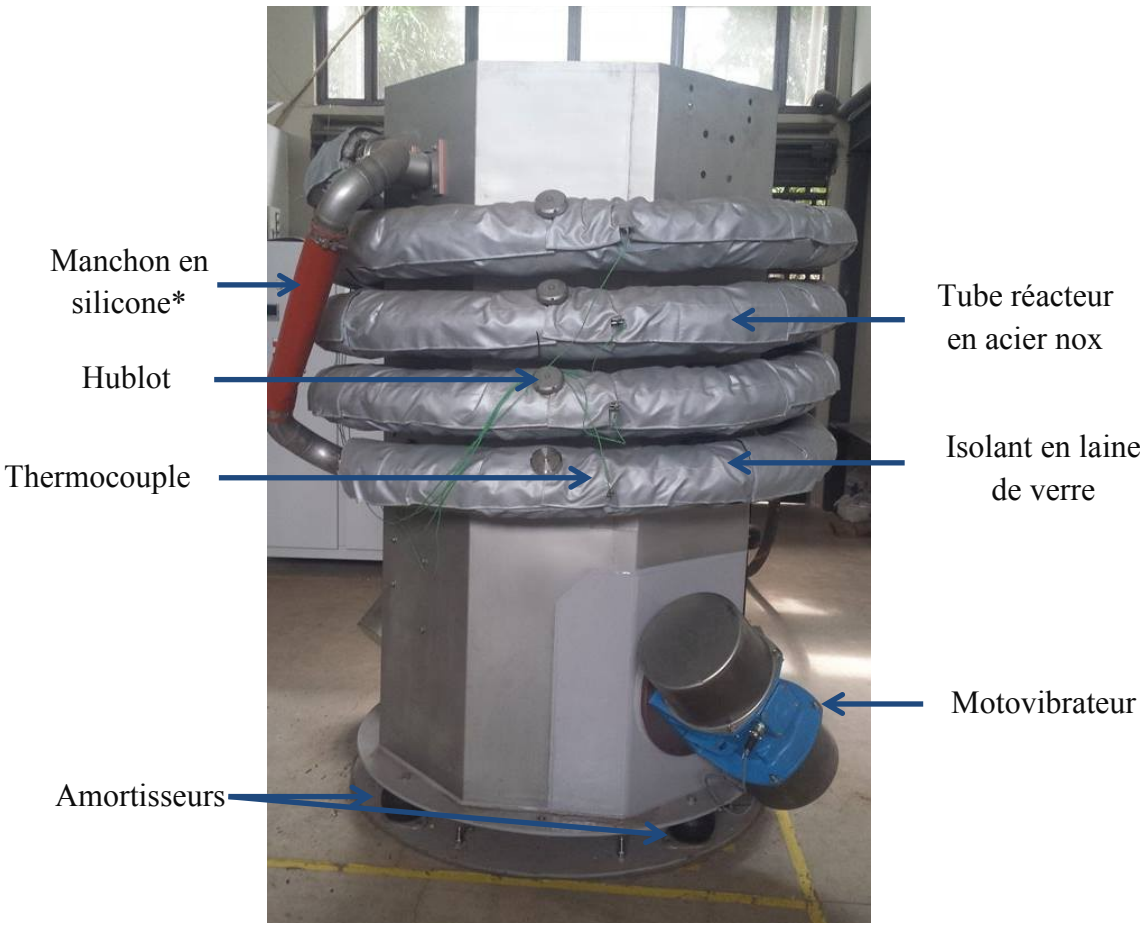


Figure 1.22. Photographie du réacteur REVE commercialisé par Revtech Process Systems.

* le manchon en silicone connecte la sortie du réacteur à l'entrée, le réacteur fonctionne alors en circuit fermé.

Le réacteur présenté ici appartient à l'Université fédérale de Pará, au Brésil. Le tube mesure environ 20 m de long. Un thermocouple de type K est situé au niveau de chaque spirale et permet la régulation par PID le chauffage du tube.

Quant au réacteur utilisé par Doassans-Carrère et al. (2014), il mesure 33 m de long et permet d'obtenir un temps de séjour de la biomasse de 10 min en fonctionnement continu. Les débits de biomasse étudiés sont de 40 et 80 $kg.h^{-1}$, ce qui correspond à un taux de remplissage volumique de 13 et 26 % respectivement. La composition élémentaire et le PCS de plaquettes de bois torréfiées ont été mesurés.

Un système d'alimentation de la biomasse associable à un réacteur vibrant existe mais son fonctionnement n'est pas présenté.

1.5.2.3.2. Stramproy Green

La société Stramproy Green, basée à Steenwijk, aux Pays-Bas, commercialisait jusqu'en 2013 un réacteur de torréfaction vibrant, avant de faire faillite.

Une étape de séchage des plaquettes de bois précédait l'étape de torréfaction. Le réacteur de torréfaction était placé sur amortisseurs et mis en mouvement par des motovibrateurs, probablement au nombre de quatre (deux de chaque côté). Les gaz de torréfaction étaient ensuite brûlés. La biomasse torréfiée était enfin mise en granulés (Stramproy Green, 2012).

L'apport d'énergie, la géométrie du réacteur, le temps de séjour et débit de biomasse, le système d'alimentation n'ont pas été explicités.

Le réacteur de torréfaction de Stramproy Green à Steenwijk est présenté sur la **Figure 1.23**.

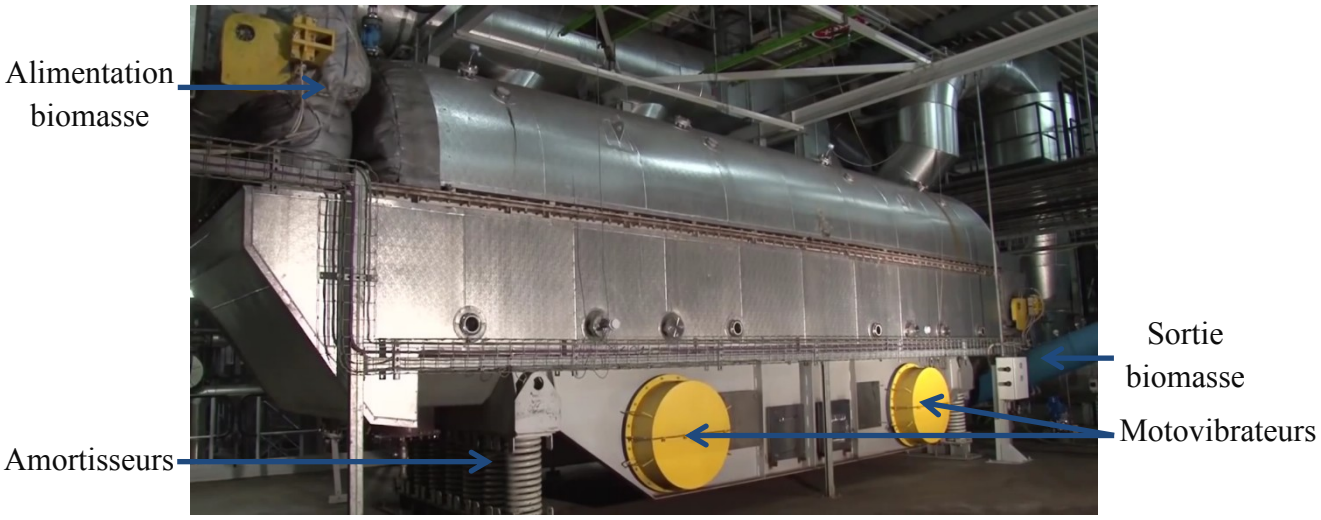


Figure 1.23. Photographie du réacteur vibrant de torréfaction de Stramproy Green.

1.5.2.4. Conclusion

De la revue des études sur la torréfaction en continu à l'échelle pilote, plusieurs conclusions peuvent être tirées :

- les modes d'apport d'énergie (électrique, combustion et apport d'un gaz chaud) diffèrent d'un système à l'autre ;
- la température et le temps de séjour sont des paramètres cruciaux et nécessitent d'être rigoureusement étudiés et contrôlés ;
- le rendement en solide torréfié n'est pas toujours mesuré, soit car il ne s'agit pas d'un objectif, soit car le dispositif expérimental ne le permet pas ;
- les espèces condensables ne sont récupérées que dans une étude, par lavage (Nachenius et al., 2015b), et n'ont, à notre connaissance, jamais été caractérisées à cette échelle.

1.6. Synthèse et conclusion

Ce chapitre a mis en évidence les problématiques énergétiques au niveau mondial. Il s'agit principalement de la forte hausse prévisible de la demande en énergie, de l'augmentation des émissions de gaz à effet de serre et le changement climatique, et enfin de l'épuisement des ressources fossiles.

Ce contexte montre la nécessité, en parallèle d'autres mesures, d'un développement rapide et massif des énergies d'origine renouvelable. Parmi celles-ci, la biomasse-énergie présente un intérêt certain. Les procédés de conversion thermochimique de biomasse lignocellulosique permettent la production de chaleur, d'électricité, de biocarburants et de produits chimiques. Les travaux de R&D portent notamment sur l'adéquation entre les diverses ressources et les procédés.

Les études portant sur la torréfaction ont montré le potentiel de cette opération unitaire en tant que prétraitement de la biomasse lignocellulosique. En effet, par rapport à la biomasse brute, la biomasse torréfiée a un contenu énergétique plus élevé, nécessite moins d'énergie pour être broyée, et est plus hydrophobe. La biomasse torréfiée apparaît donc comme un bon combustible pour des réacteurs de combustion et de gazéification. Néanmoins, les installations industrielles de torréfaction sont encore au stade de début de commercialisation. Il semble que de nombreuses installations rencontrent des difficultés techniques et/ou économiques. Quant aux réacteurs à l'échelle pilote, le nombre d'études est encore limité. Néanmoins, on peut observer que les modes d'apport thermique et d'alimentation en biomasse diffèrent d'un réacteur à l'autre. D'autre part, le contrôle de la température et du temps de séjour est crucial et nécessite d'être rigoureusement étudié.

Si le solide torréfié est effectivement le produit principal de la torréfaction, les co-produits condensables et incondensables ne peuvent pas être négligés, en particulier s'il s'avère qu'ils présentent un potentiel économique intéressant. Ceci revient à appliquer le concept de bioraffinerie[11] à une installation de torréfaction. Une étude détaillée de ces espèces condensables paraît donc nécessaire. Les espèces condensables libérées pendant la torréfaction font l'objet du **chapitre 2**.

[11] Une bioraffinerie est « une unité industrielle de conversion durable de la biomasse en un ensemble de produits commerciaux et en énergie » (IEA Bioenergy, 2014).

CHAPITRE 2

Espèces condensables de torréfaction : étude bibliographique

“We’re building it from scratch. All the pieces matter.”
-Lester Freamon

Chapitre 2 Espèces condensables de torréfaction : étude bibliographique

2.1. Introduction

Dans le chapitre précédent, les principes et mécanismes de la torréfaction, ainsi que les propriétés du solide torréfié et des gaz incondensables ont été présentés. Les espèces condensables de torréfaction font l'objet du présent chapitre.

Les espèces condensables de torréfaction n'ont pas de définition communément acceptée. Elles peuvent être définies par opposition aux gaz permanents, comme des composés organiques volatils qui condensent lorsqu'ils sont refroidis à une température proche de la température ambiante. Par analogie avec les autres procédés thermiques, les espèces condensables de torréfaction correspondent aux composés organiques volatils issus du séchage, aux huiles de pyrolyse et aux goudrons de gazéification. Bien entendu, les compositions sont différentes suivant les conditions opératoires mises en œuvre dans chaque procédé.

La composition des espèces condensables de torréfaction telle que décrite dans la littérature sera présentée. Puis les mécanismes de formation des condensables et de dégradation du solide associés seront examinés. Enfin, les méthodes de récupération et d'analyse susceptibles d'être appliquées aux espèces condensables seront détaillées. L'objectif de ce chapitre est donc d'identifier, d'une part, les informations manquantes sur la caractérisation des condensables, et d'autre part, les méthodes analytiques permettant d'y remédier.

2.2. Composition des espèces condensables de torréfaction

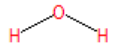
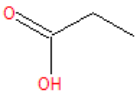
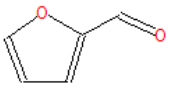
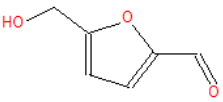
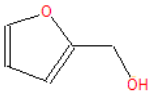
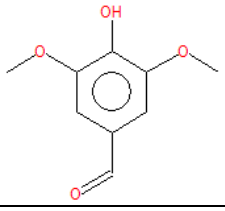
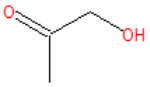
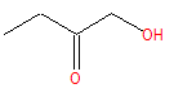
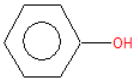
Les espèces condensables de torréfaction ont été étudiées par un certain nombre d'auteurs (cf. **section 2.4.1**), mais seuls Fagernäs et al. (2015) en ont fait leur sujet principal d'étude. En effet, le produit principal de la torréfaction reste le solide, les condensables étant un co-produit. D'autre part, brûler les espèces condensables et incondensables de torréfaction et récupérer la chaleur dégagée pour alimenter le procédé est l'option la plus fréquemment évoquée (Bergman et al., 2005 ; Kleinschmidt, 2011).

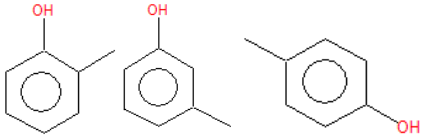
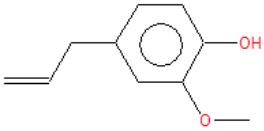
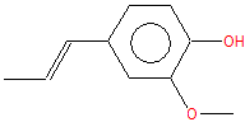
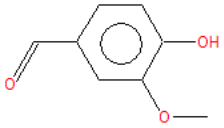
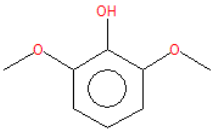
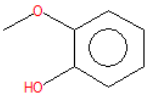
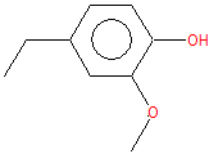
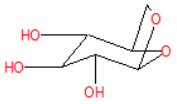
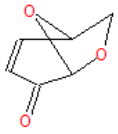
Certaines espèces ont néanmoins pu être identifiées, et certaines quantifiées.

2.2.1. Espèces identifiées

D'après la littérature, un certain nombre de composés présents dans les condensables de torréfaction fait consensus. Cette liste est détaillée dans le **Tableau 2.1**.

Tableau 2.1. Espèces condensables de torréfaction classiquement identifiées dans la littérature.

Famille	Espèce	Formule topologique
-	Eau	
Acides	Acide acétique	
	Acide formique	
	Acide propanoïque	
Furanes	Furfural	
	5-hydroxyméthylfurfural	
	2-furanméthanol	
Alcools	Méthanol	
Aldéhydes	Formaldéhyde	
	Glycolaldéhyde	
	Acétaldéhyde	
	Syringaldéhyde	
Cétones	1-hydroxy-2-propanone	
	1-hydroxy-2-butanone	
Phénols	Phénol	

Famille	Espèce	Formule topologique
	2-méthylphénol 3-méthylphénol 4-méthylphénol	
Guaïacols	Eugénol	
	Isoeugénol	
	Vanilline	
	2,6-diméthoxyphénol	
	2-méthoxyphénol	
	4-éthyl-2-méthoxyphénol	
Anhydrosaccharides	Levoglucosan	
	Levoglucosenone	

L'eau, des acides, alcools, aldéhydes, cétones, phénols, guaïacols, furanes, anhydrosaccharides sont généralement identifiés et parfois quantifiés.

On peut remarquer que ces espèces sont également produites par pyrolyse de biomasse (Branca et al., 2010 ; Choi et al., 2014 ; Staš et al., 2014 ; Feng, Meier, 2015). De nombreuses autres espèces identifiées dans les huiles de pyrolyse, pourraient également être présentes dans les espèces condensables de torréfaction. Par exemple, des anhydrosaccharides, tels que LAC[12], DGP[13], cellobiose, cellobiosan, maltosan, pourraient s'y trouver, probablement en plus faible quantité.

[12] LAC : 3,6-dioxabicyclo[3.2.1]octan-2-one,1-hydroxy-,(1R)
[13] DGP : 1,4:3,6-dianhydro-α-d-glucopyranose

D'autre part, la lignine pyrolytique, présente dans les huiles de pyrolyse, ne peut pas être analysée. En effet, sa masse molaire mesurée dans les huiles de pyrolyse est supérieure à 600 $g.mol^{-1}$(Staš et al., 2014), et empêche sa vaporisation dans le système d'injection d'une GC. Il est donc possible que les espèces condensables de torréfaction contiennent de la lignine pyrolytique.

2.2.2. Teneurs et quantification des espèces condensables

Les études quantitatives sur les espèces condensables sont récentes et limitées à quelques composés suivant la méthode de récupération et d'analyse utilisée (Prins, 2005 ; Nocquet, 2012 ; Zheng et al., 2012 ; Commandré, Leboeuf, 2015 ; Fagernäs et al., 2015). D'autre part, en parallèle du projet INVERTO, le projet européen SECTOR évalue le potentiel économique de valorisation chimique des condensables (Fagernäs et al., 2015).

Dupont et al. (2011) analysent les espèces condensables de torréfaction de six biomasses à 250 °C, par GC-MS. Plus d'une dizaine d'espèces sont quantifiées. Le taux de quantification de la fraction organique hors eau varie entre 30 et 44 % m/m.

Zheng et al. (2012) analysent les condensables de torréfaction de pin produits entre 240 et 320 °C, par GC-MS. Treize espèces sont quantifiées. Le taux de quantification de la fraction organique hors eau varie entre 28 et 41 % m/m.

Fagernäs et al. (2015) analysent les espèces condensables de torréfaction d'épicéa et de bambou produits à 300 °C. Une trentaine d'espèces sont quantifiées. Le taux de quantification de la fraction organique hors eau varie entre 19 et 24 % m/m. Les teneurs d'espèces condensables quantifiées lors de la torréfaction de bois résineux sont rassemblées dans le **Tableau 2.2**.

Tableau 2.2. Teneurs d'espèces condensables quantifiées issues de torréfaction de pin à 300 °C 40 min (Zheng et al., 2012) et d'épicéa à 300 °C pendant plus de 60 min (Fagernäs et al., 2015).

Teneur (% m/m)	Zheng et al. (2012)	Fagernas et al. (2015)
Eau	56	56,4
Acide acétique	9,54	12,19
1-hydroxy-2-propanone	4,07	3,38
Méthanol	NQ	1,98
Glycolaldéhyde	NQ	1,30
Furfural	1,44	0,89
2-furanméthanol	1,12	NQ
3-méthylphénol	NQ	0,70
2-méthoxyphénol	0,39	NQ
Acide propanoïque	0,34	0,002
Total[14]	73,9	79,9

[14] Le total est supérieur à la somme des teneurs indiquées. En effet, par souci de clarté, seules les espèces majeures sont rapportées ici.

Les données disponibles dans la littérature concernent un nombre limité d'espèces. De plus, elles ne sont pas toujours exprimées de la même façon suivant les auteurs, et sont donc difficilement comparables. Néanmoins, plusieurs observations peuvent être faites :

- l'eau est l'espèce condensable majoritaire, et représente environ 50 % m/m des condensables ;
- l'acide acétique est la deuxième espèce condensable majoritaire. Sa teneur est d'environ 10-15 % m/m, et varie suivant les conditions opératoires ;
- en dehors de ces deux composés, les condensables sont composés de dizaines voire d'une centaine d'espèces. Une identification la plus exhaustive possible paraît nécessaire ;
- Hormis l'eau et l'acide acétique, les espèces condensables quantifiées sont nombreuses et présentes en faible proportion. Cette complexité, comparable à celle des huiles de pyrolyse, rend la quantification des condensables d'autant plus délicate. Par conséquent, une fraction importante des condensables reste non quantifiée voire inconnue.

2.3. Mécanismes et cinétiques de formation des espèces condensables et incondensables

Les mécanismes de dégradation du solide et de formation des espèces condensables et incondensables font l'objet des travaux de thèse d'Elvira RODRIGUEZ au CEA Grenoble, dans le cadre du projet INVERTO. Ces mécanismes ne seront donc pas étudiés en détail ici. Seront brièvement présentés :

- la formation de certaines espèces condensables et incondensables et les mécanismes de conversion des constituants majoritaires associés ;
- l'influence des minéraux sur la formation des condensables.

2.3.1. Espèces formées par dégradation de la cellulose

Chen, Kuo (2011) et Nocquet (2012) ont montré expérimentalement que la cellulose est très faiblement dégradée à 250-260 °C (environ 5 % de perte de masse), tandis qu'elle est dégradée beaucoup plus fortement à 280-290 °C (environ 70 % de perte de masse). Il est donc possible que la formation des condensables essentiellement issus de la cellulose, tels que les anhydrosaccharides, furanes, glycolaldéhyde, soit faible en dessous de 250-260 °C, et plus forte à partir de 280-290 °C.

D'autre part, des interactions entre la cellulose et le xylane, et entre la cellulose et la lignine, ont également été mises en évidence. Ces interactions entraînent un ralentissement de la

dégradation du solide et des rendements en condensables plus faibles que lorsque les constituants sont torréfiés séparément (Nocquet, 2012).

La dépolymérisation de la cellulose, par rupture des liaisons β-1,4, conduit à la formation d'espèces condensables et incondensables, notamment de levoglucosan, furfural, formaldéhyde, CO_2 et CO (Browne, 1958 ; Nocquet, 2012 ; Collard, 2012). Il est probable que d'autres anhydrosaccharides et d'autres furanes soient également produits par dépolymérisation de la cellulose. Nocquet (2012) a notamment identifié DGP, levoglucosenone, 1,6-anhydro-α-D-galactofuranose, 2-furanméthanol, 5-méthyl-2-furancarboxaldehyde dans les espèces condensables issues de torréfaction de cellulose.

Enfin, la pyrolyse de la cellulose entraîne la formation de glycolaldéhyde et 1-hydroxy-2-propanone par fragmentation de la cellulose amorphe (Collard, 2012). Cette réaction pourrait également se produire en torréfaction. Richards (1987) observe la formation de glycolaldéhyde par pyrolyse de cellulose à 350 °C. Le mécanisme proposé est une rupture du cycle du glucose.

2.3.2. Espèces formées par dégradation des hémicelluloses

La dégradation des hémicelluloses est décrite suivant plusieurs mécanismes complexes. Les hémicelluloses conduisent notamment à la formation (Repellin, 2006 ; Nocquet, 2012 ; Collard, 2012) :

- d'acide acétique par fragmentation des groupements acétyles (-$COCH_3$) ;
- de méthanol par fragmentation des groupements méthoxy (-O-CH_3) ;
- d'acide formique par fragmentation ;
- de furfural par dépolymérisation.

La pyrolyse rapide d'hémicelluloses à 400 °C entraîne également la formation d'anhydrosaccharides, tels que levoglucosan et levoglucosenone (Alén et al., 1996). Lors d'essais de torréfaction de xylane en lit fixe, Nocquet (2012) a montré la présence de levoglucosan et de 1,6-anhydro-α-D-galactofuranose dans les condensables. La formation d'anhydrosaccharides par dépolymérisation des hémicelluloses aurait donc aussi lieu en torréfaction.

2.3.3. Espèces formées par dégradation de la lignine

La dégradation de la lignine peut se produire par fragmentation de la chaîne alkyle et par dépolymérisation. Ces réactions conduisent à la formation (Voinot, 2007 ; Collard, 2012) :

- de méthanol, de formaldéhyde, d'acide formique par fragmentation ;
- de composés aromatiques, tels que 2-méthoxyphénol, vanilline, eugénol, 2,6-diméthoxyphénol, syringaldéhyde par dépolymérisation.

Nocquet (2012) a montré la présence de nombreux composés phénoliques dans les condensables de torréfaction de lignine, tels que 2-méthoxy-4-vinylphénol, 4-méthylphénol, 4-éthyl-2-méthoxyphénol.

Les composés aromatiques formés ont une structure très proche de la lignine initiale. L'eugénol, le 2-méthoxyphénol, la vanilline sont très proches des unités de lignine de type G. Le syringaldéhyde et le 2,6-diméthoxyphénol sont, eux, très proches des unités de lignine de type S.

Ainsi, il est probable que la composition H/G/S de la lignine influence les rendements de ces composés aromatiques.

Par ailleurs, la dégradation de la lignine par pyrolyse entraîne la formation d'une fraction de haute masse molaire et insoluble dans l'eau, appelée lignine pyrolytique. D'après Scholze, Meier (2001), cette fraction représente entre 14 et 28 % des huiles de pyrolyse en base anhydre, et a une masse molaire moyenne de 650-1300 $g.mol^{-1}$(Mohan et al., 2006).

Si la lignine est nettement moins dégradée en torréfaction qu'en pyrolyse, il ne peut néanmoins pas être exclu que les espèces condensables de torréfaction contiennent également de la lignine pyrolytique. Cette dernière n'a, à notre connaissance, jamais été étudiée en torréfaction.

2.3.4. Espèces formées par dégradation de tous les constituants

Tous les constituants du bois se décomposent en formant de l'eau, du CO_2 et du CO.

Le CO_2 est formé :

- par fragmentation de la cellulose activée ;
- par fragmentation des groupements carboxyles (-COOH) présents sur les acides hexuroniques des hémicelluloses et par fragmentation des groupements acétyles ;
- par rupture de la liaison entre C_β et C_γ de la lignine.

Quant au CO, il est formé :

- par fragmentation de la cellulose activée ;
- par fragmentation des groupements acétyles et méthoxy des hémicelluloses ;
- par rupture de la liaison entre C_β et C_γ de la lignine.

D'après Heidari et al. (2014), la proportion en CO dans les gaz incondensables augmente encore jusqu'à 600 °C, représentant à cette température 44 % m/m des gaz incondensables. Ceci serait causé par des réactions secondaires de craquage des espèces condensables en phase vapeur. Ce phénomène est rencontré aux températures de pyrolyse (Boroson et al., 1989). Il est possible qu'il ait également lieu en torréfaction.

2.3.5. Influence des minéraux

L'influence des cendres sur les mécanismes de torréfaction et le rendement en solide a été étudiée par quelques auteurs. L'imprégnation de minéraux, en particulier KCl et K_2CO_3 jusqu'à 1,2 K^+ % m/m, sur différentes biomasses entraîne une baisse du rendement en solide torréfié (Saleh et al., 2013 ; Khazraie Shoulaifar et al., sous presse). A contrario, le lavage de biomasse présentant naturellement une forte teneur en minéraux, telle que la paille de blé, entraîne une hausse du rendement en solide par rapport à la biomasse non lavée (Saleh et al., 2013). De plus, les essais réalisés en ATG montrent une baisse de la température de conversion maximale du solide pour les biomasses imprégnées en KCl et K_2CO_3 par rapport aux biomasses lavées et non lavées. Les rendements en solide des essais de torréfaction sur biomasses lavées, non lavées et imprégnées en fonction de la teneur en K sont représentés sur la **Figure 2.1**(Saleh et al., 2013).

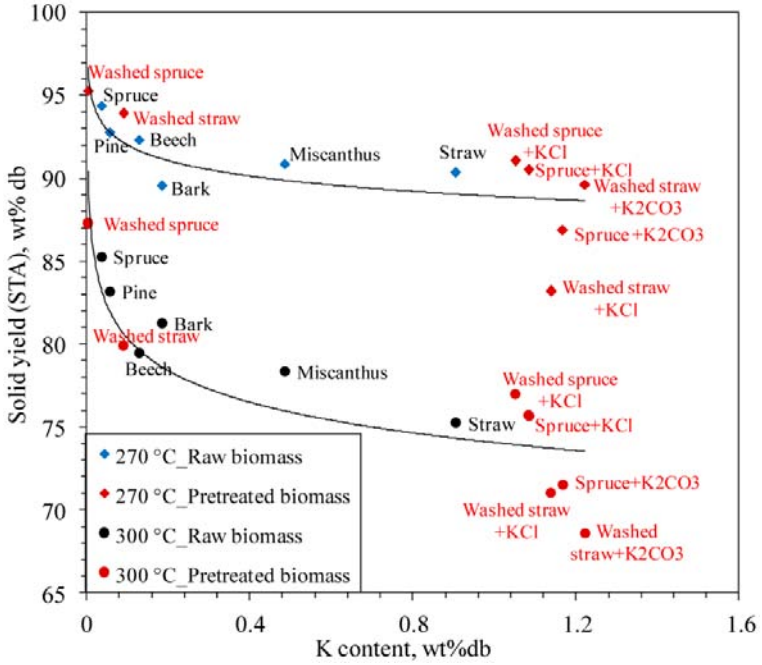


Figure 2.1. Rendements en solide (% m/m sec) d'essais de torréfaction à 270 et 300 °C de biomasses lavées, non lavées et imprégnées en KCl et K_2CO_3(Saleh et al., 2013).

Aux températures de pyrolyse, l'imprégnation de biomasses avec K^+ et Na^+ entraîne une baisse des rendements en huiles et une hausse des rendements en char, en eau et en gaz. La présence de minéraux inhibe la dépolymérisation de la cellulose, ce qui explique la baisse de rendements en huiles. En parallèle, la présence de minéraux favorise les réactions de réarrangement, entraînant la hausse du rendement en char, et de fragmentation, entraînant la hausse des rendements en eau et en gaz (Jensen et al., 1998 ; Collard, 2012).

On constate donc une différence d'influence des minéraux sur le rendement en solide, suivant que la température de réaction correspond à la pyrolyse ou à la torréfaction.

Aux températures de torréfaction, l'influence des minéraux sur les rendements en espèces condensables et incondensables n'a, à notre connaissance, pas été étudiée. Si les mécanismes observés aux températures de pyrolyse ont également lieu aux températures de torréfaction, il est possible que les rendements en gaz incondensables augmentent avec la teneur en minéraux. De même, si les minéraux inhibent la dépolymérisation de la cellulose, il est possible que les rendements en anhydrosaccharides et furanes diminuent. Cette hypothèse reste à étudier. L'influence des minéraux sur les produits de la torréfaction et sur les espèces condensables en particulier est un sujet vaste, qui nécessite une étude expérimentale dédiée. C'est pourquoi elle ne sera pas étudiée en détails ici.

2.3.6. Cinétique de formation des espèces condensables et incondensables

La cinétique de formation des espèces condensables et incondensables n'a été étudiée que par quelques auteurs (Bridgeman et al., 2008 ; Nocquet, 2012 ; Bates, 2012).

Bridgeman et al. (2008) ont décrit expérimentalement les cinétiques de formation de quelques espèces condensables et incondensables, à savoir CO_2, CO, acide acétique, acide formique, formaldéhyde, acétaldéhyde, méthanol et méthane. Les expériences consistent en la torréfaction de baldingère faux-roseau à 248 °C en ATG couplé à un FTIR (en anglais *Fourier transform infrared spectroscopy* ; spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier). Ce couplage permet de suivre simultanément la perte de masse du solide et la formation des espèces condensables.

L'évolution de l'absorbance des espèces condensables et incondensables est représentée sur la **Figure 2.2**.

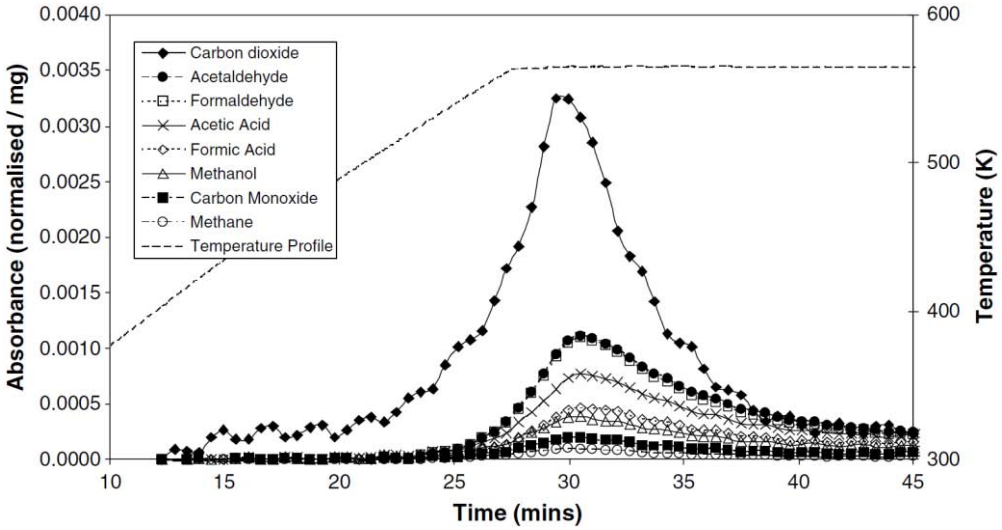


Figure 2.2. Cinétique de formation d'espèces condensables et incondensables lors de la torréfaction de baldingère faux-roseau à 248 °C en ATG-FTIR (Bridgeman et al., 2008).

On constate que les courbes d'absorbance des espèces étudiées ont des allures similaires. En particulier, les pics de formation de ces espèces sont simultanés, à environ 30 min de temps de séjour. Ces pics correspondent au début du palier à la température d'étude.

Bates (2012) et Nocquet (2012) décrivent la formation des produits de la torréfaction par un modèle à deux réactions successives. Ce modèle permet de rendre compte d'une première étape de réaction rapide et d'une seconde étape plus lente. Il a initialement été développé pour représenter la dégradation thermique du xylane en condition de pyrolyse (Di Blasi, Lanzetta, 1997). La première réaction produit un intermédiaire réactionnel solide et une partie des espèces volatiles. La seconde réaction produit le solide torréfié ou char et les espèces volatiles restantes.

Le modèle de Bates décrit la production d'eau, acide acétique, acide formique, acide lactique, méthanol, furfural et 1-hydroxy-2-propanone issus de la torréfaction de saule. Ce modèle s'appuie sur la composition des condensables de saule décrite par Prins (2005).

Quant au modèle de Nocquet, il décrit la formation d'eau, acide acétique, formaldéhyde, méthanol, furfural, CO_2 et CO à partir de la torréfaction de xylane, cellulose, lignine et des mélanges des constituants deux à deux. Les rendements modélisés sont comparés aux rendements mesurés expérimentalement. Ces derniers sont obtenus à partir de la torréfaction des constituants pris séparément dans un réacteur à lit fixe couplé à un FTIR préalablement étalonné. Le modèle permet finalement de prévoir les rendements des espèces avec une précision satisfaisante, mis à part furfural et acide formique.

2.4. Méthodes de récupération et d'analyse des condensables de torréfaction

Cette section se divise en trois parties : (i) une revue des études portant sur la récupération et l'analyse des espèces condensables de torréfaction, (ii) une présentation des méthodes de récupération et (iii) des méthodes d'analyse susceptibles d'être appliquées aux espèces condensables de torréfaction. L'objectif de cette section est de faciliter le choix des méthodes de récupération et d'analyse à employer dans le cadre des expériences menées par la suite.

Les principes puis les applications de chaque méthode seront présentés. Les méthodes d'analyse ne seront néanmoins pas présentées en détail ici. On pourra se reporter aux références bibliographiques correspondantes pour une description détaillée des principes et équipements. Enfin, les applications à la torréfaction étant peu nombreuses, il a été choisi d'élargir le champ d'étude bibliographique aux autres transformations thermochimiques de la biomasse, telles que le séchage, la pyrolyse et la gazéification.

2.4.1. Revue des études des espèces condensables de torréfaction

Tumuluru et al. (2012) proposaient un résumé des techniques d'analyse des espèces condensables de torréfaction et de pyrolyse. Les études citées sont reprises ici et la liste est complétée avec les études publiées depuis. Les articles traitant de l'analyse des espèces condensables de torréfaction sont résumés dans le **Tableau 2.3**.

Les méthodes de récupération varient suivant les auteurs, mais on retrouve essentiellement la condensation et l'analyse en ligne en phase gazeuse (FTIR).

L'analyse des espèces récupérées est ensuite généralement réalisée par GC-MS.

Tableau 2.3. Méthodes de récupération et d'analyse des espèces condensables de torréfaction répertoriées dans la littérature.

Type de réacteur	Méthode de récupération	Méthode d'analyse	Espèces analysées	Réf.
Réacteur batch	Refroidissement dans une série de condenseurs. Température inconnue.	GC. Conditions d'analyse non spécifiées.	Eau, acide acétique, acide formique, méthanol, furfural. Pas de quantification.	Bourgois, Guyonnet (1988)
Réacteur batch	2 bulleurs en série remplis d'eau et refroidis à 5 °C.	GC-MS, GC-FID et IEC. Conditions d'analyse non spécifiées.	34 espèces identifiées. Pas de quantification.	Bergman et al. (2005)
Réacteur batch	Piège froid à -5 °C, puis rinçage au butan-2-ol.	HPLC-RID, colonne Chrompack organic acid.	Eau, acide acétique, acide formique, méthanol, acide lactique, furfural, 2-propanone,1-hydroxy- et phénol quantifiés.	Prins (2005)
ATG	FTIR (Brücker)	FTIR	Eau, acide acétique, acide formique, méthanol, furfural identifiés. Pas de quantification.	Repellin (2006)
ATG	FTIR (Nicolet Magna-IR AEM)	FTIR	Absorbances de l'acétaldéhyde, formaldéhyde, acide acétique, acide formique, méthanol et méthane mesurées. FTIR non étalonnée.	Bridgeman et al. (2008)
Réacteur batch	Deux condenseurs immergés dans l'azote liquide.	Analyse infrarouge (Gasboard-5110)	Eau, acide acétique et autres composés oxygénés.	Deng et al. (2009)
Py-GC-MS	Pas de piégeage	GC-MS (Shimadzu QP2010)	Acide acétique, 1-hydroxy-2-propanone, 1-hydroxy-2-butanone, furfural, 4-hydroxy-3-hexanone, 4,5-diméthyl-4-hexanal, 1-tertbutoxy-2-méthylpropanone, 2,2-diméthyl-3-pentanol.	Wu et al. (2009)
Macro-TG	Condenseur et filtre en coton. Température non spécifiée.	HPLC-RID (Waters)	Acide acétique, acide formique, acide lactique, formaldéhyde, acétaldéhyde, 1-hydroxy-2-propanone, furfural, méthanol quantifiés par étalonnage.	Casajus (2010)
ATG	Condenseur refroidi à -5 °C. Condensables récupérés avec de l'isopropanol.	GC-MS (Perkin Elmer Clarus 500)	Acide acétique, anhydride acétique, furfural, 3-methylbutanol identifiés.	Wannapeera et al. (2011)
Réacteur batch	2 condenseurs en série. Température non spécifiée.	GC-MS (Agilent 6890 et 5973)	Principalement monoaromatiques identifiés, dont : phénol, 2-methoxy−phénol, 4-methylphénol, eugénol, vanilline.	Chen et al. (2011)

Type de réacteur	Méthode de récupération	Méthode d'analyse	Espèces analysées	Réf.
Réacteur batch	Condenseur refroidi à -10 °C. Condensables récupérés avec de l'acétone.	GC-MS	Acétaldéhyde, acide acétique, formaldéhyde, acide formique, 2-furanméthanol, furfural, glycolaldéhyde, 1-hydroxy-2-propanone, acide propanoïque quantifiés. 30 à 44 % m/m des condensables quantifiés hors eau.	Dupont et al. (2011)
Réacteur batch	Analyse en phase gazeuse. Un condenseur refroidi à 0 °C, un deuxième à -70 °C.	FTIR (Nicolet Magna-IR 550)	Eau, acide acétique, acide formique, formaldéhyde, furfural, méthanol quantifiés.	Nocquet (2012)
ATG	ATG couplé à un MS (Netzsch, QMS 403C)	ATG couplé à un MS.	Eau, acide acétique, acide formique, formaldéhyde, chlorométhane identifiés.	Shang et al. (2012)
Four à vis	2 condenseurs en série refroidis à -5 °C.	Titration Karl Fischer (Metrohm, 787KF Titrino) pour l'eau; GC-FID (Agilent HP 4890).	Eau, acide acétique, 2-cyclopenten-1-one, 2-propanone,1-hydroxy-, acide propanoïque, 2-furanméthanol, phénol, 4-ethyl-2-méthoxyphénol, 2-méthoxyphénol, eugénol, isoeugénol et vanilline quantifiés.	Zheng et al. (2012)
Tube de thermodésorption	Adsorption sur tube Tenax tube	GC-MS et TD (Perkin Elmer Turbomatrix)	Acide acétique, furfural, méthylfurfural, hydroxyméthylfurfural, 2-methoxyphénol, 2,6-diméthoxyphénol, vanilline, syringaldéhyde, acétovanilline, acétosyringone identifiés. GC-MS non étalonnée.	Candelier (2013)
Réacteur batch	FTIR pour les gaz incondensables ; non détaillée pour les condensables	GC-MS et GC-FID	Formaldéhyde, acétaldéhyde, acétone, méthanol, éthanol, glycolaldéhyde, acide acétique, eau, glyoxal, acide lactique et acide formique quantifiés.	Anca-Couce et al. (2014)
Réacteur batch	Condenseur refroidi à -10 °C. Condensables récupérés avec de l'acétone.	Titration Karl Fischer (Mettler Toledo V20), GC-MS (Agilent 6890 et 5975)	Acide acétique, formaldéhyde, acide formique, 2-furanméthanol, furfural, glycolaldéhyde, 1-hydroxy-2-propanone, acide propanoïque quantifiés.	Commandé, Leboeuf (2015)
Réacteur batch	Condensables refroidis à l'eau.	GC-MS et FID	38 espèces quantifiées, représentant entre 19 et 24 % m/m des condensables.	Fagernäs et al. (2015)
Réacteur batch	Trois condenseurs en série refroidis à 10 °C.	Titration Karl Fischer et GC-MS (Agilent 6890)	Acides, alcools, cétones, phénols, aldéhydes, esters identifiés mais non détaillés.	(sous presse)

2.4.2. Méthodes de récupération des condensables

2.4.2.1. Récupération en phase liquide : condensation et barbotage

2.4.2.1.1. Principe

La condensation d'un mélange de vapeurs est une opération unitaire très courante dans l'industrie, dans le génie chimique et la pétrochimie par exemple. Les aspects théoriques et expérimentaux de transferts de chaleur et de masse relatifs à la condensation sont très complexes et ont été largement étudiés (Bontemps, 2001 ; Panday, 2006a, 2006b). Ils ne seront donc pas abordés ici.

La condensation présente l'avantage de ne pas nécessiter l'utilisation de solvant. Ceci facilite l'analyse ultérieure de l'échantillon et la valorisation chimique éventuelle du produit condensé. Ceci est par ailleurs intéressant sur le plan environnemental, puisqu'il n'est pas nécessaire de traiter des effluents ou de recycler le solvant.

Enfin, le barbotage consiste à faire un buller un mélange de gaz dans un solvant. Les espèces gazeuses ayant une affinité avec le solvant sont alors piégées.

2.4.2.1.2. Applications

La condensation de mélanges a été employée par de nombreux auteurs, pour la récupération des espèces condensables de torréfaction mais également des huiles de pyrolyse rapide (Tumuluru et al., 2012).

Le barbotage est également utilisé pour l'analyse des gaz issus de transformation thermochimique de biomasse. Par exemple, le Tar protocol s'appuie sur un train de barboteurs pour l'échantillonnage et l'analyse des gaz (Good et al., 2005).

La condensation fractionnée est employée par plusieurs auteurs en pyrolyse de biomasse (Pollard, 2009 ; Jendoubi et al., 2011 ; Westerhof et al., 2011 ; Tumbalam Gooty, 2012). Cette méthode a pour objectif de récupérer les huiles dans plusieurs étages séparés, en fonction de leurs propriétés physico-chimiques. La température de condensation de chaque espèce est bien entendu une donnée essentielle à prendre en compte. La récupération fractionnée permet de caractériser séparément chaque fraction. Les systèmes de récupération fractionnée des huiles de pyrolyse peuvent être composés :

- d'un ou plusieurs cyclones, pour piéger les particules et le charbon en suspension ;
- de plusieurs étages de condensation refroidis à différentes températures ;
- d'une tour de lavage utilisant une huile ou une bio-huile pour condenser les gaz ;
- d'un filtre électrostatique permettant de piéger les aérosols en les chargeant électriquement.

Un exemple de récupérée fractionnée des huiles de pyrolyse est présenté sur la **Figure 2.3**.

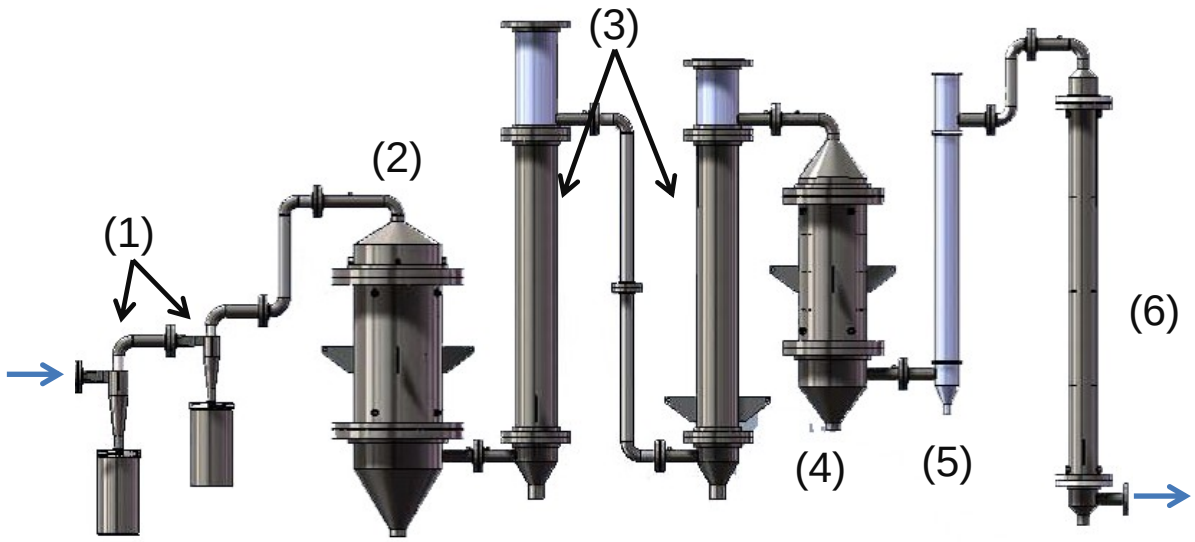


Figure 2.3. Exemple de système de récupération fractionnée des huiles de pyrolyse (Pollard, 2009).

Les gaz traversent deux cyclones (1). Ils sont refroidis entre 170 et 125 °C dans un premier condenseur (2). Deux filtres électrostatiques sont ensuite placés en série (3). Les gaz traversent un deuxième condenseur et en ressortent entre 75 et 100 °C (4). Un dernier filtre électrostatique est positionné (5) avant un condenseur refroidissant les gaz entre 0 et 20 °C (6).

Ce type de système présente une difficulté technique : maîtriser la température de chaque étage de récupération et éviter l'apparition de points froids entre les étages.

À notre connaissance, la récupération fractionnée des espèces condensables n'a jamais été appliquée à la torréfaction de biomasse.

Enfin, le liquide récupéré peut ensuite être analysé par chromatographie en phase liquide ou en phase gazeuse, suivant la composition et les propriétés attendues du liquide.

2.4.2.2. Adsorption sur phase solide (SPA) et thermodésorption

2.4.2.2.1. Principe

L'adsorption (ou extraction) sur phase solide (SPA, en anglais *solid-phase adsorption*) est une technique d'échantillonnage apparue dans les années 1980. Le principe est basé sur le piégeage d'espèces gazeuses sur une phase solide poreuse par adsorption physique. L'adsorption est réalisée sans solvant et généralement à température ambiante. L'interaction entre les molécules adsorbées et l'adsorbant est de faible énergie. La réaction est donc réversible, ce qui permet l'analyse des molécules après désorption.

Deux types d'échantillonnage par adsorption peuvent être distingués (Desauziers, 2009) :

- l'échantillonnage dynamique, sur tube adsorbant. Ce type d'échantillonnage est bien adapté au cas des sources fixes canalisées ;
- l'échantillonnage passif, par diffusion. Ce type d'échantillonnage est plus adapté à l'analyse d'atmosphère.

Dans les deux cas, les principales familles d'adsorbants sont les mêmes. On distingue (Sun et al., 2005 ; Desauziers, 2009 ; Clarysse, 2013) :

- les charbons actifs. Ces adsorbants ont de grandes surfaces spécifiques (supérieures à 1000 $m^2.g^{-1}$). En revanche, leur désorption thermique est partielle, ce qui rend la quantification difficile ;
- les tamis moléculaires carbonés (exemples : Carboxen, Carbosieve, Spherocarb), qui sont obtenus par craquage ou polymérisation d'espèces comme le benzène sur la surface. Ce sont des matériaux microporeux ayant de grandes surfaces spécifiques, et plutôt hydrophobes ;
- les noirs de carbones graphités (Carbopack, Carbotrap, Carbograph), qui sont non poreux, très inertes, et ont une faible surface spécifique du fait de leur structure en feuillets ;
- les polymères organiques poreux (Tenax, Porapak, Chromosorb), qui ont aussi une faible surface spécifique. Tenax TA a par exemple une surface spécifique de 35 $m^2.g^{-1}$. C'est néanmoins la phase adsorbante la plus connue et utilisée car elle piège une large gamme de molécules.

Le choix du type d'adsorbant est donc important suivant les espèces ciblées et les conditions d'adsorption.

Pour analyser les molécules adsorbées, la phase adsorbante doit ensuite subir une étape de désorption thermique, ou thermodésorption. Cette étape est réalisée dans un thermodésorbeur. Le thermodésorbeur est généralement couplé à une GC. La GC-MS est particulièrement intéressante dans le cas d'une analyse non ciblée.

La thermodésorption peut être décomposée en deux étapes (Desauziers, 2009 ; Clarysse, 2013) :

i. la phase adsorbante est chauffée dans un flux de gaz vecteur, généralement l'hélium, pour désorber les espèces piégées et les refocaliser sur un piège froid (en anglais *cold trap*), de faible masse. Le piège froid est généralement refroidi entre -30 et -40 °C. Ceci réduit l'inertie de désorption et améliore la résolution chromatographique. Une division de débit à l'entrée (en anglais *inlet split*) peut également être appliquée si la phase adsorbante est trop chargée ;
ii. le piège froid est ensuite chauffé à haute vitesse, dans le sens inverse d'adsorption, afin de désorber les espèces piégées. Le piège froid doit être constitué d'une phase adsorbante similaire à la phase du tube analysé. Les espèces piégées sont ensuite

dirigées vers la GC. Une division de débit à la sortie (en anglais *outlet split*) peut aussi être appliquée.

Les deux étapes de thermodésorption sont représentées sur la **Figure 2.4**.

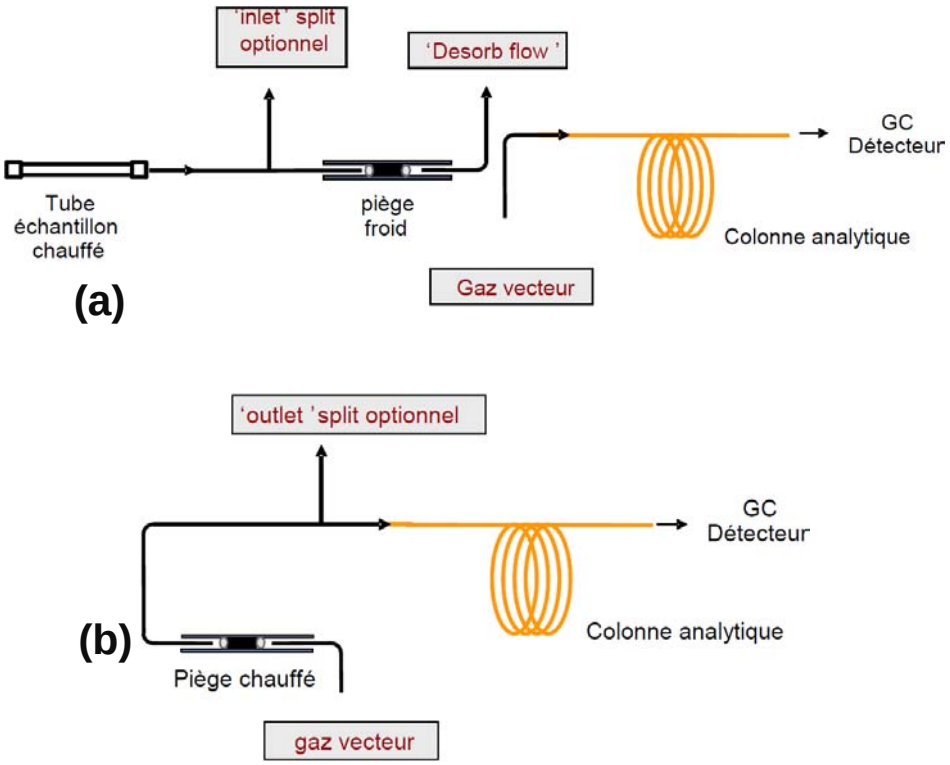


Figure 2.4. Schéma de principe de thermodésorption, composée (a) d'une étape de désorption primaire (b) et secondaire (Clarysse, 2013).

2.4.2.2.2. Applications

L'adsorption sur phase solide et la thermodésorption connaissent de nombreuses applications dans le domaine de l'environnement : analyse d'ambiance de travail, d'atmosphère, d'air intérieur, d'odeurs (Desauziers, 2004). Riba et al. (1988) et Simon et al. (1995) ont par exemple étudié le piégeage des monoterpènes sur Tenax GC et Tenax TA et leur analyse par GC-FID. La fiabilité de la quantification de terpènes par adsorption et thermodésorption a ainsi pu être montrée.

Dufour (2007) a étudié l'échantillonnage par adsorption de composés volatils, oxygénés ou non, produits par pyrolyse rapide (20-40 °C.s^{-1}) haute température (700 et 1000 °C). La phase adsorbante retenue est de type Carbotrap 300. Il s'agit d'une phase adsorbante multi-lits, composée de Carbotrap C, Carbotrap B et Carbosieve SIII, permettant de piéger une large gamme de composés, de C_{20} à C_2(Brown, Shirey, 2001 ; Clarysse, 2013).

La phase adsorbante est ensuite analysée à l'aide d'un thermodésorbeur couplé à une GC-MS. Par ailleurs, les composés volatils sont également piégés par barbotage et injection liquide en GC-MS. Les résultats sont comparés à ceux de l'échantillonnage par adsorption.

L'analyse qualitative par échantillonnage SPA montre la présence d'une centaine de composés, parmi lesquels de l'acide acétique, du phénol, des composés aromatiques oxygénés, des HAP. Le piégeage par barbotage permet de piéger les mêmes composés. Toutefois, l'analyse quantitative par échantillonnage SPA est plus précise que le barbotage, notamment pour la quantification des HAP légers.

Enfin, Candelier (2013) a étudié l'échantillonnage par adsorption de composés volatils émis lors de la torréfaction de feuillus et résineux entre 180 et 230 °C. La torréfaction est dans ce cas utilisée comme méthode de préservation du bois matériau.

L'échantillon de bois est chauffé au sein du thermodésorbeur pendant 15 min. Le piège froid est de type Tenax. Le thermodésorbeur est couplé à une GC-MS pour l'identification des composés. Une analyse quantitative approchée est réalisée à partir des aires de pics obtenues par le spectromètre de masse. Ces essais montrent la présence d'acide acétique, furfural, méthylfurfural, 5-hydroxyméthylfurfural, 2-méthoxyphénol, 2,6-diméthoxyphénol, vanilline, syringaldéhyde, acétovanilline, acétosyringone. Le type de bois influence les quantités de condensables produites, du fait de différence de composition en hémicelluloses et en lignine.

2.4.2.3. Micro-extraction sur phase solide (SPME)

2.4.2.3.1. Principe

La micro-extraction sur phase solide est une technique analytique apparue dans les années 1990. Il s'agit d'une méthode d'extraction sans solvant de composés organiques par sorption sur une fibre de silice fondue revêtue d'un polymère. Le phénomène d'absorption et/ou d'adsorption sur le polymère peut avoir lieu, suivant le type de polymère choisi. Peuvent être distinguées (Desauziers, 2009) :

- les fibres absorbantes (exemples : PDMS, PA, Carbowax), qui sont des gels polymériques visqueux ;
- les fibres adsorbantes (Carboxen, DVB, TPR), qui sont des matériaux solides poreux, généralement fixés sur la fibre à l'aide d'un polymère tel que PDMS.

La mesure peut être réalisée :

- en immersion, dans un gaz ou un liquide chargé en composés à extraire ;
- ou en espace de tête (en anglais *head space*), c'est-à-dire dans le ciel gazeux d'un liquide.

Dans les deux cas, les analytes sont en équilibre entre le(s) revêtement(s) et la matrice ou l'espace de tête. Il ne s'agit donc pas d'une extraction totale.

Une fibre SPME de type seringue est représentée sur la **Figure 2.5**.

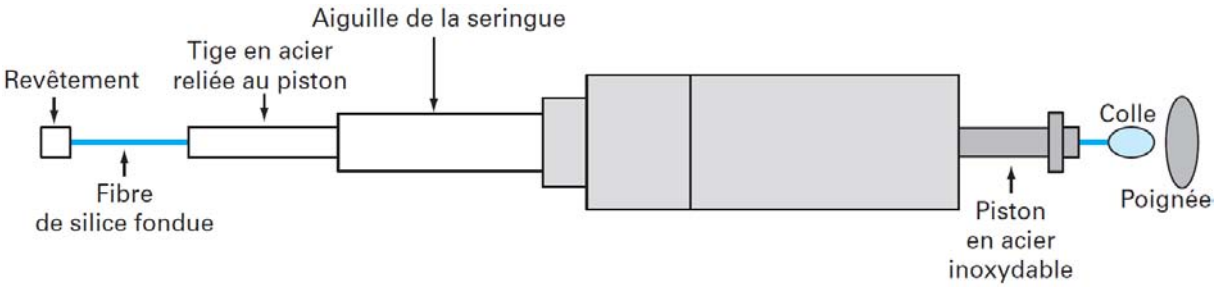


Figure 2.5. Schéma d'un système SPME de type seringue (Burgot, Pellerin, 2003).

La fibre peut ensuite être thermodésorbée directement dans l'injecteur d'une GC. De même que pour l'analyse d'une cartouche SPA, l'analyse par GC-MS est particulièrement intéressante pour une analyse non ciblée.

La technique SPME présente ainsi l'avantage de ne pas nécessiter d'appareillage supplémentaire, ni de manipulation de l'échantillon.

2.4.2.3.2. Applications

La technique SPME est fréquemment utilisée pour l'analyse de composés volatils dans les domaines de l'alimentation, de l'eau, de l'air. On la retrouve également pour le piégeage de composés issus de transformation de la biomasse.

Comte (2008) a étudié les vapeurs de pyrolyse et les goudrons de gazéification sur deux pilotes du CEA. L'objectif est de développer une méthode de piégeage et d'analyse de ces espèces permettant d'atteindre des limites de quantification inférieures à celles du Tar protocol. Le premier pilote est un four tournant de pyrolyse lente couplé à un réacteur de craquage et reformage à la vapeur d'eau. Le second est un réacteur de gazéification en lit fluidisé. Dans les deux cas, une ligne de prélèvement munie d'une ampoule de stockage et d'une pompe permet l'échantillonnage des gaz. L'ampoule est équipé d'un piquage afin d'introduire la fibre SPME pour sorption. Une fibre de type PDMS est utilisée.

Pour la pyrolyse, des phénols, composés aliphatiques, furanes et HAP sont identifiés. Pour la gazéification, des HAP sont identifiés. L'étape de quantification est ensuite réalisée par détermination des coefficients de partage et étalonnage de certains composés types. Cette méthodologie de piégeage et d'analyse des goudrons permet de mesurer des concentrations inférieures à celles du Tar protocol.

Voinot (2007) a étudié le séchage du pin gris en séchoir expérimental et du chêne rouge en séchoir industriel, afin de caractériser les composés volatils émis. Le piégeage de ces composés a été réalisé par barbotage et par fibre SPME en espace de tête. Les échantillons, qu'ils soient gazeux ou liquides, sont ensuite analysés par GC-MS. Pour le séchage du pin

gris, une fibre de type CAR/PDMS 75 µm a été retenue. Celle-ci a permis d'identifier de nombreux monoterpènes, sesquiterpènes et terpénoïdes. Certains terpénoïdes sont issus de la dégradation thermique de terpènes présents originellement. Par exemple, la verbénone est issus de dégradation du camphène, la pinocarvone du limonène (McGraw et al., 1999). Les composés majoritaires en termes d'aires sont le caryophyllène, l'α-pinène, le 3-carène, le β-pinène, l' α-humulène et le limonène. Pour le chêne rouge, les deux fibres retenues sont PA 85 µm et PDMS/CAR/DVB 50 µm. Une dizaine d'espèces a été identifiée, dont l'eugénol, l'isoeugénol et la vanilline, qui sont issus de la dégradation de la lignine.

Enfin, Tessini et al. (2012) ont étudié les aldéhydes de faible masse molaire contenus dans les huiles de pyrolyse. Une solution de PFBHA est d'abord greffée par adsorption sur une fibre SPME. La PFBHA est un agent de dérivation qui, au contact des aldéhydes, forme une oxime[15], qui est analysée ultérieurement. La fibre SPME est ensuite exposée en espace de tête de l'échantillon d'huile. La fibre est enfin thermodésorbée en GC-MS. Trois types de fibres ont été comparés : PA, PDMS/CAR, PDMS/DVB. La fibre de type PDMS/DVB est retenue car elle adsorbe moins les composés aromatiques non ciblés. L'injection de standards permet de mesurer les teneurs en formaldéhyde (entre 1 et 4 % m/m), acétaldéhyde (entre 0,01 et 0,1 % m/m) et propionaldéhyde (jusqu'à 0,04 % m/m).

2.4.3. Analyse par chromatographie en phase gazeuse

2.4.3.1. Chromatographie en phase gazeuse unidimensionnelle

2.4.3.1.1. Principe de la GC

La chromatographie en phase gazeuse (CPG, en anglais *gas chromatography*, *GC*) sur colonne capillaire apparaît en 1959. Depuis, cette méthode d'analyse s'est répandue très vite car elle est fiable, très précise, automatisable, et autorise l'analyse d'une très large gamme de solutés.

L'objectif de la chromatographie en phase gazeuse est la séparation de solutés en mélange afin de les identifier et/ou de les quantifier. La séparation repose sur la distribution des solutés entre la phase stationnaire et la phase mobile. La phase mobile est gazeuse. La phase stationnaire, disposée dans la colonne chromatographique, retient plus ou moins les solutés suivant l'affinité de ceux-ci. Le temps écoulé entre l'injection du mélange et la détection du soluté est égal au temps de rétention.

Un chromatographe est composé :

- d'un four, équipé de résistances électriques régulées et d'un ventilateur, permettant de réaliser la séparation chromatographique à température constante ou variable ;

[15] Une oxime est un composé organique azoté dont l'atome d'azote porte un groupement hydroxyle.

- d'un système d'injection, servant à vaporiser l'échantillon à analyser et à le mélanger au gaz vecteur dans la colonne ;
- d'une colonne chromatographique, qui est généralement de type capillaire et qui assure la séparation des solutés ;
- d'un détecteur, permettant de caractériser les solutés séparés, et d'en déterminer la quantité ou la concentration.

Il existe de nombreux types de détecteurs[16]. Seuls le détecteur à conductivité thermique, le détecteur à ionisation de flamme et le spectromètre de masse seront brièvement présentés puis comparés ici (Tranchant, 1996 ; Bouchoux, Sablier, 2005 ; Arpino, 2007).

2.4.3.1.2. Description et comparaison des détecteurs de GC

Le détecteur à conductivité thermique, également appelé catharomètre (en anglais *thermal conductivity detector*, *TCD*), se base sur la comparaison de la conductivité du gaz vecteur pur et de la conductivité du gaz vecteur chargé des solutés à analyser. Pour cela, un flux de chaleur est généré par une résistance électrique. Un circuit en pont de Wheatstone convertit le changement de température en un signal électrique. Ce signal obtenu est proportionnel à la concentration du soluté dans le gaz vecteur. Pour que les différences de flux de chaleur soient significatives, il est nécessaire d'utiliser un gaz vecteur ayant une grande conductivité thermique, tel que l'hydrogène ou l'hélium.

Le détecteur à ionisation de flamme (en anglais *flame ionization detector*, *FID*) est basé sur la détection des ions formés durant la combustion des solutés dans une flamme d'air et d'hydrogène. Les ions générés sont chargés positivement et sont captés par une électrode chargée négativement, ce qui crée un courant d'ionisation. Ce courant est proportionnel à la masse de soluté dans le détecteur.

La spectrométrie de masse est une technique à part entière permettant d'identifier et de doser un élément chimique. Elle peut aussi être couplée à la chromatographie en phase gazeuse et en phase liquide, à un analyseur isotopique et aussi un analyseur élémentaire. Le couplage de la spectrométrie de masse avec la chromatographie en phase gazeuse (en anglais *gas chromatography – mass spectrometry*, *GC-MS*) est apparu dans les années 1960.

La spectrométrie de masse peut se décomposer en trois étapes : l'ionisation, l'analyse et la détection. L'ionisation consiste à charger électriquement le soluté. L'analyse consiste à séparer les ions formés en fonction de leur rapport masse/charge, la détection consiste à

[16] On peut citer le détecteur à capture d'électrons, à photométrie de flamme, à thermo-ionisation, à photo-ionisation, électrochimique, infrarouge, la balance de densité des gaz, le spectromètre d'absorption atomique (Tranchant, 1996). Ces détecteurs ne sont pas adaptés à l'analyse de composés organiques.

compter les ions produits et séparés (Bouchoux, Sablier, 2005 ; Arpino, 2007). Chaque étape peut être réalisée d'un grand nombre de façons différentes qui ne seront pas présentées ici.

La GC-MS utilise couramment l'ionisation par impact électronique, l'analyse par filtre de masse quadripolaire et la détection par multiplicateur d'électrons. L'ionisation par impact électronique permet, par la formation d'ion moléculaire, d'obtenir la masse moléculaire des solutés analysés, et par la fragmentation, d'accéder à leur structure moléculaire. Les spectres de masse obtenus par cette technique sont très reproductibles, ce qui a permis de construire des bibliothèques de spectres (NIST, FFNSC, Adams). L'identification de composés inconnus est alors possible en comparant son spectre de masse à ceux répertoriés dans les bibliothèques de spectres. La bibliothèque NIST 2014 répertorie plus de 240 000 composés et spectres correspondants en impact électronique. Le spectre de masse d'un soluté est donc une information qui s'ajoute au temps de rétention et l'intensité de la réponse (**Figure 2.6**).

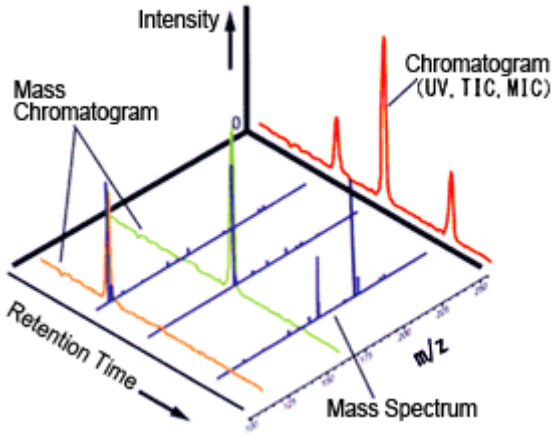


Figure 2.6. Schéma de principe d'un chromatogramme et d'un spectre de masse (Shimadzu, non daté).

Le détecteur TCD est moins sensible qu'un FID. En contrepartie, il est non spécifique, non destructif, et permet la quantification de gaz permanents, tels que CO_2, CO, N_2, O_2. C'est pour cette raison que les micro-GC, qui peuvent analyser les gaz permanents à une fréquence de l'ordre de la minute, sont généralement équipés d'un détecteur TCD.

Le détecteur FID, tout comme le TCD, ne permet pas l'identification directe de solutés inconnus. Le FID ne permet pas l'analyse de composés inorganiques et des gaz permanents. Il est également destructif, c'est pour cette raison que lorsque plusieurs détecteurs sont couplés, il est systématiquement placé en dernier. En revanche, c'est un détecteur fiable, linéaire sur une large gamme de concentration, et généralement utilisé pour la quantification de composés ciblés. Du fait de la linéarité de la réponse du FID, les facteurs de réponse de composés identifiés mais non étalonnés peuvent être calculés à partir du nombre de carbone équivalent de chaque composé (Scanlon, Willis, 1985). Cette approche prédictive et spécifique au FID permet la quantification de composés n'existant pas sous forme d'étalon par exemple.

Enfin, par rapport aux autres types de détecteurs, le détecteur MS présente l'avantage de pouvoir identifier des solutés analysés pour une très large gamme de molécules. Une analyse quantitative est également possible par étalonnage des composés préalablement identifiés.

2.4.3.1.3. Applications de la GC (TCD, FID, MS)

La chromatographie en phase gazeuse a été utilisée par de nombreux auteurs pour l'analyse des espèces condensables et incondensables de torréfaction et de pyrolyse de biomasse.

Plusieurs auteurs (Pach et al., 2002 ; Bergman et al., 2005 ; Prins, 2005 ; Commandré, Leboeuf, 2015) ont quantifié les gaz incondensables de torréfaction – CO_2, CO, H_2, CH_4, C_2H_2, C_2H_4 et C_2H_6 – par micro-GC-TCD, en lit fixe. La fréquence d'acquisition est d'environ une mesure par minute. L'essai de torréfaction durant généralement au moins quinze minutes, cette technique d'analyse est appropriée.

Bergman et al. (2005) ont réalisé une analyse des condensables de torréfaction après barbotage dans l'eau, par GC-FID et GC-MS. Toutefois, les informations apportées par chacune de ces techniques ne sont pas précisées. Fagernäs et al. (2015) utilisent également la GC-FID pour la quantification des condensables légers (acides, aldéhydes, cétones, furanes, phénols, notamment).

La GC-MS est également largement utilisée en torréfaction pour l'identification et la quantification d'un nombre réduit de condensables. Elle est également considérée comme une technique d'analyse qualitative et quantitative de base en pyrolyse rapide de biomasse. Plusieurs centaines de composés ont pu être quantifiés par MS et/ou FID (Kanaujia et al., 2013 ; Choi et al., 2014 ; Staš et al., 2014 ; Feng, Meier, 2015).

2.4.3.2. Chromatographie en phase gazeuse bidimensionnelle

2.4.3.2.1. Principe de la GC bidimensionnelle

Le développement de la chromatographie en phase gazeuse bidimensionnelle s'est fait en parallèle et en concurrence avec la chromatographie en phase gazeuse unidimensionnelle (Bertsch, 1999). En effet, la GC-MS s'est largement répandue, du fait de sa simplicité d'utilisation, de l'efficacité de la séparation et de l'identification aisée des analytes.

La GC bidimensionnelle peut se révéler intéressante pour l'analyse de mélanges complexes, pour la recherche d'éléments en traces nécessitant de lever des coélutions. Deux techniques de GC bidimensionnelle se sont développées : la GC-GC et la GCxGC (Fernandez et al., 2011).

La GC-GC par coupe à cœur (en anglais *heart cutting two-dimensional gas chromatography*) consiste à combiner deux colonnes capillaires afin d'améliorer la séparation de l'échantillon. Des fractions choisies de l'échantillon de la première colonne sont envoyées dans la seconde colonne, dont la phase stationnaire est de sélectivité différente. L'élément clef est le système de division de l'échantillon en sortie de première dimension. Plusieurs systèmes existent, tels que les systèmes à commutation de vanne (splitter), le système à commutation de Deans (en anglais *Deans switch*) et les systèmes de piégeage (Deans, 1968 ; Fernandez et al., 2011). Généralement, la première colonne est apolaire, la seconde polaire. Les deux colonnes peuvent être placées dans le même four ou non. L'avantage de deux fours distincts est la possibilité d'appliquer des programmes de température différents et d'optimiser ainsi la séparation chromatographique. Chaque dimension est équipée d'un détecteur classiquement rencontré en GC unidimensionnelle.

La GCxGC intégrale (en anglais *comprehensive two-dimensional gas chromatography*) est apparue beaucoup plus tard, en 1991, sous l'impulsion de J.B. Phillips (Liu, Phillips, 1991). Cette technique consiste à faire passer l'intégralité du chromatogramme de la première dimension dans la seconde dimension. Les deux dimensions sont en série et sont couplées par un système de modulation. Différents types de modulateurs existent. Le principe est de focaliser de petites fractions en sortie de première colonne, et de les réinjecter dans la seconde. Afin de ne pas co-éluer les composés séparés dans la première colonne, la seconde colonne est fine (entre 0,1 et 0,18 mm) et courte (entre 0,8 et 1,6 m) (Fernandez et al., 2011). Par conséquent, les temps de rétention sont très petits dans la seconde colonne (entre 5 et 30 s) (Bertsch, 1999). La première colonne est, elle, classique en chromatographie. Le détecteur utilisé peut être de type FID, MS et TOF-MS.

Les schémas de principe de la GC-GC coupe à cœur et GCxGC intégrale sont présentés sur la **Figure 2.7**.

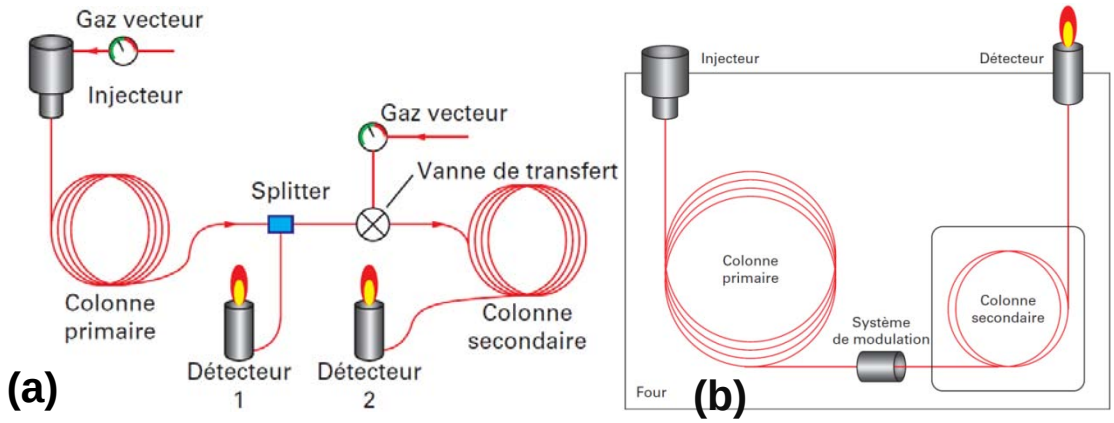


Figure 2.7. Schémas de principe (a) de la GC-GC coupe à cœur et (b) de la GCxGC intégrale (Fernandez et al., 2011).

La GC-GC est plutôt indiquée dans le cas d'analyse ciblée. Elle peut aussi être couplée à un port de détection olfactif.

La GCxGC permet, elle, d'augmenter la sensibilité chromatographique grâce à la refocalisation et la réinjection rapide dans la seconde colonne. Elle est plutôt indiquée dans le cas d'analyse non ciblée.

2.4.3.2.2. Applications de la GC-GC et GCxGC

Staš et al. (2014) proposent une revue des analyses d'huiles de pyrolyse de biomasse par GCxGC. L'analyse par GCxGC permet de lever des co-élutions présentes en GC et améliore considérablement l'identification. Sfetsas et al. (2011) utilisent la GCxGC-TOF-MS pour l'analyse de différentes bio-huiles. Plus de 300 composés ont été identifiés par utilisation de la NIST. Des étalonnages ont également été réalisés et ont montré la linéarité de la réponse du détecteur.

Djokic et al. (2012), par la même technique, identifient plus de 500 composés dans les huiles de pyrolyse de pin. Une analyse quantitative sur plus de 150 composés a ensuite été réalisée en GCxGC-FID à partir de l'étalonnage d'une quinzaine de composés et de l'utilisation du concept ECN (Scanlon, Willis, 1985).

2.4.4. Analyse par chromatographie en phase liquide

2.4.4.1. Principe de la chromatographie en phase liquide

La chromatographie en phase liquide (CPL, en anglais *liquid chromatography*, *LC*) est une technique d'analyse qualitative et quantitative très répandue, dans des domaines tels que la pétrochimie, l'environnement, la biologie, l'agroalimentaire (Caude, Jardy, 1994). Elle comprend notamment la chromatographie sur couche mince, la chromatographie en phase liquide haute performance (CLHP ; en anglais *high performance liquid chromatography*, *HPLC*), la chromatographie de partage, d'échange d'ions (CI ; en anglais *ion exchange chromatography*, *IEC* ou *IC*), par perméation de gel ou d'exclusion stérique (en anglais *gel permeation chromatography*, *GPC*), chirale, d'affinité ou d'échange de ligands (Caude, Jardy, 1994 ; Cuq, 2007).

Le principe de séparation de l'HPLC est identique à celui de la GC : les solutés à analyser se distribuent entre la phase stationnaire et la phase mobile. Cette fois, la phase mobile est à l'état liquide. La phase mobile peut être un solvant pur ou constituée d'un mélange. Il est possible de faire varier dans le temps sa composition. On parle dans ce cas de mode gradient. Ce mode est adapté au cas où l'échantillon comprend un ensemble de composés ne s'éluant pas à la même vitesse. Si la composition est fixe, on parle de mode isocratique. Le chromatographe est équipé d'un détecteur. Celui-ci permet de visualiser la séparation,

d'améliorer la sélectivité et éventuellement d'identifier les solutés. De nombreux systèmes de détection existent. Les plus répandus sont le spectrophotomètre UV-visible, le détecteur à indice de réfraction (ou réfractomètre différentiel, en anglais *refractive index detector*, *RID*) et le spectromètre de masse (Caude, Jardy, 1995).

Un schéma de principe de l'HPLC est présenté sur la **Figure 2.8**.

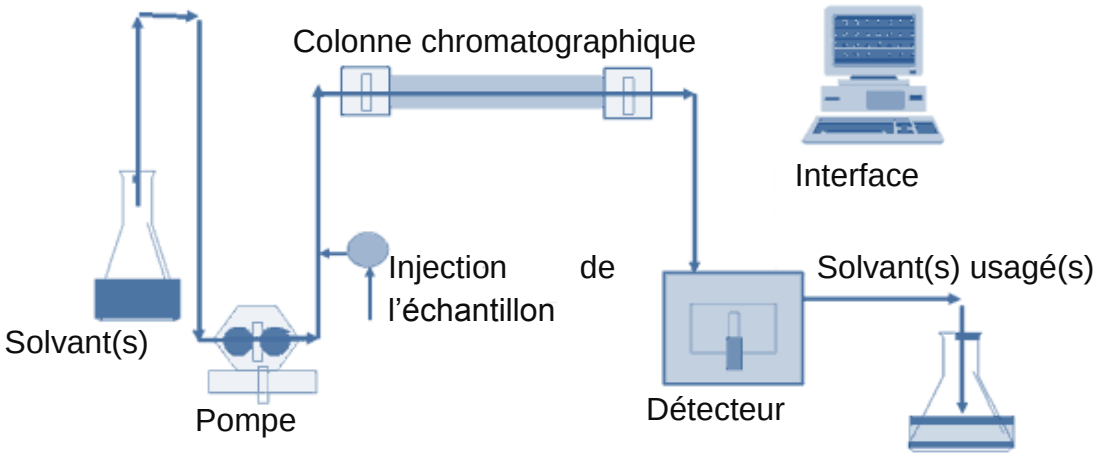


Figure 2.8. Schéma de principe de l'HPLC.

La chromatographie d'échange d'ions (CI ; en anglais *IC* ou *IEC*) est similaire à l'HPLC. La phase mobile est constituée par un milieu aqueux ionique et la phase stationnaire par un solide permettant l'échange d'ions. L'IEC s'applique donc aux espèces ioniques mais aussi aux molécules organiques et inorganiques polaires. Les mono et polysaccharides, les acides carboxyliques peuvent par exemple être séparés par cette méthode (Rouessac, Rouessac, 2000).

La GPC se base sur la séparation des solutés en fonction de leur taille. Le temps de rétention du soluté est fonction de la taille de sa chaîne (Lesec, 1994). La GPC est principalement appliquée pour déterminer la distribution des masses molaires au sein d'un mélange.

La chromatographie en phase liquide autorise l'analyse de composés non volatils (≈ 300 °C), plus lourds et non stables thermiquement. Ce sont les principaux avantages de cette technique par rapport à la GC. En revanche, l'efficacité des colonnes est moindre qu'en GC. En outre, l'identification de solutés n'est généralement pas aisée. En HPLC-MS (également appelé LC-MS, LC-HRMS) par exemple, les spectres de masse sont peu reproductibles et ne permettent pas la constitution de bibliothèques de spectres. La chromatographie en phase liquide est donc plutôt adaptée à une analyse ciblée.

2.4.4.2. Applications de l'HPLC, IEC et GPC

2.4.4.2.1. Applications de l'HPLC

L'HPLC a été peu utilisée pour l'analyse des condensables de torréfaction (Prins, 2005 ; Casajus, 2010). Elle a en revanche été davantage employée pour les huiles de pyrolyse. Elle se révèle appropriée pour l'analyse quantitative des acides, anhydrosaccharides, aldéhydes et cétones (Staš et al., 2014).

Prins (2005) a quantifié l'acide acétique, acide formique, acide lactique, méthanol, furfural, 1-hydroxy-2-propanone et phénol dans les condensables de torréfaction. Ceux-ci sont solubilisés dans le butan-2-ol avant injection en HPLC-RID. La méthode d'identification et les conditions d'analyse chromatographique ne sont pas précisées.

Tessini et al. (2012) ont étudié les aldéhydes de faible masse molaire dans les huiles de pyrolyse. L'analyse consiste en une dérivation préliminaire des aldéhydes sur 2,4-DNPH (dinitrophénylhydrazine) puis injection en HPLC-UV. Cette analyse se révèle néanmoins peu efficace car la réponse est non linéaire, rendant la quantification difficile. La dérivation par PFBHA sur fibre SPME est plus intéressante pour la quantification de ces composés (voir **section 2.4.2.3**).

Christensen et al. (2011) s'intéressent aux aldéhydes et cétones présents dans les huiles de pyrolyse. Celles-ci sont distillées à plusieurs températures avant analyse. Les aldéhydes et cétones sont dérivés sur 2,4-DNPH. Les échantillons sont ensuite injectés en HPLC-UV. Des mélanges standards d'aldéhydes et cétones dérivés sur 2,4-DNPH (appelés hydrazones) comportant 18 composés ont été achetés et injectés. L'identification et la quantification sont réalisées par comparaison des temps de rétention. Cette méthode a permis de quantifier le formaldéhyde, acétaldéhyde, acétone, propionaldéhyde, butanone, isovaléraldéhyde ou benzaldéhyde, valéraldéhyde, cyclohexanone, tolualdéhyde, hexaldéhyde, 2,5-diméthylbenzaldéhyde. Contrairement à Tessini et al. (2012), Christensen et al. n'indiquent pas de problème de quantification des aldéhydes.

Undri et al. (2015) analysent des huiles obtenues par pyrolyse par micro-ondes de hêtre, des huiles de pyrolyse d'écorce de bouleau et de lignine Kraft. L'analyse est réalisée par HPLC-MS. Le mode d'ionisation retenu est l'ionisation par électronébulisation positive et négative, la cellule de collision est de type HCD, et l'analyseur de type LTQ-Orbitrap. Cette technique permet l'obtention de plus de 400 masses molaires et formules brutes, de 403 à 97 $g.mol^{-1}$, de C_{53} à C_6. L'identification de certains composés est proposée à l'aide du logiciel Xcalibur de Thermo Scientific, à partir du temps de rétention, de la formule brute, de la masse molaire, du nombre de charges, du degré d'insaturation. Le 2,4,6-triméthylbenzaldéhyde et le

triméthoxybenzène sont des identifications proposées et font partie des espèces majeures en termes d'aires obtenues par cette technique.

2.4.4.2.2. Application de l'IEC

Choi et al. (2014) ont analysé les acides présents dans des huiles de pyrolyse de chêne rouge. La technique choisie est la chromatographie par échange d'ions (*IEC*) couplé à un détecteur de conductivité. Les acides sont l'acide formique, acétique, propanoïque et glycolique. Ils ont été identifiés et quantifiés par l'injection de standards. D'après les auteurs, la quantification des acides carboxyliques est plus pertinente en IEC qu'en GC, car ils seraient instables et les pics seraient plus fins. Si l'acide glycolique n'est effectivement pas analysable en GC car instable thermiquement, la majorité des auteurs quantifie les acides formique, acétique et propanoïque en GC. Quoiqu'il en soit, d'après Choi et al., ces acides représentent en moyenne 8 % m/m des huiles de pyrolyse de chêne rouge.

2.4.4.2.3. Application de la GPC

Enfin, la chromatographie par perméation de gel (GPC) permet de déterminer la distribution de masses molaires au sein d'un mélange. Cette technique est couramment utilisée pour la caractérisation des huiles de pyrolyse et de la lignine pyrolytique (Kanaujia et al., 2013 ; Staš et al., 2014). Généralement, le tétrahydrofurane est utilisé comme solvant, et le polystyrène comme standard. Cette technique a permis de déterminer une gamme de masses molaires de 100 à 2000 $g.mol^{-1}$ dans les huiles de pyrolyse (Garcia-Perez et al., 2007).

2.4.5. Analyse en phase gazeuse

L'analyse des espèces condensables et incondensables est également envisageable en phase gazeuse. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (en anglais *Fourier transform infrared spectroscopy*, *FTIR*) est une technique basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par la molécule à analyser. Les vibrations étant caractéristiques des liaisons chimiques, leur détection permet l'identification des liaisons chimiques de la molécule.

Un FTIR ne permet pas d'analyser des molécules symétriques, tels que O_2 ou N_2. Cet appareil est limité à l'analyse simultanée d'une dizaine d'espèces préalablement identifiées. En revanche, cet appareil permet de réaliser une analyse en ligne avec une fréquence adaptée aux conditions de torréfaction. Un suivi cinétique de la réaction et une quantification d'espèces ciblées par étalonnage sont donc possibles.

Cette technique est couramment utilisée pour l'analyse de solide, liquide ou gaz (Dalibart, Servant, 2000). En particulier, plusieurs auteurs l'ont utilisée pour l'analyse des espèces condensables et incondensables de torréfaction (Repellin, 2006 ; Bridgeman et al., 2008 ; Nocquet, 2012). Nocquet (2012) mesure par exemple les rendements au cours du temps et

totaux de l'eau, du formaldéhyde, de l'acide acétique et formique, du méthanol, du furfural, du CO_2 et du CO.

2.4.6. Conclusion

Les techniques SPA et SPME sont très intéressantes pour l'échantillonnage de composés volatils, leur identification et éventuellement la quantification. Ces techniques permettent notamment de piéger des espèces en traces. En revanche, elles ne permettent pas de piéger l'ensemble des espèces produites. La condensation reste donc essentielle pour piéger le maximum d'espèces condensables et obtenir un bilan massique satisfaisant.

Les méthodes d'analyse et leurs caractéristiques sont résumées dans le **Tableau 2.4**.

Tableau 2.4. Méthodes d'analyse applicables aux espèces condensables de torréfaction et leurs caractéristiques.

Technique	Type	Applicabilité	Avantages	Inconvénients
Micro-GC-TCD[17]	CPG	Gaz incondensables	Suivi cinétique possible	Fréquence d'acquisition faible
GC-TCD	CPG	Hydrocarbures, gaz incondensables	Non destructif	Peu sensible ; identification difficile
GC-FID	CPG	Condensables volatils	Sensible, linéaire donc facteurs de réponse calculables	Destructif ; identification difficile
GC-MS	CPG	Condensables volatils	Identification aisée ; quantification possible	Facteurs de réponse variables ; quantification par étalonnage fastidieux
GC-GC	CPG	Condensables volatils	Améliore la séparation chromatographique ; plus sensible que la GC	Nécessite une analyse préalable en GC
GCxGC	CPG	Condensables volatils	Améliore la séparation chromatographique ; plus sensible que la GC	Coûteux
HPLC (UV, RID)	CPL	Condensables, y compris lourds et instables thermiquement	Analyse d'espèces non analysables en GC ; détecteurs non universels	Analyse non ciblée difficile ; résolution inférieure à la CPG

[17] Bien qu'elle ne permette pas l'analyse d'espèces condensables, La micro-GC-TCD est présentée ici car elle est adaptée à l'analyse de gaz incondensables tels que CO_2, CO, N_2, O_2.

Technique	Type	Applicabilité	Avantages	Inconvénients
HPLC-MS	CPL	Condensables, y compris lourds et instables thermiquement	Analyse d'espèces non analysables en GC	Analyse non ciblée difficile ; résolution inférieure à la CPG
GPC	CPL	Condensables, y compris polymères de hautes masses molaires.	Hautes masses molaires mesurables (>> 1000 $g.mol^{-1}$)	Faibles masses molaires non mesurables (< 200 $g.mol^{-1}$)
FTIR	Gaz	Condensables et incondensables	Suivi cinétique possible ; pas d'étape préalable de récupération des condensables	Identification préalable nécessaire ; analyse limitée à quelques espèces

La gamme de méthodes d'analyse est donc très large. Il sera bien entendu impossible en pratique d'appliquer toutes les méthodes d'analyse aux espèces condensables de torréfaction. La GC-MS est un équipement analytique de base permettant l'identification d'une large gamme d'espèces, et la quantification par étalonnage. Dans un second temps, la chromatographie en phase gazeuse bidimensionnelle et la chromatographie en phase liquide permettront d'étudier les espèces récupérées et non analysables en GC unidimensionnelle.

Enfin, d'autres techniques non présentées ici existent et pourraient à terme être appliquées à la torréfaction. Par exemple, la chromatographie sur couche mince haute performance (*HPTLC*) a été appliquée à l'analyse des anhydrosaccharides dans les huiles de pyrolyse (Tessini et al., 2011).

2.5. Synthèse et conclusion

Les études portant sur les espèces condensables de torréfaction ont conduit à l'identification de nombreuses espèces. Il s'agit essentiellement d'espèces de faibles masses molaires (< 200 $g.mol^{-1}$), telles que l'eau, des acides, aldéhydes, cétones, alcools, furanes, phénols, guaïacols, anhydrosaccharides. Parmi celles-ci, quelques-unes ont été quantifiées.

Quelques mécanismes de dégradation des constituants majoritaires sont connus, en partie issus de travaux réalisés sur le séchage et la pyrolyse. Certains composés comme l'eau, le CO_2 et le CO sont produits par tous les constituants de la biomasse. D'autres sont plus spécifiques à la cellulose, aux hémicelluloses ou à la lignine.

Les méthodes de récupération et d'analyse d'espèces condensables ont été examinées. Ces méthodes ont trouvé de nombreuses applications en conversion thermochimique de biomasse, notamment pour l'étude des huiles de pyrolyse. Le piégeage par condensation, par cartouche SPA et fibre SPME semble approprié à l'étude des espèces condensables de torréfaction. La chromatographie en phases gazeuse et liquide, notamment la GC-MS, GC bidimensionnelle et HPLC semble également tout à fait adaptée.

Ainsi, plusieurs inconnues restent à lever.

Si quelques espèces ont été quantifiées, le taux de quantification global des espèces condensables, et donc la fraction non quantifiée, restent à évaluer. D'autre part, une identification des espèces présentes la plus exhaustive possible paraît nécessaire. Une attention particulière sera portée à la présence d'extractibles forestiers dans les espèces condensables de torréfaction. Ces composés présentent en effet un fort potentiel économique (Royer et al., 2012). En outre, comme les divers types de biomasses ont des compositions différentes en cellulose-hémicelluloses-lignine et en éléments inorganiques, il paraît pertinent d'étudier les propriétés et rendements des espèces condensables en fonction de la biomasse.

CHAPITRE 3

Caractérisation des produits de torréfaction de biomasses lignocellulosiques : étude en lit fixe à l'échelle laboratoire

"Don't matter how many times you get burnt, you just keep doin' the same."
-Bodie

Chapitre 3 Caractérisation des produits de torréfaction de biomasses lignocellulosiques : étude en lit fixe à l'échelle laboratoire

3.1. Introduction et objectifs

L'étude bibliographique a mis en lumière le peu d'informations relatives aux espèces condensables issues de torréfaction de biomasse lignocellulosique.

Pour combler ce manque, une étude expérimentale a été menée à l'échelle laboratoire, sur un réacteur à lit fixe appelé Aligator.

Les objectifs de ces essais sont :

- de réaliser l'analyse qualitative et quantitative la plus complète possible des espèces condensables de torréfaction ;
- d'évaluer l'influence de la température et de la nature de la biomasse sur les rendements et propriétés des produits de torréfaction, en particulier des condensables.

Dans ce chapitre, les propriétés des quatre biomasses seront déterminées. Puis, le réacteur de torréfaction sera caractérisé. Le protocole expérimental et les dispositifs d'analyse des produits seront décrits puis mis en œuvre pour les caractériser. Une attention particulière sera portée sur l'analyse des espèces condensables. Trois températures de torréfaction – 250, 280 et 300 °C – seront étudiées.

3.2. Biomasses, réacteur et dispositifs d'analyse

3.2.1. Biomasses étudiées

Quatre biomasses de natures différentes ont été étudiées :

- du pin, sous forme de plaquettes broyées ;
- du frêne, sous forme de plaquettes broyées ;

- du miscanthus, sous forme de granulés ;
- de la paille de blé, sous forme de granulés.

Le pin et le frêne ont été récoltés dans l'Aveyron (France), le miscanthus et la paille de blé à Montans (France). Pin, frêne, miscanthus et paille de blé ont été retenus pour être représentatifs d'une famille de biomasse : bois tendre, bois dur, culture énergétique pérenne et résidus agricoles respectivement. En effet, Dupont et al. (2011) ont montré qu'une biomasse suffit pour décrire la cinétique de perte de masse en torréfaction de sa famille.

Ces biomasses sont également celles étudiées dans le cadre du projet INVERTO.

Les propriétés physico-chimiques des biomasses sont détaillées dans le **Tableau 3.1**. Les teneurs en éléments inorganiques sont détaillées en **Annexe A**. Les protocoles de mesure correspondants sont détaillés en **Annexe B**.

Tableau 3.1. Propriétés physico-chimiques des biomasses brutes.

Propriété	Unité	Norme	Pin	Frêne	Miscanthus	Paille de blé
C	% m/m base sèche	XP CEN/TS 15104	51,3	49,2	48,4	45,3
H			6,0	5,6	5,8	5,6
N			0,10	0,20	0,20	0,90
O*		Par différence	42,3	43,3	42,9	40,2
Humidité	% m/m base humide	NF EN 14774-1	3,2	1,7	2,1	2,6
Matières volatiles	% m/m base sèche	XP CEN/TS 15148	86,7	82,1	82,2	76,3
Cendres		XP CEN/TS 14775	0,4	1,7	2,7	8,0
Carbone fixe **		Par différence	12,9	16,2	15,1	15,7
PCI	$MJ.kg^{-1}$ base sèche	XP CEN/TS 14918	19,2	18,1	17,9	16,8
Masse volumique apparente	$kg.m^{-3}$ base sèche	-	171	231	512	493
Cellulose	% m/m base sèche, normalisé	Normes internes FCBA	37,0	39,4	45,7	33,9
Hémicelluloses			26,4	22,2	22,8	21,7
Lignine			27,7	26,6	20,2	20,6
Extractibles			8,5	10,1	8,6	15,8

* $O_{sec} = 100 - (C + H + N + cendres)_{sec}$

** $Carbone\ fixe = (100 - cendres - matières\ volatiles)_{sec}$

Les quatre biomasses ont des propriétés physico-chimiques conformes à celles des biomasses étudiées dans la littérature (van der Stelt et al., 2011 ; Acharya et al., 2012 ; Chen et al., 2015).

Les deux essences de bois, pin et frêne, ont des propriétés physico-chimiques similaires. Ce sont les deux biomasses ayant la plus grande teneur en carbone, le pouvoir calorifique

inférieur le plus élevé et le taux de cendres le plus bas. À l'opposé, c'est la paille de blé qui a la plus faible teneur en carbone, le pouvoir calorifique inférieur le plus bas et le taux de cendres le plus haut. Ses propriétés rendent cette biomasse moins adaptée à une valorisation énergétique en combustion ou gazéification.

On constate que la masse volumique apparente des granulés est bien supérieure à celle des plaquettes. En effet, la biomasse est broyée puis mise en granulé, ce qui augmente sa masse volumique réelle.

Les teneurs en cellulose, hémicelluloses, lignine et extractibles des biomasses ont été mesurées par le laboratoire FCBA, à Grenoble. Il n'existe pas de norme européenne pour la détermination de ces teneurs. La somme des teneurs massiques est de l'ordre de 90 % m/m. Cet écart à 100 % m/m serait lié à la détermination des teneurs en cellulose et hémicelluloses. Les résultats ont été normalisés à 100 % m/m, en gardant constant les teneurs en cendres, lignine et extractibles. La composition de l'holocellulose, également mesurée par le FCBA, est détaillée dans le **Tableau 3.2**.

Tableau 3.2. Composition (% m/m) de l'holocellulose du pin, frêne, miscanthus et paille de blé.

Polysaccharide	Unité	Pin	Frêne	Miscanthus	Paille de blé
Glucane	% m/m base sèche	43,1	39,7	46,0	34,2
Xylane		5,0	14,3	17,2	16,0
Acétates		1,7	3,6	2,6	1,7
Mannane		10,3	1,2	0,3	0,4
Galactane		1,7	0,6	0,4	0,9
Arabinane		1,0	1,6	1,9	2,3

La somme de ces fractions massiques est égale à la somme des teneurs en cellulose et hémicelluloses.

Le glucane est le polysaccharide le plus abondant dans les quatre biomasses. Les différences de composition entre les biomasses, notamment en xylane et mannane, ont un effet significatif sur les cinétiques de réaction. Elles pourraient aussi influencer les propriétés des produits de torréfaction.

Tous les échantillons ont été séchés dans une étuve de laboratoire à 60 °C pendant 24 h. Nous avons choisi de sécher à 60 °C (et non 105 °C tel que décrit dans la norme NF EN 14774-1) afin d'éliminer essentiellement l'eau et de conserver au sein de la biomasse les espèces extractibles. En effet, ces espèces, notamment les terpènes et terpénoïdes, pourraient être intéressantes à valoriser en tant qu'espèces chimiques.

Le pin et le frêne, initialement sous forme de plaquettes forestières, ont été broyés (broyeur Retsch, SM100) avec une grille d'ouverture 6 mm. Cette étape permet d'homogénéiser les échantillons. La **Figure 3.1** présente les quatre biomasses après séchage.

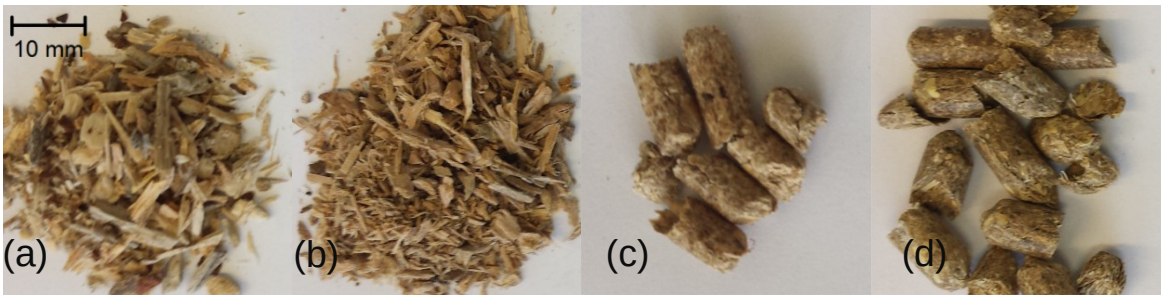


Figure 3.1. Photographies (a) du pin, (b) du frêne, (c) du miscanthus, (d) de la paille de blé.

3.2.2. Réacteur de torréfaction Aligator

Les essais de torréfaction à l'échelle laboratoire ont été réalisés sur un réacteur à lit fixe appelé Aligator. Ce dispositif a été conçu pour :

i. assurer un traitement thermique homogène de l'échantillon de biomasse ;
ii. déterminer les rendements en solide, gaz condensables et incondensables ;
iii. permettre l'analyse physico-chimique des produits de torréfaction.

3.2.2.1. Description du réacteur Aligator

Le réacteur Aligator et le système d'analyse des gaz condensables et incondensables sont schématisés sur la **Figure 3.2**.

Le réacteur est composé d'un tube cylindrique en quartz (longueur 410 mm, diamètre interne 26 mm) muni d'un lit fixe poreux (à 62 mm de l'extrémité du tube) sur lequel repose l'échantillon de biomasse. Ce tube est placé à l'intérieur d'un tube en acier inoxydable (longueur 500 mm, diamètre interne 36 mm) fermé à son extrémité supérieure. Un jeu de brides et joints assurent l'étanchéité entre ces deux tubes. L'ensemble est placé dans un four électrique à une zone de chauffe, de puissance 4 kW. Le débit de gaz vecteur N_2, qui permet de rendre inerte l'atmosphère gazeuse, est contrôlé par un débitmètre thermique massique régulateur (Brooks 5850s). Deux entrées de gaz vecteur N_2 sont disponibles :

i. une par le bas du four, connectée à la bride du tube intérieur, dans l'espace annulaire entre les tubes intérieur et extérieur, permettant le pré-chauffage du gaz avant le contact avec la biomasse ;
ii. une par le haut du four, directement dans le tube intérieur, sans pré-chauffage du gaz.

La première entrée de gaz vecteur N_2 n'est pas utilisable au moment de l'introduction du réacteur dans le four jusqu'à ce que l'étanchéité soit réalisée à l'aide des deux brides. Durant ce laps de temps, de trois minutes environ, c'est la deuxième entrée de gaz vecteur qui est

utilisée afin de s'assurer que l'atmosphère reste inerte. Dès que les deux brides sont connectées, le gaz vecteur est alimenté, et préchauffé dans l'espace annulaire entre les deux tubes. La surface d'échange convectif a été dimensionnée pour être significativement supérieure à la surface théorique nécessaire au transfert.

Le four étant muni d'une seule zone de chauffe, qui permet de torréfier l'échantillon de biomasse, deux résistances électriques spiralées ont été ajoutées, l'une en bas du réacteur, l'autre en dessous du four. Ces résistances servent à éviter l'apparition de points froids et la condensation de gaz.

Enfin, au réacteur Aligator est associé un système de récupération et d'analyse des gaz condensables et incondensables. Celui-ci est composé :

i. de deux condenseurs en verre, en série. Ces derniers sont refroidis à -20 °C dans un cryostat contenant un mélange d'éthylène glycol et d'eau. Ils permettent le piégeage et la collecte des espèces condensables ;
ii. en aval, d'une micro-GC (Agilent technologies, Varian CP-4900), permettant l'échantillonnage et l'analyse en ligne des gaz incondensables. Cette analyse est détaillée dans la **section 3.2.3.1**.

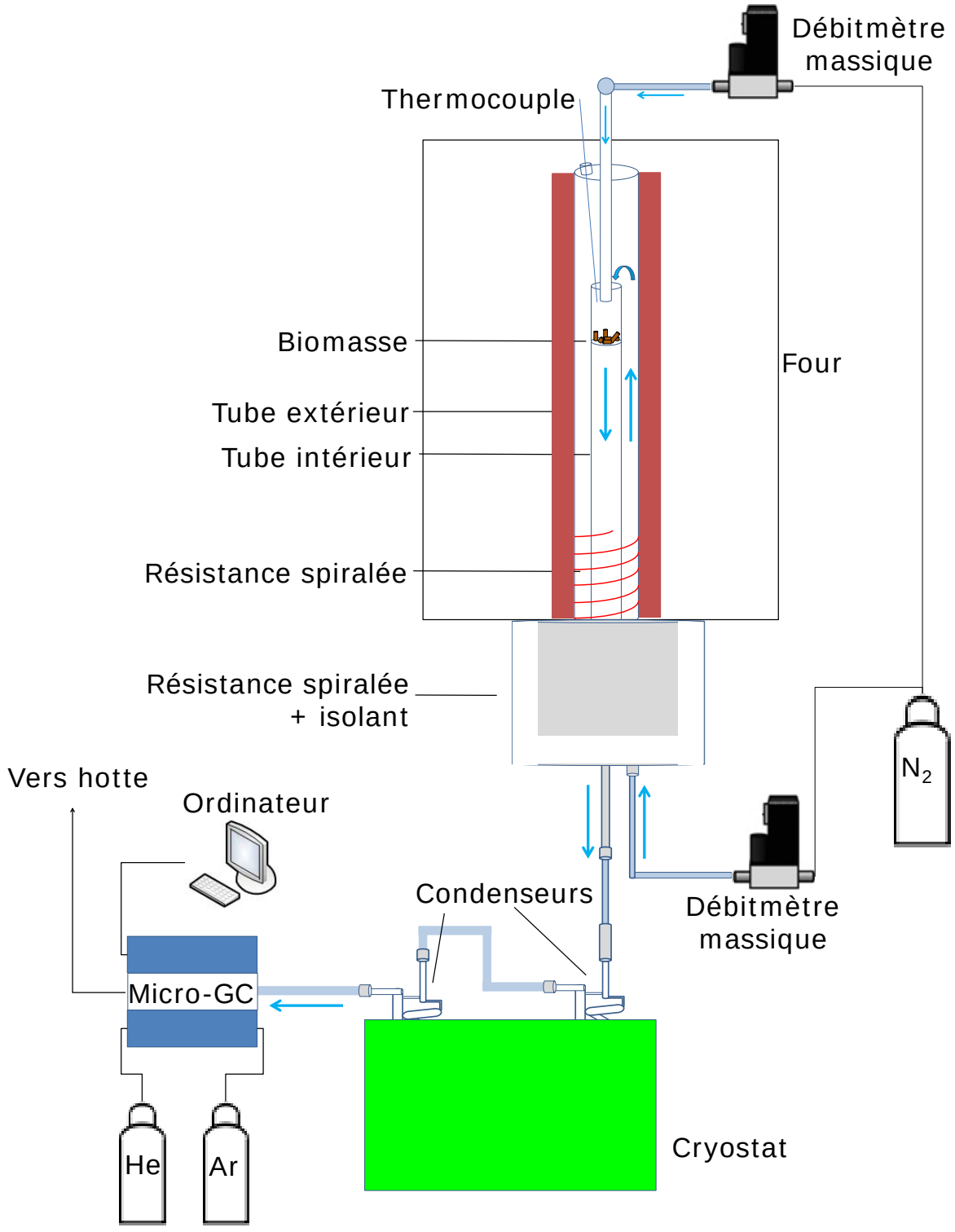


Figure 3.2. Schéma du dispositif expérimental Aligator.

3.2.2.2. *Caractérisation du réacteur Aligator*

La caractérisation du fonctionnement du réacteur est une étape préalable aux expériences de torréfaction et d'analyse des gaz produits. Elle a été réalisée afin de :

i. s'assurer que le traitement thermique de la biomasse est réalisé dans les conditions désirées de température et de durée ;
ii. connaître l'évolution de la température des gaz au sein du réacteur ;
iii. s'assurer que la réaction n'est pas limitée par les transferts thermiques ;
iv. déterminer la vitesse et le temps de séjour des gaz au sein du réacteur.

Pour cela, deux types d'expérience ont été réalisés :

i. mesure de la température en fonction du temps, au niveau du lit fixe poreux, en présence de biomasse ;
ii. mesure de la température le long du tube, une fois la température de consigne atteinte, en l'absence de biomasse et de lit fixe poreux.

Ces deux types d'essais de caractérisation thermique du réacteur ont été réalisés à trois températures de torréfaction : 250, 280 et 300 °C, qui seront les températures d'étude des produits.

Pour s'assurer que la réaction n'est pas limitée par les transferts thermiques, une analyse par calcul des temps caractéristiques est menée.

Quant à la vitesse et au temps de séjour des gaz, ceux-ci sont déterminés par calcul.

3.2.2.2.1. Profil de température temporel

L'objectif est de fixer la consigne de température et de durée afin que la biomasse soit à une température de 250, 280 ou 300 °C pendant 45 min. La température de consigne n'est donc pas nécessairement égale à la température de la biomasse. La durée de torréfaction est choisie ici telle que définie par Bergman et al. (2005) : durée pendant laquelle la température de la biomasse est supérieure ou égale à 200 °C, ce qui inclut le temps de chauffe entre 200 °C et la température maximale visée, mais exclut le temps de refroidissement entre cette température et 200 °C.

Pour réaliser ces expériences, un thermocouple de type K, introduit par le bas du réacteur, est placé au contact du lit fixe poreux en présence de biomasse. La température mesurée est assimilée à celle de l'échantillon (notée « 250/280/300 °C bas » sur la **Figure 3.3**).

Pour atteindre cet objectif, la température de consigne imposée correspond à :

- un préchauffage du four, vide, jusqu'à 140 °C. Le four est pré-chauffé afin d'atteindre plus rapidement la température de torréfaction visée ;
- une fois l'échantillon introduit, une rampe à 10 °C.min^{-1} de 140 à 256, 284 et 304 °C ;
- un palier à 256, 284 et 304 °C pendant 52, 47 et 44 min respectivement.

Afin que la biomasse soit effectivement à 250, 280 et 300 °C pendant 45 min, la consigne est donc fixée légèrement au-dessus et pendant un temps variant de quelques minutes.

De plus, un deuxième thermocouple de type K est positionné au-dessus de l'échantillon de biomasse, et mesure la température du gaz vecteur (notée « 250/280/300 °C haut » sur la **Figure 3.3**) avant que celui-ci entre en contact avec l'échantillon.

Les profils de température temporels sont représentés sur la **Figure 3.3**.

Bien que la rampe soit la même quel que soit l'essai, la vitesse de chauffe de l'échantillon augmente légèrement avec la température.

La température du gaz en amont de l'échantillon est toujours supérieure à celle de l'échantillon. Le gaz atteint 265, 295 et 316 °C pour les essais à 250, 280 et 300 °C respectivement.

En conclusion, il est possible de faire subir à la biomasse un traitement thermique à température bien contrôlée. Dans la suite, les consignes de température de 256, 284 et 304 ° pendant 52, 47 et 44 min respectivement, permettront de torréfier la biomasse à 250, 280 et 300 °C pendant 45 min.

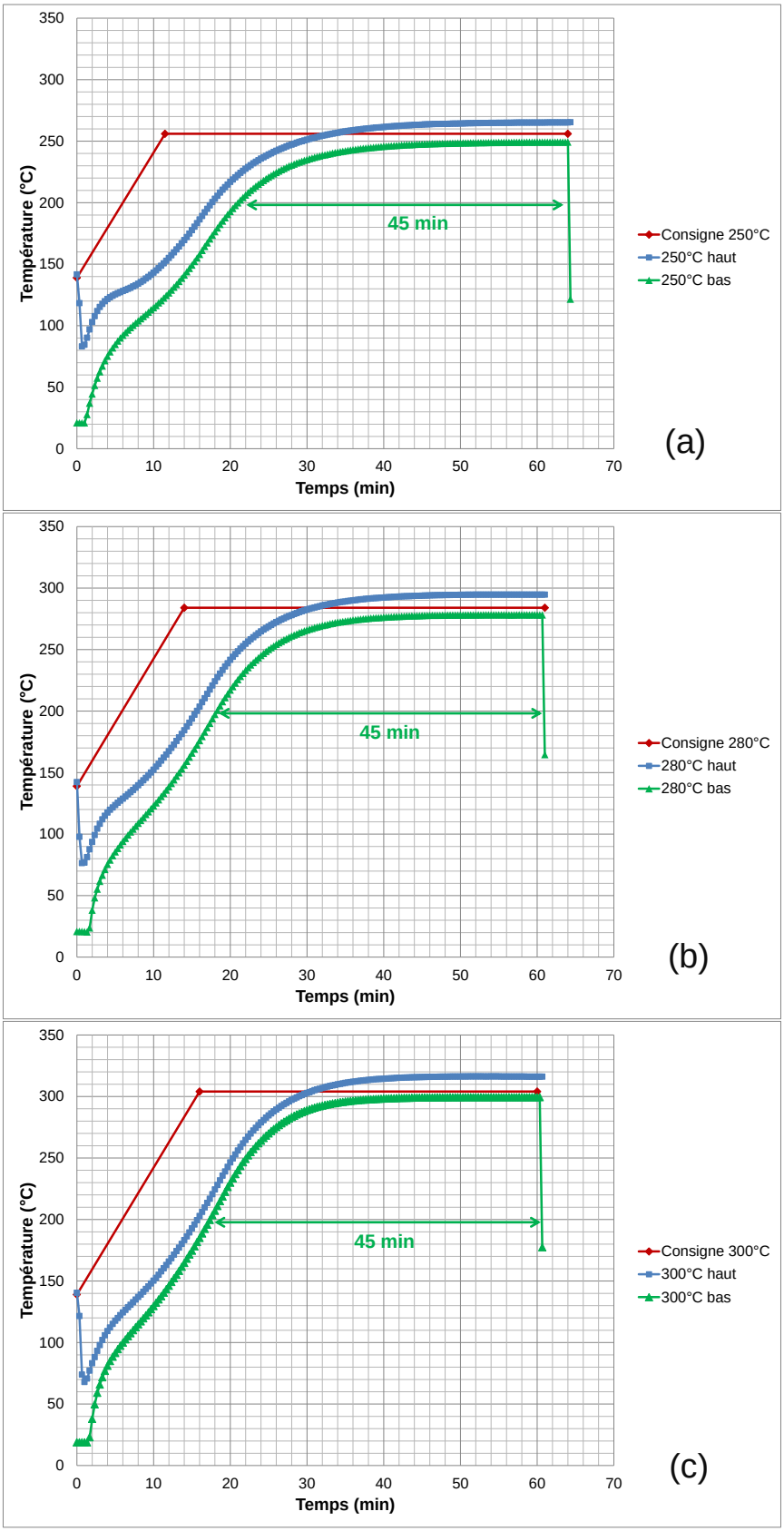


Figure 3.3. Profils de température temporels à (a) 250 °C, (b) 280 °C, (c) et 300 °C. Les termes « haut » et « bas » correspondent aux mesures de température respectivement au-dessus et en dessous de l'échantillon de biomasse.

3.2.2.2.2. Profil de température axial

L'objectif de ces expériences est de connaître l'évolution de la température des gaz au sein du réacteur. Par conséquent, ces mesures permettront de repérer d'éventuels points froids, au niveau desquels une condensation non désirée aurait lieu.

Pour cela, un thermocouple de type K est introduit par le bas du réacteur jusqu'à l'extrémité haute du tube intérieur. Pour mener ces essais, le tube intérieur n'est pas muni d'un lit fixe poreux. Une mesure est faite tous les centimètres sur les 6 premiers centimètres, puis tous les 3 cm jusqu'au bas du réacteur et correspondant à la sortie des gaz.

Deux résistances électriques spiralées sont réglées à 180 °C et positionnées en bas et à l'extérieur du réacteur pour éviter l'apparition de point froid.

Chaque expérience a été conduite en duplicat. Les profils de température axiaux à 250, 280 et 300 °C sont représentés sur la **Figure 3.4**.

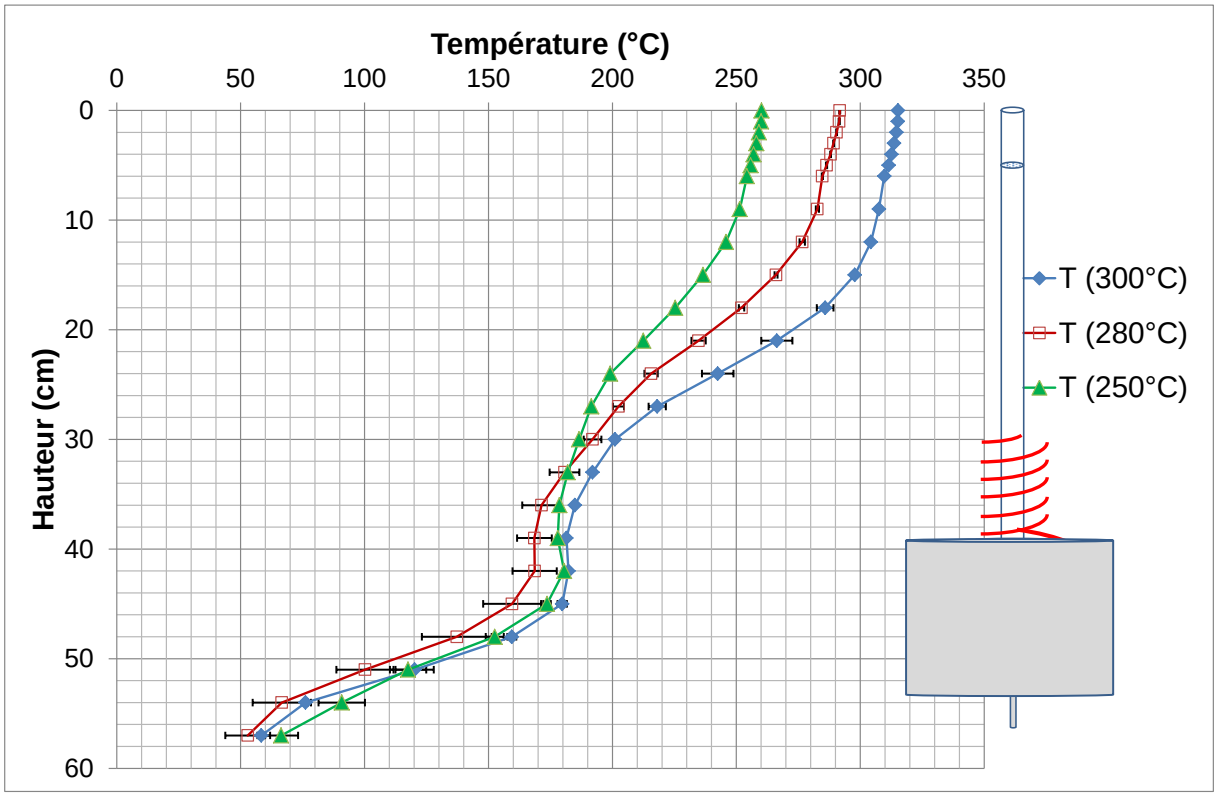


Figure 3.4. Profils de température axiaux à 250, 280 et 300 °C. Les barres d'erreur symbolisent les valeurs minimale et maximale des essais en duplicat.

La température du gaz est égale à la température de consigne à ± 10 °C sur 10 à 12 cm.

Ensuite, la température se maintient au-dessus de 200 °C de 24 à 30 cm en dessous de l'extrémité haute du tube intérieur.

La température se maintient entre 170 et 200 °C au niveau de la première résistance spiralée.

Enfin, à l'extérieur du réacteur, la température descend entre 53 et 66 °C au niveau de la deuxième résistance spiralée. Les résistances spiralées permettent de limiter la baisse de la température au sein du réacteur.

En conclusion, on n'observe pas de point froid, la baisse de température, attendue, reste régulière, les profils de température axiaux sont donc satisfaisants.

3.2.2.2.3. Analyse par temps caractéristiques

L'objectif de cette section est de s'assurer que les expériences de torréfaction ont lieu en régime chimique, c'est-à-dire que la réaction de torréfaction n'est pas contrôlée par les transferts thermiques.

Si la réaction a lieu en régime chimique, alors la perte de masse au cœur du lit de biomasse sera égale à celle d'une particule à la surface du lit ou en tout autre point.

Les phénomènes de transfert à prendre en compte sont :

- les transferts de chaleur par convection et rayonnement vers le lit de biomasse ;
- le transfert de chaleur par diffusion au sein du lit.

Comparer les temps caractéristiques des transferts thermiques et de torréfaction permet d'identifier le ou les phénomènes limitants : ceux-ci ont un temps caractéristique supérieur à celui des autres phénomènes.

L'échantillon de biomasse est assimilé à un lit cylindrique poreux, de diamètre $Ø_{int}$ = 26 mm et de hauteur h_{lit} = 3 cm.

Les temps caractéristiques sont donnés dans le **Tableau 3.3**.

Tableau 3.3. Formules des temps caractéristiques correspondants à une torréfaction dans Aligator.

Phénomène	Temps caractéristique	
Torréfaction	$\tau_{torr\,éf} = \frac{1}{k_{torr\,éf}}$	(3.1)
Transfert thermique par convection externe	$\tau_{conv} = \frac{\rho_{lit} \cdot Cp_{lit} \cdot D}{h}$	(3.2)
Transfert thermique par rayonnement externe	$\tau_{ray} = \frac{\rho_{lit} \cdot Cp_{lit} \cdot D}{\omega \cdot \sigma \cdot (T_{gaz} + T_{lit}) \cdot (T_{gaz}^2 + T_{lit}^2)}$	(3.3)
Transfert thermique par conduction externe	$\tau_{cond} = \frac{\rho_{lit} \cdot Cp_{lit} \cdot D^2}{\lambda_{lit}}$	(3.4)

Où :

$\rho_{lit} = 231$	masse volumique apparente du lit (frêne)	$kg.m^{-3}$
$Cp_{lit} = 1173$ *	capacité thermique massique du lit	$J.kg^{-1}.K^{-1}$
D	dimension caractéristique	m
h	coefficient de transfert par convection	$W.K^{-1}.m^{-2}$
$\omega = 0,9$	émissivité du bois	-
$\sigma = 5,670.10^{-8}$	constante de Stefan-Boltzmann	$W.m^{-2}.K^{-4}$
T_{gaz}	température du gaz	K
T_{lit}	température du lit	K
$\lambda_{lit} = 0,155$ *	conductivité thermique du lit	$W.m^{-1}.K^{-1}$

* (Guo et al., 2013)

Les calculs des temps caractéristiques pour un lit de biomasse dans Aligator sont donnés dans le **Tableau 3.4**, pour 250, 280 et 300 °C. Les données physiques et chimiques et les modèles utilisés sont présentés en **Annexe C**.

Tableau 3.4. Temps caractéristiques relatifs aux expériences de torréfaction à 250, 280 et 300 °C dans Aligator.

	Température		
Temps caractéristiques (s)	250	280	300
$\tau_{torréf}$	1563	606	340
τ_{conv}	134	128	124
τ_{ray}	60	51	46
τ_{cond}	74	74	74

Pour les trois températures étudiées, le temps caractéristique de torréfaction est supérieur aux temps caractéristiques des transferts thermiques. Néanmoins, le temps de torréfaction est supérieur d'un facteur 10 aux autres temps caractéristiques uniquement à 250 °C. Pour 280 et 300 °C, le temps caractéristique de torréfaction est supérieur aux autres temps caractéristiques mais est du même ordre de grandeur. Ceci peut laisser supposer que la réaction chimique pourrait être limitée par les transferts thermiques. Néanmoins, plusieurs limites doivent tempérer l'interprétation de ce résultat :

- le modèle représentant la réaction de torréfaction et utilisé ici est un modèle cinétique à deux réactions successives, où la première réaction est nettement plus rapide que la seconde (Prins, 2005). Les valeurs du facteur pré-exponentiel et de l'énergie d'activation utilisées ici sont celles correspondant à la première étape. La seconde réaction étant plus lente, elle n'est pas limitante par rapport aux transferts thermiques ;
- le calcul du temps caractéristique de torréfaction est sensible au modèle utilisé ;
- les propriétés de la biomasse (masse volumique, capacité et conductivité thermique) sont considérées constantes pendant toute la réaction.

3.2.2.2.4. Vitesse et temps de séjour des gaz

La vitesse et le temps de séjour des gaz sont calculés à partir des dimensions des tubes intérieur et extérieur, du débit de N_2 et de la température du réacteur. En faisant l'hypothèse que l'écoulement des gaz est de type piston, la vitesse v_{gaz} et le temps de séjour des gaz τ_{gaz} sont donnés dans les **équations (3.5)** et **(3.6)** respectivement.

$$v_{gaz} = \frac{q_{gaz}}{S} \tag{3.5}$$

Où q_{gaz} est le débit de gaz total et S la section de passage du tube intérieur.

$$\tau_{gaz} = \frac{V_{int}}{q_{gaz}} \tag{3.6}$$

Où V_{int} est le volume du tube intérieur.

Pour caractériser la nature de l'écoulement gazeux (laminaire, transitoire ou turbulent), le nombre de Reynolds peut être calculé, suivant l'**équation (3.7)**. En première approche, on considèrera uniquement N_2 comme gaz incondensable.

$$Re = \frac{\rho_{N_2} \cdot v_{N_2} \cdot D}{\mu_{N_2}} \tag{3.7}$$

Où D est la dimension caractéristique, prise égale au diamètre du tube intérieur, ρ_{N2} et μ_{N2} sont respectivement la masse volumique et la viscosité dynamique de N_2 à la température de l'écoulement.

Les vitesses, temps de séjour et nombres de Reynolds sont donnés en fonction de la température dans le **Tableau 3.5**.

Tableau 3.5. Vitesse et temps de séjour de N_2, nombre de Reynolds de l'écoulement gazeux.

		Température (°C)		
Paramètre	**Unité**	250	280	300
Vitesse de N_2 v_{N2}	$cm.min^{-1}$	19,7	20,8	21,5
Temps de séjour τ_{N2}	s	107	101	97
Re	-	2	2	2

avec $q_{gaz} = q_{N2} = 0{,}055$ $NL.min^{-1}$

Le temps de séjour de N_2 est d'environ 100 s. En tenant compte des débits des gaz de torréfaction, le temps de séjour des gaz sera inférieur à cette valeur. La température des gaz étant faible, on suppose que d'éventuelles réactions de craquage thermique en phase

homogène n'ont pas lieu. Néanmoins, cette hypothèse n'a, à notre connaissance, pas été étudiée aux températures de torréfaction, et pourrait être examinée.

Le nombre de Reynolds est égal à 2 quelle que soit la température. En effet, celle-ci varie sur une gamme de température réduite. Dans ces conditions opératoires, le nombre de Reynolds indique que le régime d'écoulement est laminaire.

3.2.2.3. *Protocole expérimental*

Le fonctionnement du réacteur Aligator étant connu, les essais de torréfaction et analyse des gaz produits sont réalisés dans des conditions maîtrisées.

Avant le début de l'expérience, le four, de 4 kW, est chauffé à 140 °C, afin d'atteindre rapidement la température de torréfaction. Une fois le four pré-chauffé, l'échantillon de biomasse est placé sur le lit fixe poreux dans la zone isotherme du four. La température de l'échantillon augmente alors jusqu'à 250, 280 ou 300 °C, à une vitesse de 10 °C.min^{-1}.

Les gaz produits pendant la réaction de torréfaction sont entraînés par le gaz vecteur hors du four. Les gaz, qu'ils soient condensables ou incondensables, traversent les deux condenseurs en verre plongés dans un cryostat. Les gaz condensables se déposent alors sur les parois et dans le réservoir des condenseurs. Enfin, les gaz incondensables sont échantillonnés et analysés en ligne par une micro-GC. L'analyse des gaz incondensables est détaillée dans la **section 3.2.3.1**.

Chaque expérience a été conduite en duplicat. Les conditions opératoires des expériences sont détaillées dans le **Tableau 3.6**.

Tableau 3.6. Conditions opératoires des essais de torréfaction sur Aligator.

Paramètre	Valeur	Unité
Masse d'échantillon de biomasse	2,5 ± 0,1	g
Température de torréfaction	250/280/300	°C
Température initiale	140	°C
Vitesse de chauffe	10	°C.min^{-1}
Durée de torréfaction	45	min
Atmosphère gazeuse et débit	N_2, 0,055 NL.min^{-1}	-
Pression	Atmosphérique	-
Température du cryostat	-20	°C

L'échantillon de biomasse, les raccords et les condenseurs sont pesés (Denver instrument, balance analytique PI-314, d = e = 0,1 mg, portée de 310 g) avant et après chaque expérience afin de déterminer les rendements en solide et en espèces condensables.

Ensuite, les espèces condensables sont collectées par rinçage à l'acétone (Carlo Erba reagents, pureté ≥ 99,8 %), conservées au réfrigérateur et analysées par GC-MS. Le protocole d'analyse des espèces condensables est détaillé dans la **section 3.2.3.3**.

Nous avons choisi une durée de torréfaction de 45 min. Les températures de torréfaction choisies, de 250 à 300 °C, correspondent à une torréfaction dite sévère (van der Stelt et al., 2011 ; Chen et al., 2015). La durée et les températures ont été choisies afin de maximiser le rendement en espèces condensables, tout en s'assurant que le solide torréfié reste le produit principal.

3.2.2.4. Techniques d'adsorption

L'étude bibliographique a montré que :

- le séchage de bois, notamment les résineux, entraîne le dégagement d'espèces volatiles telles que les terpènes et terpénoïdes ;
- que ces espèces peuvent être piégées par adsorption.

Par conséquent, nous avons réalisé des expériences spécifiques de torréfaction de pin et récupération d'espèces condensables par adsorption. L'objectif est de piéger des espèces volatiles non piégées par condensation.

3.2.2.4.1. Adsorption sur fibre SPME

Une expérience spécifique de torréfaction de pin à 300 °C a été menée sur Aligator, avec l'utilisation d'une fibre SPME (en anglais *solid-phase microextraction* ; micro-extraction sur phase solide) une fois l'essai terminé. Le but de cette expérience est de piéger par adsorption sur une fibre SPME des espèces volatiles restant en phase gazeuse après l'étape de condensation. Nous avons porté une attention particulière aux terpènes et terpénoïdes naturellement présents dans le pin. En effet, ces espèces pourraient être particulièrement intéressantes à valoriser puisqu'elles sont largement utilisées dans les secteurs de la parfumerie, de la cosmétique, de la pharmacie (Voinot, 2007).

En fin d'expérience, le premier condenseur est déconnecté du réacteur et bouché. La fibre SPME (Supelco, 50/30 µm, fibre triple PDMS/CAR/DVB) est alors introduite dans l'espace de tête du condenseur. Puis, le condenseur contenant la fibre SPME est chauffé à 40 °C pendant 15 min pour maximiser l'adsorption. L'analyse de la fibre SPME est détaillée dans la **section 3.2.4.1**.

Nous avons choisi ce type de fibre SPME pour deux raisons :

i. il comprend les trois types de revêtements classiques en SPME, qui sont adaptés au piégeage d'une large gamme d'espèces volatiles et semi-volatiles (Burgot, Pellerin, 2003) ;
ii. il est adapté à une analyse en aval de type GC.

3.2.2.4.2. Adsorption sur cartouches SPA

Une expérience spécifique de torréfaction de pin à 300 °C a été menée sur Aligator, avec trois cartouches SPA (en anglais *solid-phase adsorption* ; adsorption sur phase solide) connectés après les deux condenseurs. L'objectif de cette expérience est de piéger des espèces volatiles qui n'auraient pas été piégées par condensation auparavant. Cette expérience a été menée en duplicat.

Nous avons mené des essais préliminaires en analyseur thermogravimétrique ayant pour objectif de déterminer les types de phases adsorbantes les plus adaptées à la torréfaction (De Lima Poli, 2014). Trois adsorbants carbonés différents ont été sélectionnés afin de couvrir une large gamme d'espèces condensables :

i. Tenax TA 60-180 mesh (de C_5 à C_{26}) ;
ii. Carbotrap B 20-40 mesh (de C_5 à C_{12}) ;
iii. et Carbotrap X 20-40 mesh (de C_3 à C_9).

Les trois tubes sont connectés pendant toute la durée de l'expérience, c'est-à-dire environ 1 h, avec un débit de gaz vecteur N_2 de 0,055 $NL.min^{-1}$. Les tubes sont placés en séries dans l'ordre suivant : Tenax TA, Carbotrap B et Carbotrap X. L'analyse des cartouches SPA est détaillée dans la **section 3.2.4.2**.

La cartouche de type Tenax TA est adaptée pour le piégeage d'une large gamme d'espèces volatiles. C'est un polymère poreux qui est fragile aux chocs, hydrophobe, et ne permet pas de mesurer des faibles quantités.

Les cartouches de type Carbotrap B et Carbotrap X sont des noirs de carbone graphités. Ce sont des adsorbants inertes et hydrophobes, choisis pour piéger les molécules légères. Les principales propriétés des phases adsorbantes retenues sont résumées dans le **Tableau 3.7**.

Tableau 3.7. Principales propriétés des cartouches SPA.

Adsorbant	Type d'adsorbant	Surface spécifique ($m^2.g^{-1}$)	Temp. de désorption (°C)	Temp. maximale d'utilisation (°C)	Composés piégés
Tenax TA	Polymère poreux organique	35	300	350	C_5-C_{26}
Carbotrap B	Noir de carbone graphité	100	325	400	C_5-C_{12}
Carbotrap X		240	400	400	C_3-C_9

3.2.3. Dispositifs d'analyse des gaz condensables et incondensables

3.2.3.1. Analyse des gaz incondensables

Les gaz incondensables sont analysés en ligne par micro-GC. Celle-ci est équipée de deux colonnes chromatographiques (Molsieve 5Å et Poraplot Q) et d'un détecteur de type TCD. Après étalonnage, la micro-GC permet de mesurer la concentration en N_2, O_2, CO, CO_2, CH_4, C_2H_6, C_2H_4 et C_2H_2. Elle est représentée sur la **Figure 3.5**.

La méthode d'injection de la micro-GC et les méthodes de calcul des rendements en gaz incondensables sont détaillées dans l'**Annexe D**.

Pour les expériences réalisées sur Aligator, environ trente mesures sont réalisées par expérience, le temps d'acquisition étant de 1 min 45 s en moyenne. Les rendements en gaz incondensables sont calculés à partir du débit de gaz vecteur N_2, débit qui est constant pendant toute la durée de l'expérience, à 55 $NmL.min^{-1}$.



Figure 3.5. Photographie de la micro-GC.

3.2.3.2. Mesure de la teneur en eau des condensables

La teneur en eau des espèces condensables est déterminée à l'aide d'un titrateur volumétrique Karl Fischer (Mettler Toledo, Karl Fischer V20), suivant la méthode normalisée ASTM E203-08. Cette méthode permet de mesurer la teneur en eau d'un échantillon entre 0,01 % et 100 % v/v. Elle utilise la réaction d'oxydation du dioxyde de soufre par l'iode en présence d'eau selon l'**équation (3.8)** :

$$I_2 + SO_2 + 2H_2O \rightarrow 2HI + H_2SO_4 \quad (3.8)$$

Le point final de la réaction se traduit par un léger excès d'iode détecté et dosé de façon potentiométrique par une électrode en platine. La teneur en eau est calculée à partir du volume d'iode introduit.

Les condensables produits sur Aligator sont dilués dans l'acétone. La mesure par titration Karl Fischer donne donc la teneur en eau du mélange. La teneur en eau des condensables hors acétone est obtenue par calcul suivant l'**équation (3.9)**.

$$Teneur\ en\ eau\ \tau(hors\ acétone) = \tau(dont\ acétone) \times \frac{m_{total}}{m_{condensables}} \quad (3.9)$$

Où :

τ(dont acétone)	teneur en eau de l'échantillon dans l'acétone	% m/m
m_{total}	masse totale de l'échantillon	g
$m_{condensables}$	masse des condensables hors acétone	g

D'autre part, l'acétone contient de l'eau en traces. Cette quantité d'eau n'est pas négligeable car le volume d'acétone est grand par rapport au volume d'espèces condensables. La teneur en eau de l'acétone est donc mesurée, puis retirée à celle de l'échantillon.

3.2.3.3. Analyse des espèces condensables

Trois types d'analyse sont menés sur les espèces condensables :

i. l'identification et quantification des composés par GC-MS ;
ii. l'identification de composés par GC-GC ;
iii. l'identification et quantification par HPLC-MS.

La GC-MS est un équipement analytique de base permettant l'identification d'une large gamme d'espèces, et la quantification par étalonnage. Dans un second temps, la GC-GC et la HPLC-MS permettront d'étudier les espèces récupérées et non analysables en GC unidimensionnelle.

3.2.3.3.1. Analyse par GC-MS

Mis à part l'eau, les espèces condensables sont analysées par GC-MS. Cette analyse permet :

i. Une quantification de 71 molécules préalablement identifiées et étalonnées ;
ii. Une identification d'un grand nombre de molécules dans un mélange complexe.

La liste des molécules étalonnées, le temps de rétention, la masse molaire, l'ion cible et la gamme d'étalonnage sont détaillés dans l'**Annexe E**.

La grande majorité des acides, furanes, alcools, aldéhydes, cétones, phénols, guaïacols, anhydrosaccharides identifiés dans la littérature sont étalonnés. De plus, un terpène, l'α-pinène, a été étalonné. En effet, des essais préliminaires de torréfaction sur Aligator ont montré qu'il s'agit du terpène présent en plus grande quantité en termes d'aire de pic. La

quantification de l'α-pinène permettra donc d'estimer les quantités des autres terpènes et terpénoïdes.

La GC-MS est représentée sur la **Figure 3.6**.



Figure 3.6. Photographie de la GC-MS

3.2.3.3.2. Préparation et injection des espèces condensables

Un volume de 2 mL d'échantillon dilué dans l'acétone est filtré sur un micro-filtre de 0,45 µm d'ouverture, afin d'éliminer d'éventuelles particules solides. Puis, 1 mL est transféré dans un vial, auquel est ajouté 100 µL d'un mélange de quatre composés deutérés (acide acétique-d4, phénol-d6, toluène-d8 et phénanthrène-d10), utilisés comme étalons internes, de concentration connue et permettant la quantification d'espèces condensables préalablement étalonnées.

1 µL de l'échantillon est ensuite injecté en GC-MS (chromatographe Agilent 6890, colonne Agilent DB1701, spectromètre de masse Agilent 5975).

L'échantillon peut éventuellement être dilué de nouveau dans l'acétone si la concentration d'une ou plusieurs espèces étalonnées est supérieure à la limite haute de la gamme d'étalonnage. En pratique, une dilution à 1/10 v/v est systématiquement faite avant l'analyse de l'échantillon brut.

Les spécifications de la GC-MS et les paramètres de la méthode d'injection sont détaillés en **Annexe E**.

3.2.3.3.3. Analyse des résultats

L'identification se fait par comparaison du spectre de masse du composé inconnu à la base de données de spectres NIST 2011. Elle est réalisée en mode full scan, permettant l'acquisition de tous les ions, dans une gamme de rapport masse/charge comprise entre 35 et 500.

La quantification est réalisée en mode SIM (en anglais *selected ion monitoring*) à partir de l'ion majoritaire de chaque composé, ce qui permet d'augmenter la sensibilité de l'analyse par rapport au mode full scan.

La concentration [A], en $mg.L^{-1}$ est déterminée à partir de l'étalon interne associé, dont la concentration est connue. Cette concentration permet ensuite de calculer :

i. La teneur en composé A dans les condensables, en % m/m, c'est-à-dire le rapport entre la masse du composé A et la masse totale de condensables. La teneur est calculée suivant l'**équation (3.10)** ;
ii. Le taux de quantification des condensables à partir de chaque composé quantifié, c'est-à-dire le rapport entre la masse des condensables quantifiés et la masse totale de condensables. Le taux de quantification est calculé suivant l'**équation (3.11)** ;
iii. Le rendement en composé A, en $mg.g^{-1}$ biomasse ou $g.kg^{-1}$ biomasse, c'est-à-dire le rapport entre la masse du composé A et la masse de biomasse initiale nécessaire pour le produire par torréfaction. Le rendement est calculé suivant l'**équation (3.12)**.

$$Teneur\ en\ composé\ A\ :\ t(A) = \frac{[A] \cdot V_{totalsolution}}{m_{totcondensables}} \cdot 100 \quad (3.10)$$

$$Taux\ de\ quantification\ :\ \tau = \frac{\sum_i [i] \cdot V_{totalsolution}}{m_{totcondensables}} \cdot 100 \quad (3.11)$$

$$Rendement\ en\ composé\ A\ :\ r(A) = \frac{[A] \cdot V_{totalsolution}}{m_{biomasse}} \quad (3.12)$$

Où :

$V_{total\ solution}$	volume total de la solution	L
$m_{tot\ condensables}$	masse totale de condensables	mg
$m_{biomasse}$	masse de biomasse initiale	g

3.2.3.3.4. Analyse par GC-GC

L'analyse en GC-GC d'un échantillon de condensables de pin torréfié à 280 °C a été réalisée au LGC par David Riboul. L'objectif est d'identifier des espèces co-éluées, donc non identifiable en GC-MS. Il s'agit d'une approche qualitative. La première dimension utilisée est apolaire, la seconde polaire. La première colonne est couplée à un FID, la seconde à un MS. Le système de division est de type *Deans switch*. L'identification des composés inconnus se fait à partir des bibliothèques de spectres FFNSC et NIST. Les caractéristiques de l'appareil et les conditions d'analyse sont détaillés en **Annexe E**.

Afin de pallier d'éventuels problèmes de dégradation de composés thermolabiles, une méthode d'analyse par HPLC-MS a également été développée au LGC.

3.2.3.3.5. Analyse par HPLC-MS

L'analyse en HPLC-MS d'un échantillon de condensables de pin torréfié à 280 °C a été réalisée au LGC par David Riboul. L'analyse est réalisée en mode gradient de solvants. L'ionisation est réalisée par électronébulisation (ESI) positive et négative. En mode AIF (*all-ion fragmentation*), la dissociation est ensuite réalisée dans une cellule de collision HCD (*higher energy collisional dissociation*), avant analyse dans l'orbitrap en mode spectrométrie de masse en tandem. Ceci permet d'obtenir la masse exacte des ions moléculaires et des ions fragments. Les spectres de masse sont enregistrés à haute résolution (100 000) grâce à l'Orbitrap afin de faciliter la détermination des formules brutes. Si la masse exacte obtenue correspond à un composé connu, alors une identification est possible. Sinon, une étape de caractérisation, plus longue, permettant d'obtenir une formule brute, est possible. Il s'agit ici d'une approche qualitative, mais la quantification d'espèces est possible si elles sont formellement identifiées.

Les spécifications de la HPLC-MS et les paramètres d'injection sont détaillées en **Annexe E**.

3.2.4. Analyse des phases adsorbantes

3.2.4.1. Analyse de la fibre SPME

Après adsorption en espace de tête, la fibre SPME est directement désorbée dans la GC-MS, pendant 5 min à 250 °C. Les paramètres d'injection en GC-MS sont les mêmes que ceux utilisés en injection liquide en mode splitless.

L'identification des composés piégés a ensuite été réalisée.

3.2.4.2. Analyse des cartouches SPA

Après l'essai de torréfaction, les trois tubes SPA sont désorbés à l'aide d'un thermodésorbeur (PerkinElmer, Turbomatrix 650) couplé à la GC-MS. Le thermodésorbeur et la GC-MS sont représentés sur la **Figure 3.7**. La thermodésorption est réalisée en trois étapes :

i. Purge de gaz à l'hélium, à 25 $mL.min^{-1}$ pendant 5 min à 20 °C ;
ii. Désorption primaire à l'hélium, à 48 $mL.min^{-1}$ pendant 10 min à 280 °C avec un split ratio d'entrée de 50 % ;
iii. Les espèces éluées sont ensuite désorbées vers un piège froid, maintenu à -30 °C. Le piège froid est ensuite rapidement chauffé, à 40 $°C.s^{-1}$ jusqu'à 280 °C, pendant 10 min. Le débit d'hélium est à 20 $mL.min^{-1}$, avec un split ratio de sortie de 10 %.



Figure 3.7. Photographie du thermodésorbeur couplé à la GC-MS

Deux types de piège froid ont été utilisés : un adapté à la cartouche de type Tenax TA, un autre aux cartouches de type Carbotrap B et X.

Les paramètres d'injection en GC-MS sont les mêmes que ceux utilisés en injection liquide en mode splitless.

L'identification des composés piégés a ensuite été réalisée.

3.3. Résultats et discussion

Pour chaque expérience, les bilans massiques et élémentaires seront déterminés. Puis, les biomasses torréfiées et les gaz condensables et incondensables seront analysés. On rappelle que tous les bilans et rendements sont calculés sur base sèche à 60 °C[18].

3.3.1. Bilans

3.3.1.1. Bilans massiques

Le bilan massique correspond au rapport entre les masses des produits de torréfaction et la masse de biomasse initiale. Les bilans massiques globaux, pour les quatre biomasses et les trois températures de torréfaction, sont détaillés dans le **Tableau 3.8**. Les valeurs de bilans indiquées correspondent à la moyenne des deux essais de répétabilité. La valeur d'écart indiquée correspond à l'écart à la moyenne des deux essais de répétabilité.

[18] Les taux d'humidité des biomasses brutes ayant aussi été mesurés suivant la norme NF EN 14774-1 (cf. **Tableau 3.10**), il est possible de ramener tous les bilans et rendements sur base sèche à 105 °C. Néanmoins, ce calcul suppose que lors du séchage à 105 °C, seule de l'eau est dégagée. Or, nous faisons ici l'hypothèse contraire.

Tableau 3.8. Bilans massiques globaux des expériences de torréfaction sur Aligator.

Condition opératoire	Bilan massique global (% m/m)	Écart (% m/m)
Pin 250 °C	96,1	± 0,4
Pin 280 °C	97,6	± 0,8
Pin 300 °C	98,4	± 0,5
Frêne 250 °C	98,6	± 0,2
Frêne 280 °C	98,2	± 0,4
Frêne 300 °C	98,2	± 1,5
Miscanthus 250 °C	99,2	± 0,3
Miscanthus 280 °C	98,4	± 0,0
Miscanthus 300 °C	98,8	± 2,6
Paille de blé 250 °C	98,3	± 0,4
Paille de blé 280 °C	98,2	± 0,2
Paille de blé 300 °C	102,9	± 0,1
Moyenne	98,6	± 0,6

Les bilans massiques bouclent entre 96 et 103 % m/m, avec un écart de répétabilité compris entre 0,0 et 2,6 % m/m. L'incertitude expérimentale systématique, calculée à partir de la précision de la balance d'analyse, du nombre de pesées et de l'incertitude sur la quantification des gaz incondensables, est de ± 2 % m/m. L'écart de répétabilité est donc du même ordre de grandeur que l'incertitude systématique. Ces résultats sont donc très satisfaisants.

Les bilans massiques détaillés sont représentés sur la **Figure 3.8**.

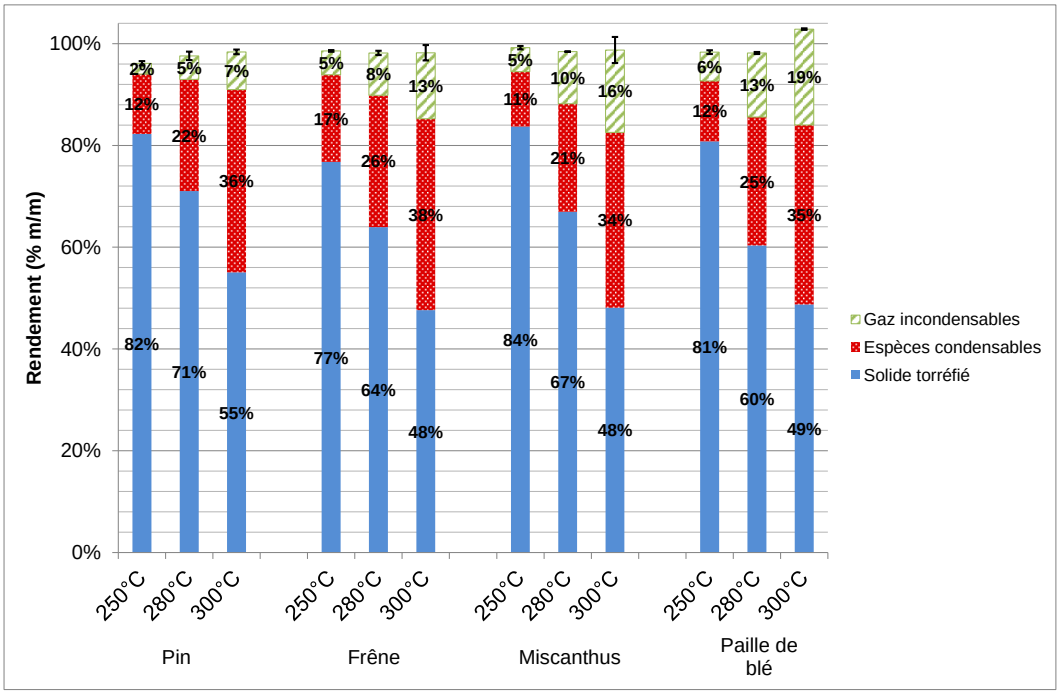


Figure 3.8. Bilans massiques détaillés des essais de torréfaction sur Aligator. Les barres d'erreur représentent les valeurs minimale et maximale des essais de répétabilité.

On constate que, quelles que soient les conditions opératoires, le solide torréfié est le produit principal de la réaction. Le rendement en solide diminue lorsque la température augmente. À 300 °C, la biomasse torréfiée ne représente plus qu'environ la moitié de la biomasse initiale, entre 48 et 55 % m/m suivant le type de biomasse.

Les espèces condensables constituent le deuxième produit de torréfaction, avant les gaz incondensables. Leurs rendements augmentent avec la température. Par exemple, le rendement en espèces condensables du frêne passe de 17 à 38 % m/m de 250 à 300 °C ; le rendement en espèces incondensables augmente, lui, de 5 à 13 % m/m. En moyenne, les rendements en espèces condensables augmentent d'un facteur 2,9 entre 250 et 300 °C. On constate donc bien une influence de la température sur les rendements. Ces résultats confirment ceux rapportés dans la littérature (Prins, 2005 ; Nocquet, 2012 ; Zheng et al., 2012).

Frêne, miscanthus et paille de blé ont des rendements similaires pour les trois températures. Mis à part à 250 °C, le pin est la biomasse qui se dégrade le moins et qui produit le moins d'espèces condensables et incondensables. Ce résultat confirme que les bois résineux sont plus difficiles à dégrader en température que les feuillus, les résidus agricoles et les cultures énergétiques (Prins, 2005 ; Commandré, Leboeuf, 2015).

3.3.1.2. Bilans élémentaires

Des bilans élémentaires globaux en carbone, hydrogène et oxygène sont effectués pour chaque essai. Ils tiennent compte des compositions du solide, des espèces condensables et incondensables, et sont rassemblés dans le **Tableau 3.9**.

Tableau 3.9. Bilans élémentaires globaux CHO (% m/m) des essais de torréfaction sur Aligator.

Condition opératoire \ Élément (% m/m)	C	H	O
Pin 250 °C	88,0	90,9	85,1
Pin 280 °C	86,9	90,0	95,8
Pin 300 °C	79,8	86,7	95,6
Frêne 250 °C	85,7	100,1	101,1
Frêne 280 °C	85,5	93,4	95,6
Frêne 300 °C	84,1	90,9	97,6
Miscanthus 250 °C	88,7	92,6	97,4
Miscanthus 280 °C	85,2	84,8	95,3
Miscanthus 300 °C	82,8	84,2	97,4
Paille de blé 250 °C	91,1	91,6	96,1
Paille de blé 280 °C	86,8	84,5	95,1
Paille de blé 300 °C	85,2	83,6	103
Moyenne	85,8	89,4	96,3

Les bilans sur C, H et O bouclent, en moyenne, respectivement à 85,8, 89,4 et 96,3 % m/m. Les limites de répétabilité de la mesure des teneurs en C, H et N du solide sont respectivement de 0,5 %, 0,25 % et 0,05 %. L'incertitude liée au solide est donc faible. En revanche, l'incertitude liée à la mesure de la teneur en eau est significative (voir section 3.3.4.2). L'incertitude liée à la répétabilité des expériences et aux analyses (analyse CHN sur les solides brut et torréfié, titration Karl Fischer et analyse GC-MS sur les condensables, micro-GC sur les incondensables) invite à considérer les résultats avec précaution. Néanmoins, ces résultats sont satisfaisants.

La fraction manquante est la quantité de chaque élément permettant au bilan de boucler à 100 %. Elle est majoritairement attribuable aux espèces condensables non quantifiées et, dans une moindre mesure, à d'éventuelles espèces condensables non piégées.

On constate que les bilans en C et H diminuent lorsque la température augmente. Ceci implique que les teneurs en C et H de la fraction manquante augmentent.

On ne constate pas d'influence significative de la température sur le bilan en O. Cette mesure est celle sujette à la plus forte incertitude, il est donc difficile de conclure.

3.3.2. Analyse des biomasses torréfiées

Les biomasses brutes et torréfiées sont représentées sur la **Figure 3.9**.

On constate que les biomasses torréfiées sont plus sombres que les biomasses brutes. Les biomasses torréfiées à 280 et 300 °C sont très sombres et ont une apparence similaire, le traitement thermique est en effet sévère.

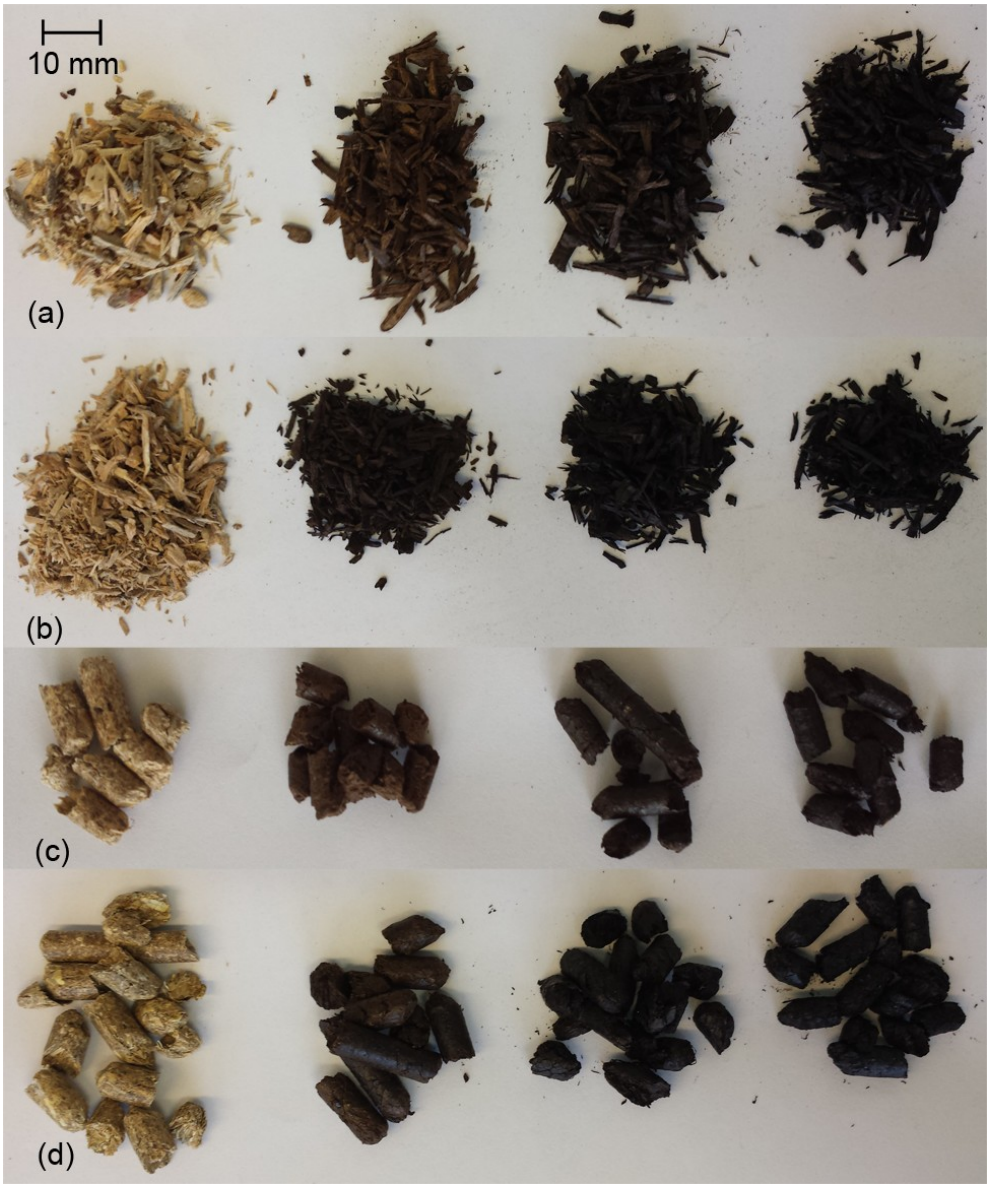


Figure 3.9. De gauche à droite, photographies des biomasses brutes et torréfiées à 250, 280 et 300 °C : (a) pin, (b) frêne, (c) miscanthus, (d) paille de blé.

Les propriétés des biomasses torréfiées sont détaillées dans le **Tableau 3.10**. Les propriétés des biomasses brutes y sont également rappelées.

Tableau 3.10. Analyses ultimes, analyses immédiates, PCI et rendements énergétiques des biomasses brutes et torréfiées sur Aligator.

Condition opératoire	C	H	N	O	Humidité	Matières volatiles	Cendres	Carbone fixe	PCI	Rendement énergétique
Unité	% m/m sec (base 105 °C)				% m/m base humide	% m/m sec (base 105 °C)			$MJ.kg^{-1}$ sec	% sec
Norme	XP CEN/TS 15104			Par différence	NF EN 14774 1	XP CEN/TS 15148	XP CEN/TS 147775	Par différence	XP CEN/TS 14918	-
Pin brut	51,3	6	0,1	42,3	3,2	86,7	0,4	12,9	19,2	N/A
Pin 250 °C	51,4	6	<0,1	42,5	0	79,1	0,4	20,6	19,6	86,9
Pin 280 °C	54,6	5,8	<0,1	39,1	0	74	0,5	25,5	20,6	79,1
Pin 300 °C	59,5	5,5	<0,1	34,5	0	65,3	0,5	34,2	22,7	67,3
Frêne brut	49,2	5,6	0,2	43,3	1,7	82,1	1,7	16,2	18,1	N/A
Frêne 250 °C	51,9	5,7	0,25	40,2	0	74	1,9	24,1	20,0	86,3
Frêne 280 °C	55,4	5,5	0,25	36,8	0	66,2	2,1	31,7	21,0	75,6
Frêne 300 °C	62,1	5,1	0,3	30,1	0	51,9	2,5	45,6	24,2	64,7
Miscanthus brut	48,4	5,8	0,2	42,9	2,1	82,2	2,7	15,1	17,9	N/A
Miscanthus 250 °C	49,2	5,8	0,25	41,4	0	72,8	3,4	23,8	18,9	87,4
Miscanthus 280 °C	54,6	5,5	0,3	35,6	0	62,7	4	33,2	21,3	78,9
Miscanthus 300 °C	63	5	0,35	26	0	46,5	5,8	47,7	24,6	65,4
Paille de blé brute	45,3	5,6	0,9	40,2	2,6	76,3	8	15,7	16,8	N/A
Paille de blé 250 °C	47,4	5,5	1	36,8	0	65,6	9,4	25	18,1	86,5
Paille de blé 280 °C	52,9	5	1,2	28,5	0	51,8	12,4	35,9	20,7	73,7
Paille de blé 300 °C	57	4,5	1,4	21,9	0	39,8	15,2	45,1	23,0	66,3

Pour toutes les biomasses, la teneur en C augmente avec la température, tandis que les teneurs en H et O diminuent. La production d'eau et de CO_2 explique en grande partie ce résultat. En conséquence, le pouvoir calorifique inférieur augmente avec la température, atteignant 22,7 $MJ.kg^{-1}$ pour le pin, et jusqu'à 24,6 $MJ.kg^{-1}$ pour le miscanthus à 300 °C. En parallèle, le rendement en solide diminuant lorsque la température augmente, le rendement énergétique diminue également. Le rendement énergétique, défini par Bergman et al. (2005), est calculé d'après l'**équation (1.1)**.

Pour tous les échantillons torréfiés, les rapports $PCI_{torréfiée}/PCI_{brute}$ sont représentés en fonction de la perte de masse sur la **Figure 3.10**.

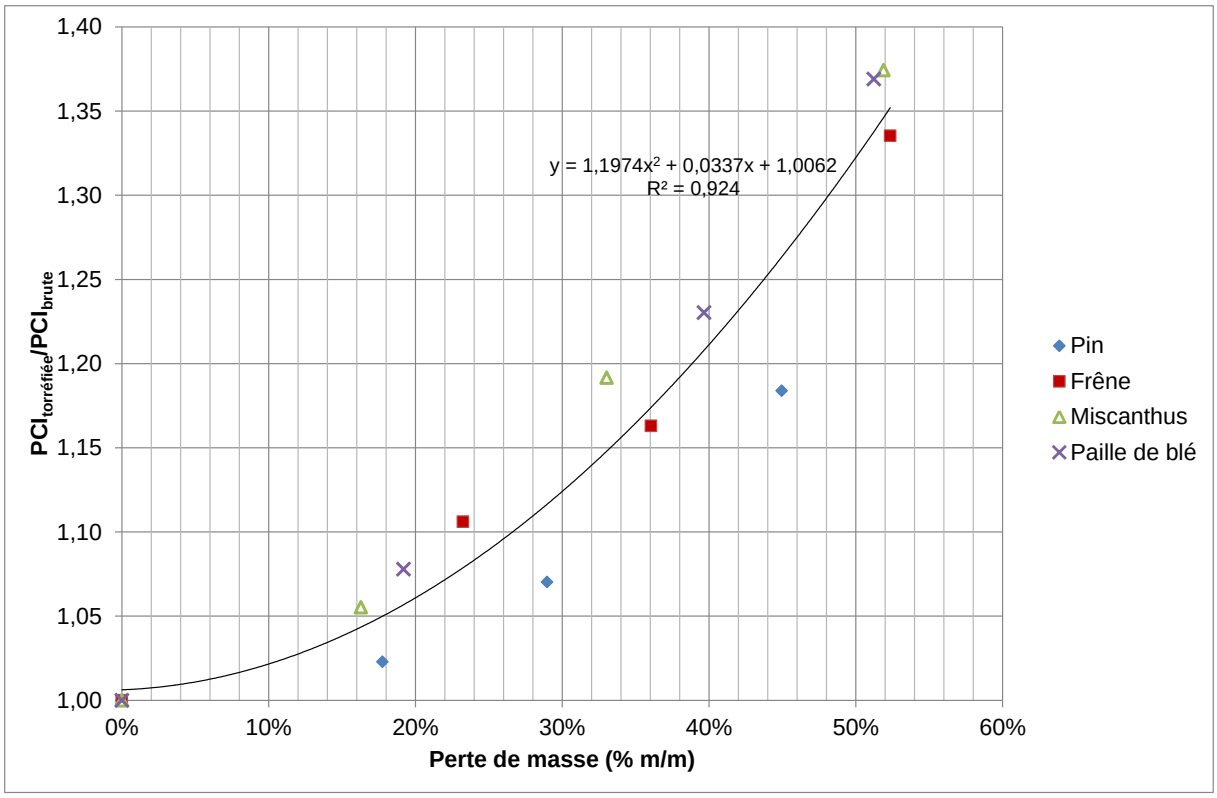


Figure 3.10. $PCI_{torréfiée}/PCI_{brute}$ pour les échantillons torréfiés de pin, frêne, miscanthus et paille de blé à 250, 280 et 300 °C en fonction de la perte de masse.

Pour toutes les biomasses, le rapport $PCI_{torréfiée}/PCI_{brute}$ augmente avec la perte de masse. Ce rapport peut être approché par une fonction polynôme de degré 2. Ce résultat confirme ceux de la littérature (cf. **section 1.4.4.1.1**).

Les ratios H/C et O/C des biomasses brutes et torréfiées sont représentées dans le diagramme de van Krevelen, sur la **Figure 3.11**. Les ratios H/C et O/C de charbons de bois à différentes températures ont été ajoutés pour comparaison (Deglise, Donnot, 2004).

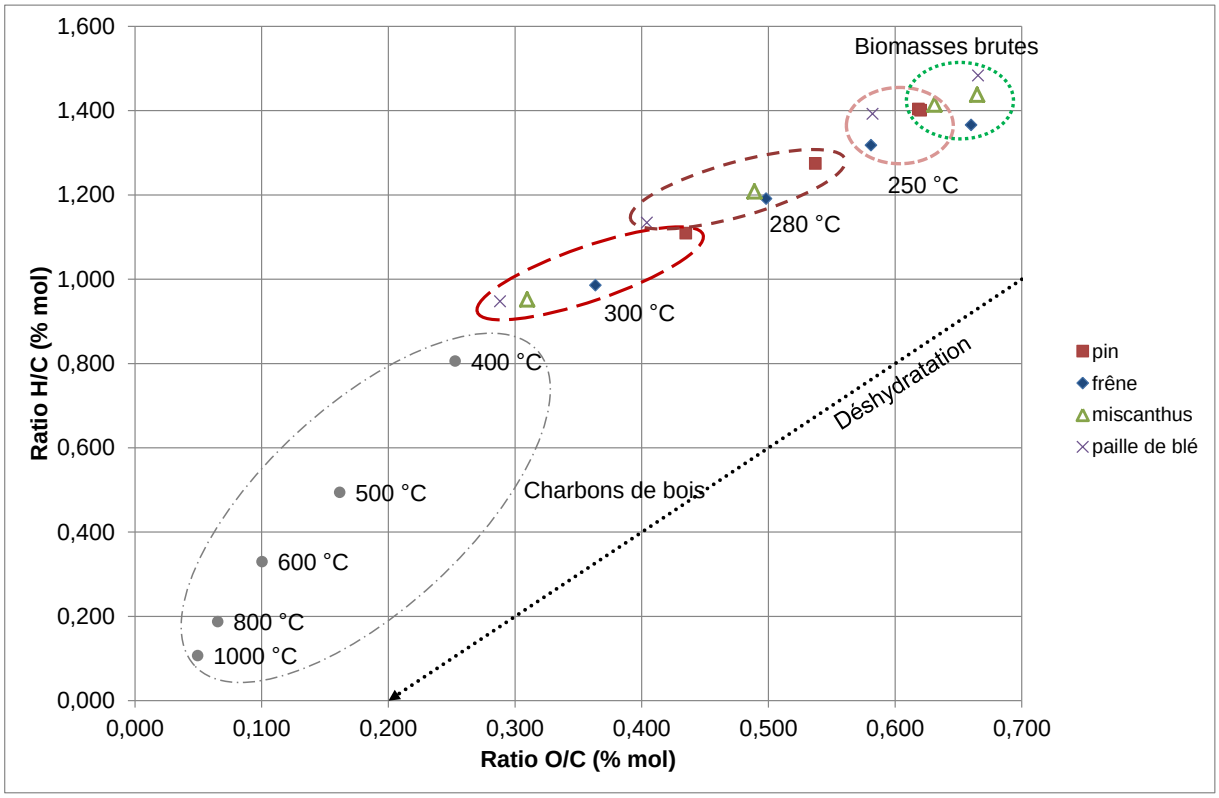


Figure 3.11. Diagramme de van Krevelen des biomasses brutes et torréfiées sur Aligator.

Les ratios O/C et H/C diminuent lorsque la température de torréfaction augmente. Graphiquement, la biomasse torréfiée se décale vers le coin gauche du diagramme. Elle suit la courbe de déshydratation (ou de production d'eau de torréfaction) de la biomasse, mais est plus proche de l'horizontale du fait de la production de CO_2 et de CO. Plus la biomasse est torréfiée, plus elle se rapproche des ratios H/C et O/C du charbon de bois. Ceci entraîne l'augmentation du PCI avec la température. Ces résultats confirment ceux rapportés dans la littérature (van der Stelt et al., 2011 ; Chen et al., 2015).

3.3.3. Analyse des gaz incondensables

3.3.3.1. Mesure de la teneur en O_2

Les analyses par micro-GC permettent, dans un premier temps, de contrôler la teneur en O_2 dans le réacteur. Les teneurs en O_2 sont détaillées dans le **Tableau 3.11**. La teneur en O_2 est inférieure à 0,3 % v/v pour tous les essais. Le débit de N_2 permet en effet de conserver l'atmosphère du réacteur inerte. Ce résultat est donc très satisfaisant et confirme que la réaction se déroule en atmosphère inerte.

Tableau 3.11. Teneur en O_2 (% v/v) dans le réacteur pour les essais de torréfaction sur Aligator.

Condition opératoire	O_2 (% v/v)
Pin 250 °C	0,15
Pin 280 °C	0,14
Pin 300 °C	0,14
Frêne 250 °C	0,18
Frêne 280 °C	0,14
Frêne 300 °C	0,11
Miscanthus 250 °C	0,17
Miscanthus 280 °C	0,16
Miscanthus 300 °C	0,23
Paille de blé 250 °C	0,26
Paille de blé 280 °C	0,15
Paille de blé 300 °C	0,19
Moyenne	0,17

3.3.3.2. *Composition des gaz incondensables*

Les analyses par micro-GC montrent que CO_2 et CO sont les principaux gaz incondensables produits pendant la torréfaction de biomasse. Seules des traces de H_2, CH_4, C_2H_4 et C_2H_6 sont mesurées. La composition massique des gaz incondensables est représentée sur la **Figure 3.12**.

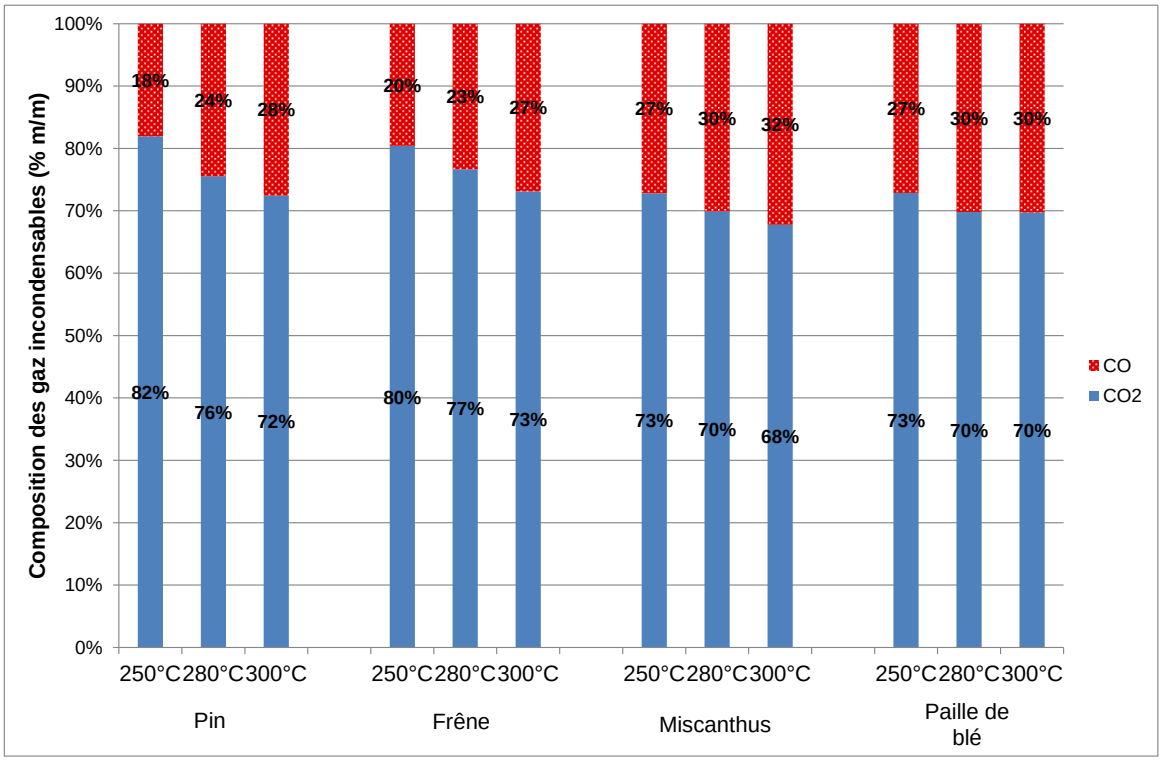


Figure 3.12. Composition des gaz incondensables (% m/m) lors des essais de torréfaction sur Aligator.

On constate que, en moyenne, CO_2 et CO représentent respectivement 74 et 26 % m/m des gaz incondensables. De plus, la proportion en CO des gaz du miscanthus et de la paille de blé est supérieure à celles du pin et du frêne. On constate également que la proportion en CO augmente avec la température, confirmant les résultats de la littérature en torréfaction (Prins, 2005 ; Nocquet, 2012). La proportion en CO dans les gaz incondensables augmente encore jusqu'à 600 °C, représentant à cette température 44 % m/m des incondensables (Heidari et al., 2014). Au-delà de 400 °C, du CO est également produit par craquage des espèces condensables en phase homogène (Boroson et al., 1989). Il est possible que ces réactions se produisent, dans une moindre mesure, aux températures de torréfaction, ce qui expliquerait l'augmentation de la proportion en CO dans les gaz incondensables avec la température.

3.3.3.3. *Rendements en gaz incondensables*

Les rendements en CO_2 et CO sont représentés sur la **Figure 3.13**.

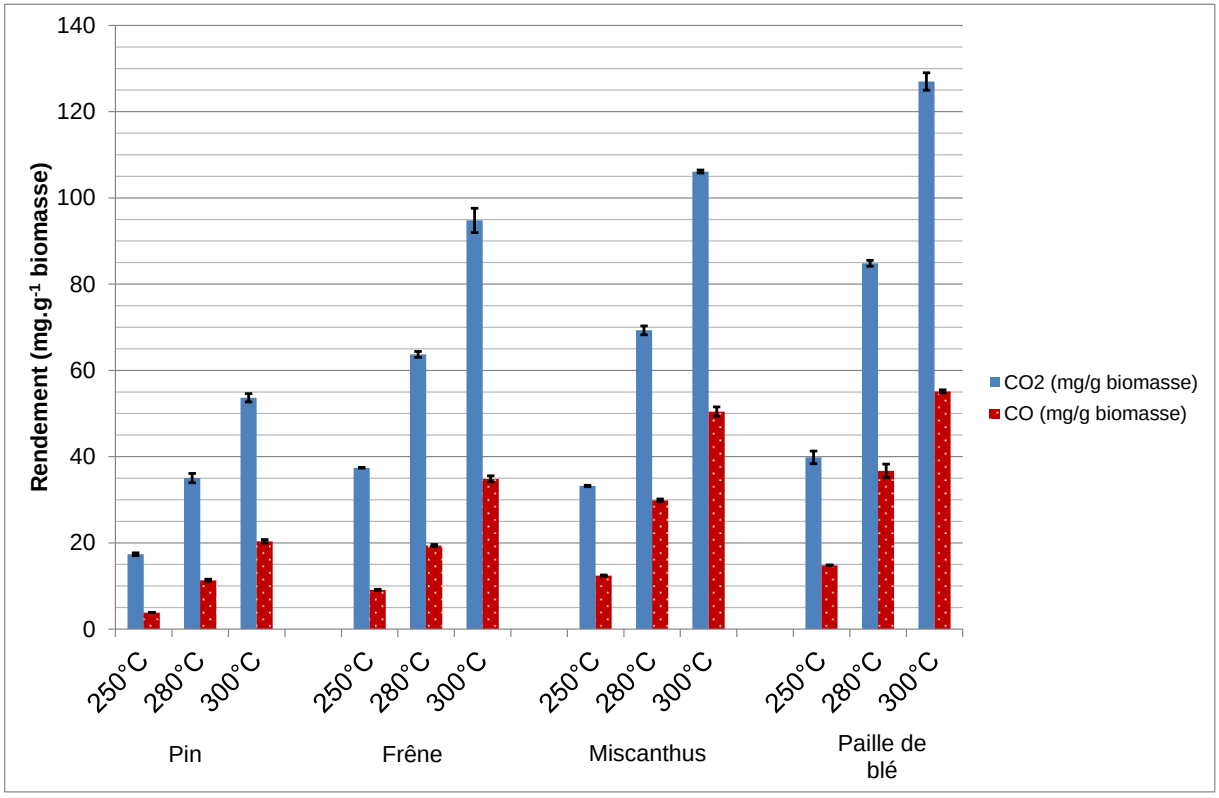


Figure 3.13. Rendements en CO_2 et CO ($mg.g^{-1}$ biomasse) pour les essais de torréfaction sur Aligator. Les barres d'erreur représentent les valeurs minimale et maximale des essais de répétabilité.

On constate que les rendements en CO_2 et CO augmentent avec la température. Par exemple, le rendement en CO_2 du pin passe de 17,4 à 250 °C, à 53,6 $mg.g^{-1}$ biomasse à 300 °C. À

toutes les températures, c'est la paille de blé qui a les plus grands rendements en CO_2 et CO. Ces résultats confirment ceux de la littérature (Prins, 2005 ; Nocquet, 2012).

Dans le cas de la pyrolyse de biomasse, l'addition de minéraux a pour effet de diminuer les rendements en huiles et d'augmenter les rendements en charbon, eau et gaz (Collard, 2012). Si les réactions observées aux températures de pyrolyse ont également lieu aux températures de torréfaction, il est possible que les rendements en incondensables augmentent avec la teneur en minéraux. Les rendements en gaz incondensables ($mg.g^{-1}$ biomasse) à 250, 280 et 300 °C pour les quatre biomasses en fonction du taux de cendres des biomasses brutes sont représentés sur la **Figure 3.14**.

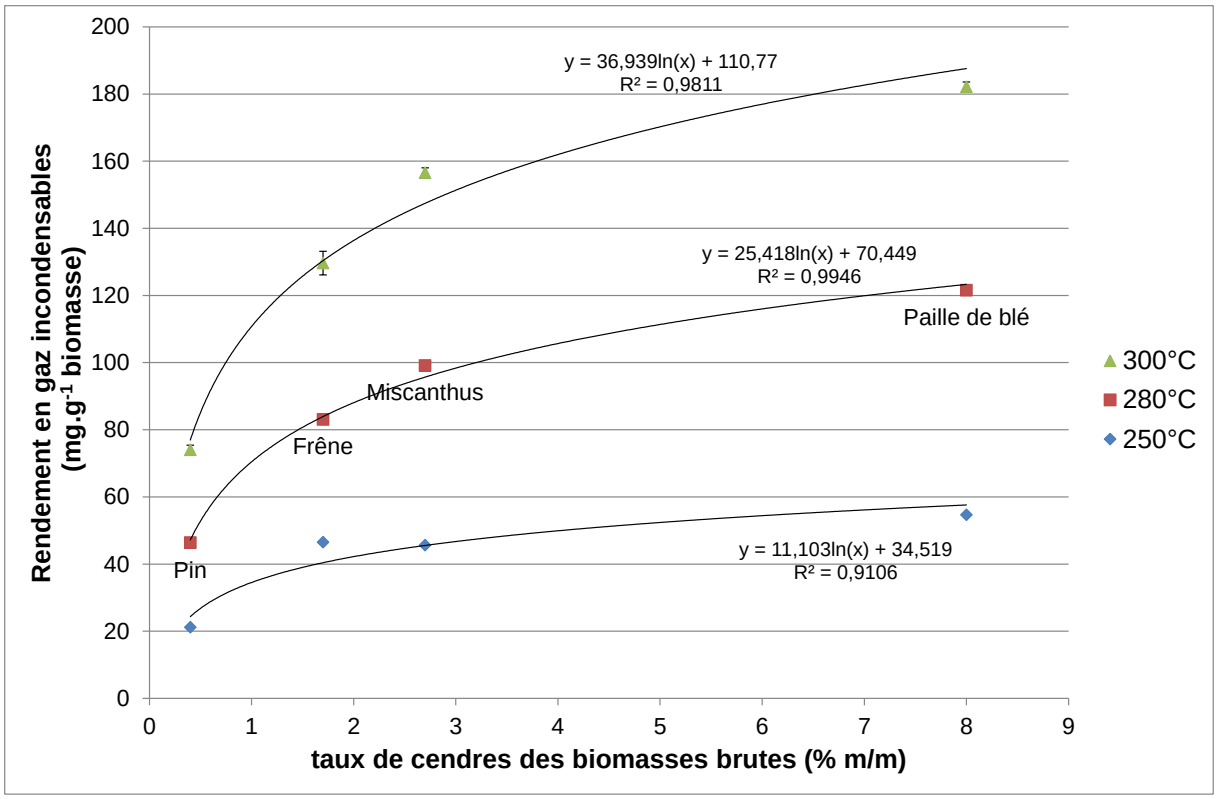


Figure 3.14. Rendements en gaz incondensables ($mg.g^{-1}$ biomasse) en fonction du taux de cendres des biomasses brutes.

Pour les trois températures étudiées, plus le taux de cendres est grand, plus les rendements en gaz incondensables sont grands. L'influence du taux de cendres semble plus marquée à mesure que la température de torréfaction augmente.

L'influence des minéraux sur les rendements en incondensables aux températures de torréfaction serait donc similaire à celle observée aux températures de pyrolyse. Néanmoins, les biomasses étant différentes, d'autres facteurs que le taux de cendres peuvent influencer le rendement en incondensables. Cette hypothèse reste donc à confirmer.

3.3.4. Analyse des espèces condensables

3.3.4.1. Répartition massique des espèces condensables

La répartition massique des espèces condensables est obtenue par pesée de chaque pièce (réacteur, raccords et condenseurs) du système de torréfaction et de récupération des espèces condensables. Cette répartition, moyennée sur tous les essais, est présentée dans le **Tableau 3.12**.

Tableau 3.12. Répartition massique moyenne (% m/m) des espèces condensables sur les pièces du système.

Pièce	Répartition massique (% m/m)
Réacteur	11,0
Raccords[19]	16,9
Condenseur 1	69,9
Condenseur 2	2,2
Total	100

Les espèces condensent sur la paroi du réacteur, sur les raccords en aval du réacteur et, bien entendu, dans les condenseurs.

L'essentiel des condensables, en moyenne 69,9 % m/m, condense dans le premier condenseur. La masse condensée dans le second condenseur est très faible, mais non nulle. Enfin, les masses d'espèces condensables pesées sur le réacteur et sur les raccords sont significatives.

Une fois toutes les pièces pesées, elles sont rincées à l'acétone pour analyse ultérieure.

3.3.4.2. Taux de quantification et composition chimique des espèces condensables

Les taux de quantification des espèces condensables des quatre biomasses à trois températures sont représentés sur la **Figure 3.15**. On rappelle que le taux de quantification est égal au rapport entre la masse des espèces condensables quantifiées et la masse totale d'espèces condensables. Les valeurs représentées sur la **Figure 3.15** tiennent compte de la quantification de l'eau par titration Karl Fischer, de la quantification des autres espèces condensables étalonnées en GC-MS, et, uniquement pour le pin torréfié à 280 °C, de la quantification de trois acides étalonnées en HPLC-MS.

[19] Les raccords sont les pièces en acier inox et aluminium permettant de connecter la bride du réacteur aux condenseurs et de collecter les espèces condensant dans la bride.

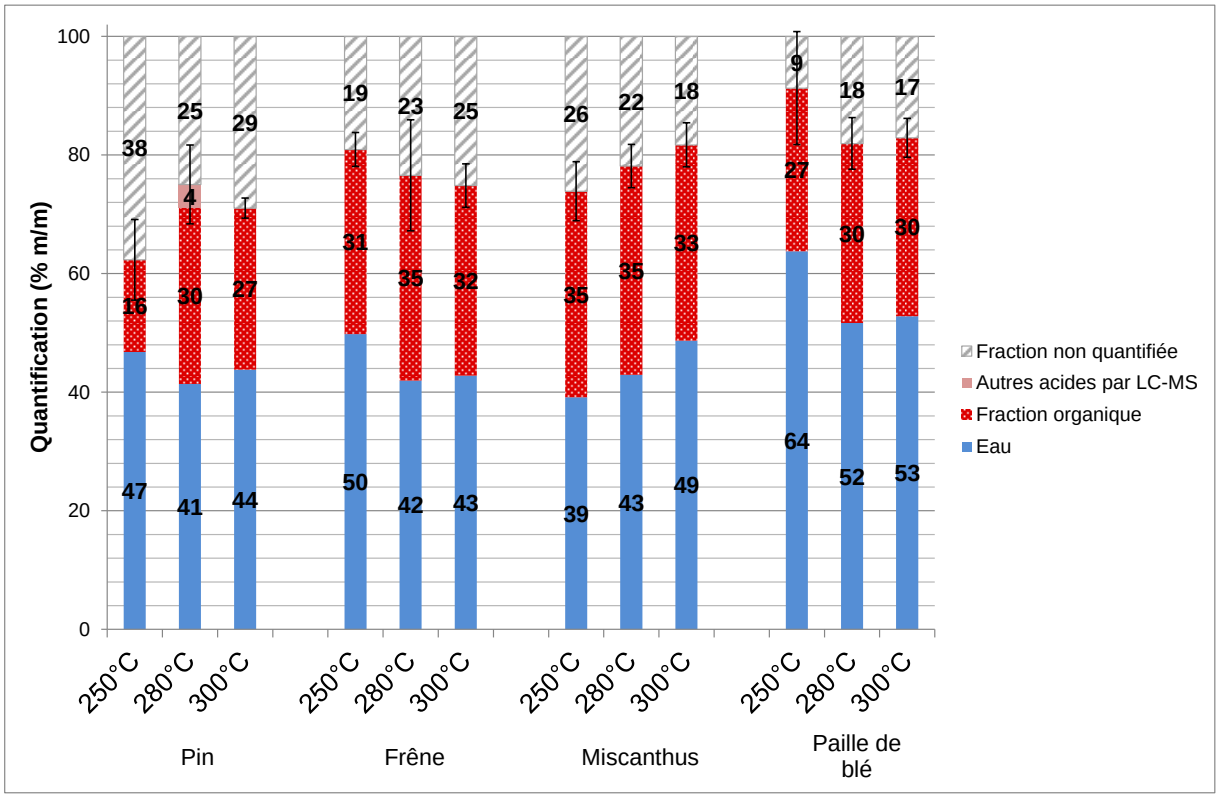


Figure 3.15. Taux de quantification des espèces condensables pour les essais de torréfaction sur Aligator. Les barres d'erreurs représentent les valeurs minimale et maximale des essais de répétabilité.

Le taux de quantification des espèces condensables est en moyenne de 77 % m/m. L'eau représente en moyenne 47 % m/m des espèces condensables, c'est l'espèce condensable majoritaire. La proportion en eau varie peu en fonction de la température. Le type de biomasse influence davantage la proportion en eau. Il semble que la paille de blé produise davantage d'eau que les autres biomasses. Il est possible que la forte teneur en minéraux dans la paille de blé favorise des réactions de fragmentation, ce qui augmenterait la formation d'eau. Ce mécanisme a été décrit pour la pyrolyse de biomasse (Fahmi et al., 2008 ; Collard, 2012), il est donc possible qu'il soit mis en jeu en torréfaction également. Néanmoins, cette hausse étant du même ordre de grandeur que l'incertitude sur la mesure, il est difficile de conclure. L'incertitude sur la quantification des espèces condensables est discutée par la suite.

La fraction organique quantifiée par GC-MS représente 30 % m/m des espèces condensables. La proportion de la fraction organique varie peu en fonction de la température et du type de biomasse. Seul le pin torréfié à 250 °C a une fraction organique quantifiée plus faible, de 15 % m/m.

La composition chimique des espèces condensables quantifiées est détaillée dans le **Tableau 3.13**. Les teneurs des vingt espèces condensables majeures et des trois acides quantifiés en HPLC-MS y sont détaillées. En outre, 91 espèces condensables ont été identifiées : une

analyse qualitative complémentaire de la composition chimique des espèces condensables est présentée dans la **section 3.3.4.4**.

Outre l'eau, les espèces condensables comprennent :

- des acides (acétique, formique, propanoïque, etc.) ;
- des aldéhydes et cétones (1-hydroxy-2-propanone, glycolaldéhyde, formaldéhyde, etc.) ;
- des furanes (furfural, 2-furanméthanol, etc.) ;
- des phénols et guaïacols (phénol, eugénol, 2,6-diméthoxyphénol, etc.) ;
- des anhydrosaccharides (levoglucosan, LAC, DGP).

On peut remarquer que toutes les espèces quantifiées sont également produites par pyrolyse de biomasse (Branca et al., 2010 ; Choi et al., 2014 ; Eibner et al., 2015 ; Feng, Meier, 2015).

Pour la majorité des espèces, les teneurs sont similaires quelle que soit la biomasse. En revanche, pour certains composés, on constate une forte influence du type de biomasse sur les teneurs en condensables. Par exemple, à 250 °C, les condensables du pin ont une teneur en acide acétique environ 3 fois inférieure à celles des autres biomasses. A contrario, pour toutes les températures, les condensables du pin ont des teneurs en LAC et levoglucosan supérieures à celles des autres biomasses.

Concernant les acides quantifiés par HPLC-MS – acides 2,5-dihydroxyvalérique, glycolique et lactique – ceux-ci représentent 4 % m/m des espèces condensables pour le pin à 280 °C. L'acide 2,5-dihydroxyvalérique[20] présente une teneur égale à celle du 1-hydroxy-2-propanone et du formaldéhyde.

Quelques mécanismes de formation des espèces condensables sont détaillés dans la **section 3.3.4.3**.

[20] L'acide 2,5-dihydroxyvalérique est quantifié à partir de l'étalonnage du 2,3-dihydroxyisovalérate. La concentration mesurée doit donc être considérée comme un ordre de grandeur.

Tableau 3.13. Composition chimique (% m/m) des espèces condensables pour les essais de torréfaction sur Aligator.

Teneur (% m/m)	Pin			Frêne			Miscanthus			Paille de blé		
	250°C	280°C	300°C	250°C	280°C	300°C	250°C	280°C	300°C	250°C	280°C	300°C
Eau	46,81	41,41	43,80	49,82	41,97	42,80	39,16	42,94	48,71	63,80	51,69	52,83
Acide acétique	3,82	6,51	5,39	15,77	15,88	12,82	18,16	15,26	11,74	16,25	12,70	11,19
1-hydroxy-2-propanone	0,96	2,87	3,39	1,13	2,30	3,22	1,88	3,55	4,44	2,72	5,03	5,22
Méthanol	1,77	2,25	1,25	3,87	3,78	3,22	2,15	2,36	2,62	2,27	2,33	3,02
Glycolaldéhyde	1,25	4,25	4,03	1,05	1,80	2,44	1,33	1,79	2,42	NQ	0,81	0,86
Acide formique	1,54	2,32	1,73	2,18	2,17	1,79	2,00	1,88	1,62	NQ	0,85	0,83
2-furanmethanol	0,91	1,46	1,65	1,20	1,33	1,53	1,59	2,06	2,15	1,17	1,74	1,78
Formaldéhyde	1,95	2,82	1,35	1,67	1,39	0,78	0,90	0,54	0,41	NQ	NQ	0,27
2-methoxy-4-vinylphenol	0,35	0,73	0,73	0,46	0,70	0,56	1,79	1,65	1,14	1,38	1,21	1,00
1-hydroxy-2-butanone	NQ	0,30	0,27	0,68	1,01	0,83	1,22	1,70	1,31	0,75	0,96	0,90
Furfural	0,64	0,72	0,66	1,00	0,97	0,77	0,93	1,04	0,77	0,70	0,67	0,57
LAC *	1,03	2,44	2,56	0,19	0,25	0,29	0,15	0,16	0,19	NQ	NQ	NQ
1-acetyloxy-2-propanone	0,09	0,22	0,19	0,24	0,37	0,33	0,50	0,76	0,62	0,57	0,72	0,65
Acide propanoïque	NQ	0,12	0,13	0,24	0,35	0,38	0,51	0,64	0,62	0,54	0,89	0,87
DGP **	0,30	0,17	0,44	0,21	0,42	0,58	0,18	0,32	0,70	0,16	0,65	0,90
Levoglucosan	NQ	0,75	1,43	0,10	0,23	0,44	NQ	0,11	0,30	0,11	0,18	0,24
3-methyl-1,2-cyclopentanedione	0,16	0,26	0,35	0,17	0,25	0,41	0,23	0,30	0,40	0,18	0,36	0,47
Isoeugenol	0,29	0,56	0,51	0,34	0,36	0,29	0,19	0,18	0,15	0,06	0,07	0,07
2,6-dimethoxyphenol	0,01	0,02	0,01	0,21	0,41	0,47	0,27	0,31	0,30	0,19	0,28	0,28
2-methoxy-phénol	0,05	0,13	0,20	0,07	0,16	0,21	0,21	0,30	0,30	0,15	0,27	0,29
Acide 2,5-dihydroxyvalérique	NA	3,2	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
Acide glycolique	NA	0,39	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
Acide lactique	NA	0,35	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
Autres espèces quantifiées	0,55	0,80	0,97	0,32	0,44	0,73	0,48	0,60	0,74	0,28	0,53	0,65
Fraction non quantifiée	37,67	24,96	28,95	19,07	23,41	25,15	26,09	21,87	18,29	8,73	18,05	17,11

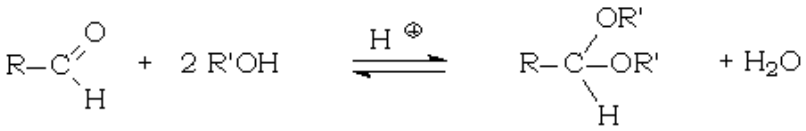
NQ : non quantifiable ; NA : non analysé
* LAC : 3,6 dioxabicyclo[3.2.1]octan-2-one,1-hydroxy-,(1R)
** DGP : 1,4:3,6 dianhydro-α-d-glucopyranose

Quelle est l'incertitude sur la quantification des espèces condensables ?

L'incertitude sur le taux de quantification a une étendue moyenne de 10 % m/m. L'incertitude sur la mesure de l'eau contribue à hauteur de 5,9 % m/m, et les autres espèces organiques 4,1 % m/m.

L'incertitude sur la mesure de l'eau est relativement grande et peut s'expliquer par les raisons suivantes :

- la titration Karl Fischer est réalisée sur l'échantillon de condensables dilué dans un solvant, l'acétone, et non directement sur les condensables. Puis la teneur en eau des condensables hors solvant est déduite par calcul ;
- le solvant contient de l'eau en faible quantité (en moyenne 0,44 % m/m). Or, le solvant est présent en grande proportion par rapport aux condensables. Ceci entraîne que la quantité d'eau apportée par le solvant n'est pas négligeable par rapport à l'eau de torréfaction. Cette quantité d'eau présente indûment est donc mesurée puis soustraite à la valeur de l'échantillon ;
- les aldéhydes et cétones peuvent réagir avec des alcools par addition nucléophile et former des acétals et de l'eau. La réaction simplifiée est présentée dans l'**équation (3.13**). En particulier, l'acétone et le méthanol (solvant du titrateur Karl Fischer) étant présents en grande quantité, la réaction peut avoir lieu et retarder l'atteinte du point final de la réaction de titration. Introduire une faible masse d'échantillon (50 mg maximum) permet de limiter l'importance de cette réaction secondaire.



(3.13)

Quant à la quantification des autres espèces condensables, l'incertitude de mesure est liée à :

- la répétabilité des expériences de torréfaction ;
- l'ensemble des opérations analytiques, chacune introduisant une incertitude supplémentaire (conservation de l'échantillon dans le temps, masse d'échantillon prélevé et analysé, volumes d'étalon interne et d'échantillon, aire du pic, aire de l'étalon interne).

Quelle est la proportion des espèces condensables non quantifiée ? Comment l'expliquer ?

Une certaine proportion des condensables – en moyenne 23 % m/m – n'est pas quantifiée. Plusieurs facteurs peuvent expliquer ce résultat :

- certaines espèces identifiées en GC-MS ou GC-GC ne sont pas quantifiées. La somme des aires des pics de ces espèces représente environ 22 % de l'aire totale des pics de tous les chromatogrammes. L'étalonnage de ces espèces permettrait d'augmenter le taux de quantification des espèces condensables ;

- d'autres espèces ont leurs pics visibles sur les chromatogrammes mais n'ont pas pu être identifiées, soit car ils sont co-élués, soit car leurs spectres de masse ne sont pas répertoriés dans la NIST 2011. La somme des aires des pics de ces espèces représente environ 36 % de l'aire totale ;
- certaines espèces peuvent ne pas se vaporiser dans l'injecteur de la GC-MS (température de l'injecteur : 250 °C) et ne sont donc pas analysables par cette technique ;
- certaines espèces peuvent être thermolabiles et se dégrader avant d'entrer dans la colonne chromatographique. Par exemple, l'acide glycolique est analysable en chromatographie liquide mais pas en chromatographie gazeuse. Pour ce type de composés, il est probable que l'analyse par chromatographie liquide soit plus adaptée.

Peut-on améliorer la quantification des espèces condensables ?

Plusieurs pistes pourraient être explorées afin d'augmenter le taux de quantification des condensables :

- l'étalonnage en GC-MS des espèces identifiées présentant les plus grandes aires de pics permettra d'augmenter le taux de quantification ;
- une analyse des espèces condensables en chromatographie en phase gazeuse bidimensionnelle intégrale (GCxGC intégrale) pourrait être menée ;
- certaines espèces condensables sont thermolabiles ou pourraient ne pas se vaporiser dans l'injecteur de la GC-MS. Dans ce cas, la chromatographie en phase gazeuse n'est pas la technique d'analyse adaptée. L'analyse des condensables par chromatographie en phase liquide est plus adaptée. La HPLC-MS a permis d'identifier et quantifier trois acides. D'autres composés pourraient être identifiés par cette technique. Des anhydrosaccharides tels que le cellobiose, le cellobiosan, le cellotriosan, le maltosan ont été identifiés dans les huiles de pyrolyse par chromatographie liquide ou chromatographie sur couche mince (Tessini et al., 2011 ; Choi et al., 2014), et pourraient être également présents en torréfaction ;
- Une analyse GPC (en anglais *gel permeation chromatography* ; chromatographie par perméation de gel) des condensables pourrait être faite, et permettrait de déterminer la distribution des masses molaires des espèces. Ceci ne permettrait pas d'augmenter directement le taux de quantification, mais permettrait de mieux caractériser la fraction non identifiée et non quantifiée. Cette technique permet notamment de caractériser les espèces dérivées de la lignine, dont la masse molaire élevée empêche l'analyse en GC.

3.3.4.3. Rendements en espèces condensables

Les rendements des vingt espèces condensables majeures et des trois acides quantifiés en HPLC-MS sont détaillés dans le **Tableau 3.14**. On rappelle que le rendement d'une espèce

donnée est égal au rapport entre la masse de l'espèce condensable et la masse de biomasse initiale.

3.3.4.3.1. Influence de la température sur les rendements en espèces condensables

Ces essais montrent que, pour la grande majorité des espèces, les rendements augmentent avec la température. L'augmentation des rendements en espèces condensables quantifiées est particulièrement sensible entre 250 et 280 °C, et se réduit entre 280 et 300 °C. Par exemple, pour la paille de blé, le rendement en 1-hydroxy-2-propanone augmente d'un facteur 4,0 entre 250 et 280 °C, puis d'un facteur 1,4 entre 280 et 300 °C. En moyenne, les rendements en espèces condensables quantifiées augmentent d'un facteur 2,8 entre 250 et 280 °C, et d'un facteur 1,7 entre 280 et 300 °C. Ce résultat peut s'expliquer par la température de début de dégradation de la cellulose. En effet, d'après Chen, Kuo (2011) et Nocquet (2012), la cellulose est faiblement dégradée. À partir de 280-290 °C, la perte de masse de la cellulose augmente brutalement. Au-delà de 280 °C, les constituants de la biomasse continuent de se dégrader, mais on n'observe pas de différence nette sur la cinétique de perte de masse.

3.3.4.3.2. Influence du type de biomasse sur les rendements en espèces condensables et mécanismes associés

On a vu que, globalement, le type de biomasse a peu d'influence sur le rendement total en condensables. Néanmoins, pour certaines espèces, le type de biomasse a une influence notable.

Le rendement en acide acétique du pin est de 2 à 5 fois inférieur au rendement en acide acétique des trois autres biomasses. Ce résultat confirme les résultats de la littérature (Prins, 2005 ; Dupont et al., 2011 ; Commandré, Leboeuf, 2015). L'acide acétique est formé par désacétylation des groupements acétyles présents sur le xylane (Chaouch, 2011). Or, la teneur en xylane du pin est environ 3 fois inférieure à celles des autres biomasses. Donc la différence de composition en hémicelluloses du pin par rapport aux autres biomasses explique ce résultat.

On peut également remarquer des différences de rendements en formaldéhyde suivant la biomasse : à 300 °C, le pin en produit 5 $mg.g^{-1}$, contre 3, 1 et 1 mg^{-1} par le frêne, le miscanthus et la paille de blé respectivement. Le formaldéhyde étant formé par la dégradation des groupements CH_2OH présents sur les hémicelluloses, notamment mannane et glucane, la forte teneur en mannane du pin pourrait expliquer ce résultat (10,3 % m/m pour le pin brut contre 1,2 % m/m pour le frêne et moins de 1 % m/m pour le miscanthus et la paille de blé).

Tableau 3.14. Rendement (mg.g^{-1} biomasse) des vingt espèces condensables majeures et des trois acides quantifiés en HPLC-MS pour les essais de torréfaction sur Aligator.

	Pin			Frêne			Miscanthus			Paille de blé		
Rendement (mg.g^{-1} biomasse)	250°C	280°C	300°C	250°C	280°C	300°C	250°C	280°C	300°C	250°C	280°C	300°C
Eau	48,89	88,30	148,80	77,41	104,06	153,54	37,63	85,62	160,49	65,80	124,04	170,61
Acide acétique	4,46	14,23	19,37	27,05	40,80	48,18	19,05	32,08	40,01	18,64	31,85	39,14
1-hydroxy-2-propanone	1,12	6,27	12,18	1,94	5,90	12,09	1,97	7,47	15,17	3,12	12,62	18,23
Méthanol	2,07	4,88	4,49	6,64	9,72	12,11	2,26	4,95	8,90	2,59	5,83	10,56
Glycolaldéhyde	1,46	9,25	14,47	1,80	4,60	9,18	1,40	3,77	8,54	NQ	2,04	3,02
Acide formique	1,79	5,06	6,20	3,74	5,58	6,72	2,10	3,95	5,53	NQ	2,12	2,89
2-furanmethanol	1,06	3,18	5,93	2,05	3,42	5,74	1,67	4,33	7,35	1,34	4,36	6,24
Formaldéhyde	2,28	6,14	4,85	2,87	3,55	2,91	0,95	1,14	1,41	NQ	NQ	0,95
2-methoxy-4-vinylphenol	0,41	1,59	2,63	0,78	1,81	2,11	1,87	3,48	3,92	1,58	3,04	3,50
1-hydroxy-2-butanone	NQ	0,66	0,97	1,17	2,60	3,13	1,27	3,57	4,44	0,86	2,39	3,15
Furfural	0,74	1,57	2,36	1,72	2,48	2,90	0,98	2,18	2,66	0,80	1,69	1,98
LAC *	1,20	5,33	9,20	0,33	0,65	1,10	0,16	0,35	0,64	NQ	NQ	NQ
1-acetyloxy-2-propanone	0,11	0,48	0,69	0,41	0,95	1,25	0,52	1,61	2,11	0,65	1,81	2,29
Acide propanoïque	NQ	0,27	0,47	0,41	0,91	1,42	0,54	1,34	2,11	0,62	2,22	3,03
DGP **	0,36	0,37	1,57	0,36	1,08	2,18	0,19	0,67	2,40	0,19	1,64	3,13
Levoglucosan	NQ	1,63	5,12	0,17	0,59	1,66	NQ	0,24	1,02	0,12	0,47	0,84
3-methyl-1,2-cyclopentanedione	0,19	0,58	1,27	0,29	0,64	1,55	0,24	0,64	1,37	0,21	0,91	1,64
Isoeugenol	0,34	1,22	1,84	0,58	0,92	1,11	0,19	0,37	0,52	0,07	0,18	0,24
2,6-dimethoxyphenol	0,01	0,04	0,05	0,36	1,05	1,77	0,29	0,65	1,05	0,22	0,71	0,96
2-methoxy-phénol	0,05	0,29	0,70	0,12	0,40	0,80	0,22	0,63	1,04	0,18	0,67	1,00
Acide 2,5-dihydroxyvalérique	NA	7,0	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
Acide glycolique	NA	0,85	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
Acide lactique	NA	0,77	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
Autres espèces quantifiées	0,65	1,76	3,50	0,55	1,14	2,76	0,50	1,25	2,55	0,32	1,33	2,29

NQ : non quantifiable ; NA : non analysé

* LAC : 3.6 dioxabicvclof3.2.1loctan-2-one.1-hvdroxv-.(1R)

On constate des différences de rendements en levoglucosan et glycolaldéhyde, en fonction du taux de cendres des biomasses : plus le taux de cendres est élevé, plus les rendements sont faibles. Plusieurs auteurs ont montré que la présence de minéraux, en particulier NaCl et KCl, entraîne une baisse des rendements en huile de pyrolyse, notamment en levoglucosan (Patwardhan et al., 2010 ; Collard, 2012) et glycoldaldéhyde (Richards, 1987). Il est donc possible que le taux de cendres influence les rendements en levoglucosan et glycolaldéhyde en torréfaction. Cependant, d'autres facteurs peuvent influencer ces rendements. Cette hypothèse reste donc à étudier. Une expérience de déminéralisation puis torréfaction de paille de blé pourrait par exemple être réalisée.

Les rendements en LAC suivent les mêmes tendances que le levoglucosan et le glycolaldéhyde. Il est possible que les minéraux influencent ces rendements de la même façon. Cette hypothèse reste à étudier. Les rendements en levoglucosan, glycolaldéhyde et LAC sont tracés en fonction de la teneur en K sur la **Figure 3.16**.

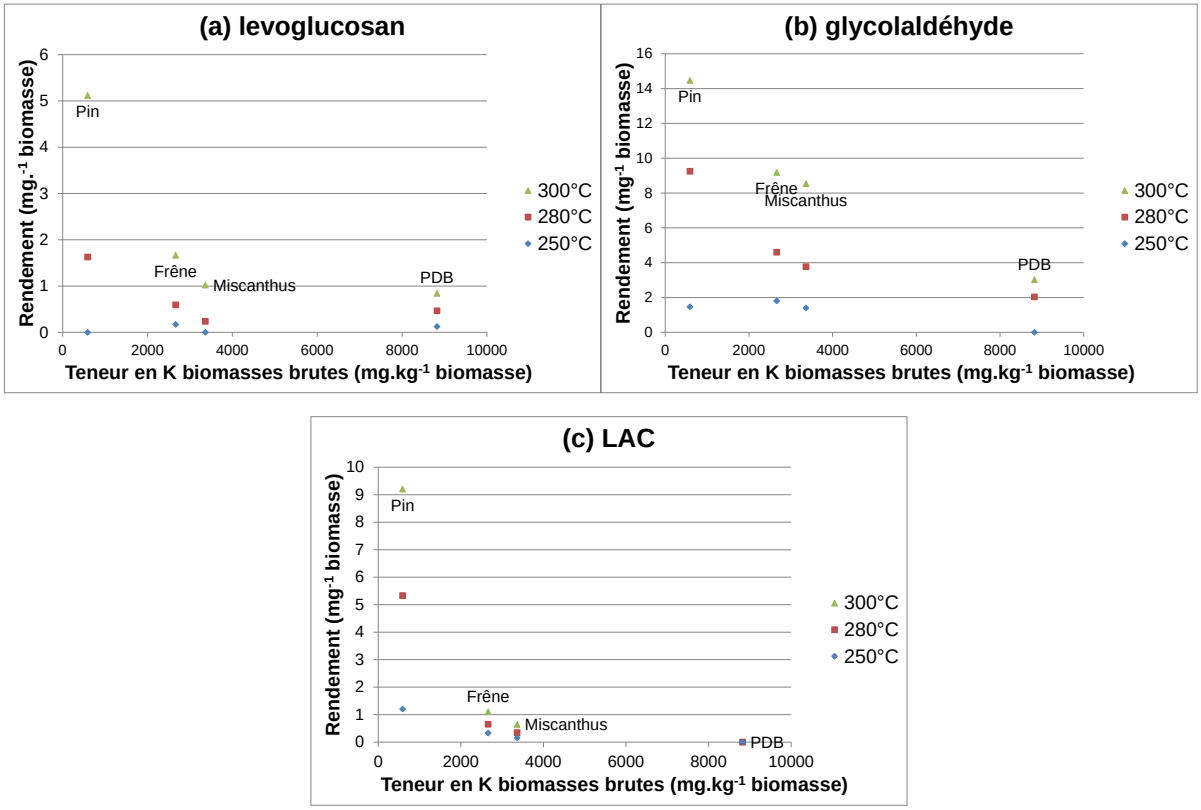


Figure 3.16. Rendements (mg.g^{-1} biomasse) en (a) levoglucosan, (b) glycolaldéhyde, (c) LAC en fonction de la teneur en potassium des biomasses brutes (mg.kg^{-1} biomasse).

Enfin, le pin a un rendement en 2,6-diméthoxyphénol très faible, et inférieur à ceux des autres biomasses. Le 2,6-diméthoxyphénol est produit à partir de la dégradation des unités de lignine de type S, un des monomères de la lignine. Or, la lignine des bois résineux tels que le pin est essentiellement constituée d'unités de type G, tandis que les bois feuillus, le miscanthus et la paille de blé ont moins d'unités de type G et plus d'unités de type S que le pin (Kanitskaya et al., 1998 ; El Hage, 2010). Ils sont donc plus susceptibles de produire du

2,6-diméthoxyphénol. Cette différence de composition de la lignine entre les biomasses peut expliquer cette variation de rendement en 2,6-diméthoxyphénol.

3.3.4.4. Identification des autres espèces condensables

En plus des molécules étalonnées, 91 espèces condensables ont été identifiées par GC-MS. Parmi ces espèces :

- 33 sont piégées sur fibre SPME, dont 10 uniquement par cette technique ;
- 12 sont piégées sur cartouche Tenax TA, dont 1 uniquement par cette technique ;
- 9 sont piégées sur cartouche Carbotrap B, dont aucune uniquement par cette technique ;
- aucune n'est piégée sur cartouche Carbotrap X ;
- 2 sont identifiées par analyse en GC-GC.

Les molécules identifiées, avec leurs formules brutes, numéros CAS, temps et indice de rétention (colonne DB1701), techniques de récupération et d'analyse sont listées en **Annexe F**.

Il faut noter que l'identification de ces espèces est réalisée par comparaison du spectre de masse de l'espèce inconnue aux spectres de masse répertoriés dans la NIST 2011. L'identification peut également être confortée par les résultats d'autres auteurs. Toutefois, l'identification formelle de chacune de ces espèces ne peut être faite qu'après injection en GC-MS de l'espèce étalon, puis comparaison du temps de rétention et du spectre de masse de cette espèce étalon à ceux de l'espèce à identifier.

Un grand nombre d'espèces piégées par condensation sont identifiées. La somme des aires des pics de ces espèces représente environ 22 % de l'aire totale des pics de tous les chromatogrammes.

Les espèces condensables détaillées dans le **Tableau 3.15** sont identifiées en GC-MS et présentent les plus grandes aires de pics. La somme de ces aires est égale à 33 % de l'aire totale des espèces identifiées et non quantifiées. Leur étalonnage permettrait donc d'augmenter le taux de quantification des espèces condensables.

Tableau 3.15. Molécules identifiées et non quantifiées, majoritaires par leurs aires de pics.

Nom du composé	Autre nom	Références et commentaires
1,2-cyclopentanedione		Feng, Meier (2015)
2-Cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-3-methyl-	Cyclotène	Identifié dans de nombreux aliments : vin, viandes, saumon, caramel, café… (NIST 2011)
Succindialdehyde	Butanedial	-
2-Propenal, 3-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-	Coniferaldehyde	Probablement produit à partir de la lignine de type G
γ-butyrolactone		Feng, Meier (2015), Branca et al. (2010), Viani et al. (1965) : arômes de café
2-Pentanone, 4-hydroxy-4-methyl-		Feng, Meier (2015), Brat et al. (2000) : fruits de la passion
Benzaldehyde, 3-hydroxy-4-methoxy-	Isovanilline	Probablement produit à partir de la lignine de type G
2(5H)furanone	γ-crotonolactone	Branca et al. (2010), Choi et al. (2014), Feng, Meier (2015)
2-Hydroxy- γ -butyrolactone		Feng et Meier (2015)
2-Cyclopenten-1-one, 3-ethyl-2-hydroxy-		Nishimura, Mihara (1990) : arômes de café torréfié
Maltol	Acide larixique	Viani et al. (1965), Feng, Meier (2015)
2-butanone,1-acetyloxy-		Bondarovic et al. (1967) : arômes de café
Acide butanoïque		Feng, Meier (2015)

La technique d'adsorption sur fibre SPME permet-elle d'identifier de nouvelles espèces ?

L'adsorption en espace de tête sur fibre SPME après torréfaction de pin permet de piéger un grand nombre de molécules. La majorité de ces molécules sont des terpènes et terpénoïdes. On retrouve en particulier :

- des monoterpènes, de formule brute $C_{10}H_{16}$, tels que β-pinène, limonène, terpinolène ;
- des sesquiterpènes, de formule brute $C_{15}H_{24}$, tels que α-cubébène, longipinène, cyclosativène ;
- des monoterpénoïdes, de formule brute $C_{10}H_{14\text{-}18}O$, tels que α-campholénal, terpinéol, bornéol.

Les terpènes et terpénoïdes piégés comportent au maximum trois unités isopréniques, c'est-à-dire au maximum C_{15}. Ils sont donc assez petits, puisqu'il est possible de trouver à l'état naturel des terpènes à huit unités isopréniques ou plus (C_{40} ou plus).

D'autre part, certaines espèces identifiées pourraient être issues de dégradation thermique des terpènes. L'o-cymène pourrait être issu du camphène, du Δ-3-carène, le p-cymène du limonène et de l'α-terpinène, le p-cyménène du Δ-3-carène, la verbénone du camphène Le

traitement thermique conduirait à différentes réactions d'oxydation. Le p-cymène serait produit par déshydrogénation de l'α-terpinène (**Figure 3.17**), la verbénone par oxydation allylique et réarrangement du cycle carboné du camphène (McGraw et al., 1999).

On peut conclure que les terpènes et terpénoïdes initialement présents dans le pin, peuvent, au moins partiellement, être relâchés par torréfaction.

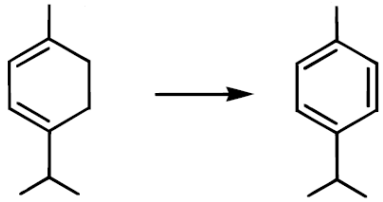


Figure 3.17. Formation de p-cymène par déshydrogénation de l'α-terpinène (McGraw et al., 1999).

La technique d'adsorption sur cartouches SPA permet-elle d'identifier de nouvelles espèces ? Les espèces piégées sont-elles différentes en fonction du type de cartouche ?

L'adsorption sur cartouches SPA placées en aval des condenseurs permet de piéger un faible nombre de molécules. Ces molécules piégées sont majoritairement des terpènes (pinène, camphène, phellandrène, terpinène, longifolène), et, dans une moindre mesure, des furanes (2-méthylfurane, 2,5-diméthylfurane). La cartouche Tenax TA, placée en première position, est la cartouche piégeant le plus de molécules. Les cartouches Carbotrap B et X, placées en aval, ne piègent pas de nouvelle molécule. Ces cartouches ne présentent donc pas d'intérêt particulier pour piéger des espèces plus légères. Des essais complémentaires pourraient néanmoins être réalisés pour améliorer la méthode d'adsorption, notamment concernant le volume de percée, le débit de prélèvement des gaz, la teneur en eau des gaz.

Peut-on quantifier les espèces piégées par adsorption ?

L'analyse des espèces piégées par adsorption est une analyse qualitative. Les quantités adsorbées ne sont pas connues mais sont supposées faibles, étant donné que le bilan massique global boucle en moyenne à 98,6 % m/m.

Par la suite, une analyse quantitative pourrait être menée en dopant des cartouches adsorbantes avec des composés cibles.

L'analyse par chromatographie gazeuse bidimensionnelle complète-t-elle les résultats des autres techniques de piégeage et d'analyse ?

L'analyse des espèces condensables de pin torréfié à 280 °C par GC-GC permet de confirmer l'identification d'un grand nombre de molécules (vanilline, maltol, succindialdéhyde, coniferaldéhyde, etc.). En revanche, cette analyse ne permet d'identifier que deux pics

supplémentaires (2-furanone, 2,5-dihydro-3,5-dimethyl- et 1,6-heptadien-4-ol ou butanoic acid, 2-propenyl ester).

Le choix d'autres coupes pourrait permettre de séparer d'autres espèces co-éluées. L'utilisation de la technique GCxGC intégrale pourrait aussi être envisagée. A contrario, il est aussi possible que très peu d'espèces soient co-éluées.

3.4. Conclusion et perspectives

Des expériences de torréfaction de pin, frêne, miscanthus et paille de blé à 250, 280 et 300 °C pendant 45 min ont été menées. Ces expériences ont eu pour objectifs de :

- réaliser l'analyse qualitative et quantitative la plus complète possible des espèces condensables ;
- évaluer l'influence de la température et l'influence du type de biomasse sur les rendements et propriétés des produits de torréfaction, en particulier des condensables.

Les principaux résultats obtenus sont les suivants :

- les bilans massiques globaux bouclent en moyenne à 98,6 % m/m ;
- CO_2 et CO représentent, en moyenne, respectivement 74 et 26 % des incondensables, les autres gaz étant en traces. D'autre part, la proportion en CO dans les gaz incondensables augmente avec la température de torréfaction ;
- le taux de quantification moyen des espèces condensables est de 77 % m/m, l'eau représentant en moyenne 47 % des condensables ;
- les rendements en espèces condensables augmentent avec la température, en moyenne d'un facteur 2,9 entre 250 et 300 °C ;
- les principales espèces condensables quantifiées sont l'acide acétique, le 1-hydroxy-2-propanone, le méthanol, le glycolaldéhyde, ainsi que d'autres acides, aldéhydes, cétones, furanes, phénols, guaïacols et anhydrosaccharides ;
- le type de biomasse influence le rendement de certaines espèces condensables, notamment l'acide acétique, le levoglucosan, le glycolaldéhyde, le LAC, le 2,6-diméthoxyphénol. Le rôle du type d'hémicelluloses, du type de lignine et des minéraux est suspecté ;
- 91 espèces condensables supplémentaires ont été identifiées, par GC-MS, HPLC-MS et GC-GC. Ces espèces ont été piégées majoritairement par condensation, et dans une moindre mesure par adsorption sur fibre SPME et cartouches SPA. De nombreux terpènes et terpénoïdes ont été identifiés dans les condensables de pin.

Une fraction non négligeable, en moyenne 23 % m/m, des espèces condensables reste non quantifiée. Plusieurs pistes pourraient être explorées afin d'augmenter le taux de quantification des condensables :

- l'étalonnage en GC-MS des espèces identifiées présentant les plus grandes aires de pics permettra d'augmenter le taux de quantification ;
- une analyse en GCxGC intégrale pourrait être menée afin de lever d'éventuelles co-élutions ;
- certaines espèces condensables sont thermolabiles ou pourraient ne pas se vaporiser dans l'injecteur de la GC-MS. Dans ce cas, la chromatographie en phase gazeuse n'est pas la technique d'analyse adaptée. L'analyse des condensables par chromatographie en phase liquide, HPLC-MS, est plus adaptée. La HPLC-MS a permis d'identifier et quantifier trois acides. D'autres composés, notamment des anhydrosaccharides, pourraient être identifiés par cette technique ;
- Une analyse GPC des condensables pourrait être faite, et permettrait de mieux caractériser la fraction non quantifiée.

Les expériences menées à l'échelle laboratoire présentent certaines limites : les quantités d'espèces condensables sont faibles, ce qui rend nécessaire l'utilisation d'acétone pour les collecter. Un changement d'échelle est donc indispensable, afin de produire une quantité d'espèces condensables suffisante pour des expériences de séparation et purification menées au LGC.

CHAPITRE 4

Conception, amélioration et caractérisation d'un réacteur de torréfaction en continu à l'échelle pilote

"Crawl, walk, and then run."
-Clay Davis

Chapitre 4 Conception, amélioration et caractérisation d'un réacteur de torréfaction en continu à l'échelle pilote

4.1. Introduction et objectifs

Le chapitre précédent était consacré à la torréfaction à l'échelle laboratoire. L'étude expérimentale menée a permis une analyse détaillée des espèces condensables. Néanmoins, les quantités produites ne sont pas suffisantes pour des expériences de séparation et purification en vue d'une valorisation chimique. Pour cela, un changement d'échelle est nécessaire : c'est l'objet de ce chapitre.

L'étude de la torréfaction et de la récupération des espèces condensables à l'échelle pilote s'inscrit dans la tâche 5 du projet INVERTO.

Les objectifs de ce chapitre sont les suivants :

- concevoir, améliorer et caractériser un réacteur de torréfaction à l'échelle pilote. Celui-ci devra répondre à un cahier des charges détaillé ci-après ;
- concevoir et assembler un système de récupération fractionnée des condensables. Celui-ci est dimensionné en partenariat avec le Laboratoire de génie chimique (LGC), qui étudie la séparation et la purification des espèces chimiques en mélange.

4.2. Cahier des charges

Le réacteur de torréfaction Vibrato doit répondre au cahier des charges suivant.

4.2.1. Spécifications relatives à la torréfaction du solide

Les spécifications relatives à la torréfaction du solide sont les suivantes :

- le réacteur doit permettre de torréfier en continu des biomasses de différentes natures ;

- la température du réacteur devra être mesurée, régulée, et la plus constante possible le long du réacteur. Le réacteur devra fonctionner entre 200 et 350 °C pour la torréfaction, et également à 500 °C pour le nettoyage par calcination ;
- l'étanchéité du réacteur sera assurée afin que la concentration en oxygène soit la plus faible possible (idéalement inférieure à 1 % v/v) ;
- le débit massique de biomasse devra être mesuré, régulé et le plus constant possible. Le débit massique de biomasse pourra être réglé entre 1 et 10 $kg.h^{-1}$. Des granulés et des plaquettes de biomasse de différentes natures pourront être utilisés. Le réacteur pourra fonctionner 1 h sans être réalimenté en biomasse ;
- le temps de séjour de la biomasse au sein du réacteur pourra être réglé entre quelques minutes et 1 h. L'écoulement de la biomasse sera tel que la distribution de temps de séjour sera la plus resserrée possible autour du temps de séjour moyen ;
- le brassage devra être suffisant pour assurer un traitement homogène de la biomasse ;
- une entrée de gaz pourra être connecté afin d'alimenter le réacteur en N_2 ou en air.

4.2.2. Spécifications relatives aux espèces condensables et incondensables

Les spécifications relatives à la récupération et l'analyse des espèces condensables et incondensables sont les suivantes :

- les gaz incondensables pourront être analysés ;
- les espèces condensables seront maintenues à une température proche de la température de torréfaction jusqu'à ce qu'elles atteignent le système de récupération ;
- les espèces condensables devront être récupérées, si possible par condensation fractionnée ou toute autre technique de piégeage ;
- les gaz, condensables ou incondensables et n'ayant pas été préalablement piégés, devront être envoyés dans une chambre de post-combustion avant d'être relâchés à l'atmosphère ;
- les rendements en solide, gaz condensables et incondensables pourront être mesurés afin d'établir un bilan massique complet.

4.3. Description du réacteur

Vibrato est un réacteur à lit vibrant continu. Il est représenté sur la **Figure 4.1** et schématisé sur la **Figure 4.2** dans sa version finale.

L'alimentation en biomasse est assurée par un doseur pondéral (numéroté (1) sur la **Figure 4.1** et la **Figure 4.2**). Ce dernier permet de contrôler le débit massique de biomasse en entrée du tube réacteur (voir **section 4.1.2**).

La biomasse passe ensuite à travers un sas rotatif alvéolaire (2), dont le but est d'assurer l'étanchéité du réacteur tout en permettant l'alimentation en solide.

La biomasse est ensuite transportée par une vis d'alimentation (3) jusque dans le tube réacteur, de forme cylindrique et en acier inox ((4), $L = 3\ m, \emptyset_{int} = 11{,}5\ cm, e = 10\ mm$). Le tube réacteur est placé dans un caisson isolant.

Une entrée de gaz (5), placée au niveau de la vis d'alimentation, permet d'alimenter le réacteur en N_2, pour maintenir inerte l'atmosphère du réacteur. Le débit de gaz est contrôlé par un débitmètre massique (Brooks).

L'écoulement de la biomasse au sein du tube réacteur est ensuite assuré par deux motovibrateurs ((6), Italvibras MVSI 15/700 S90), placés de part et d'autre du réacteur. La vitesse d'écoulement et donc le temps de séjour de la biomasse sont directement liés à la vibration des motovibrateurs. Un cycle de marche/arrêt de fréquences de vibration et de durées variables peut être programmé et permet de fixer le temps de séjour de la biomasse (voir **section 4.1.5**).

Le débit de biomasse, le débit de gaz et les motovibrateurs sont contrôlés à l'aide d'une interface utilisateur (7).

Cinq zones de chauffe (8) transmettent ensuite la chaleur au réacteur et à la biomasse. Chaque zone est constituée de deux résistances électriques et d'un thermocouple permettant de réguler les résistances associées. La zone de chauffe 5 sert à maintenir à température les gaz de torréfaction jusqu'à leur évacuation. Les cinq zones de chauffe ont été dimensionnées pour permettre la chauffe du réacteur en 1 h environ. Pour chaque zone, le nombre de résistances, la puissance de chauffe et la position des thermocouples correspondants sont rassemblés dans le **Tableau 4.1**.

Enfin, la biomasse torréfiée sort du tube réacteur et tombe dans un seau (9). Celui-ci est étanche et refroidi dans un bac rempli d'eau (10). Une vanne pneumatique permet d'isoler le seau de manière étanche, et de le retirer, pour le peser, le vider ou le remplacer

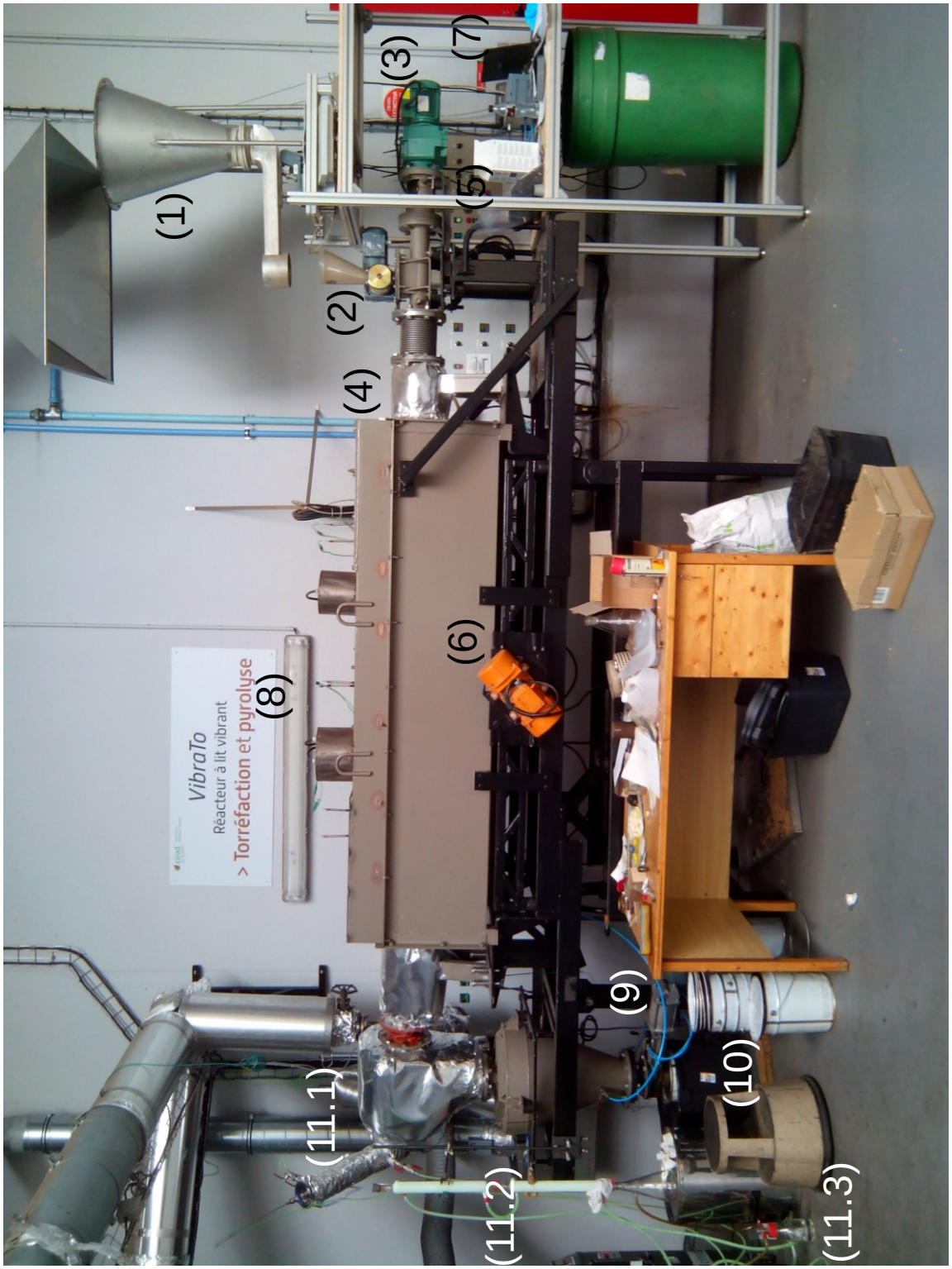


Figure 4.1. Photographie du réacteur Vibrato.

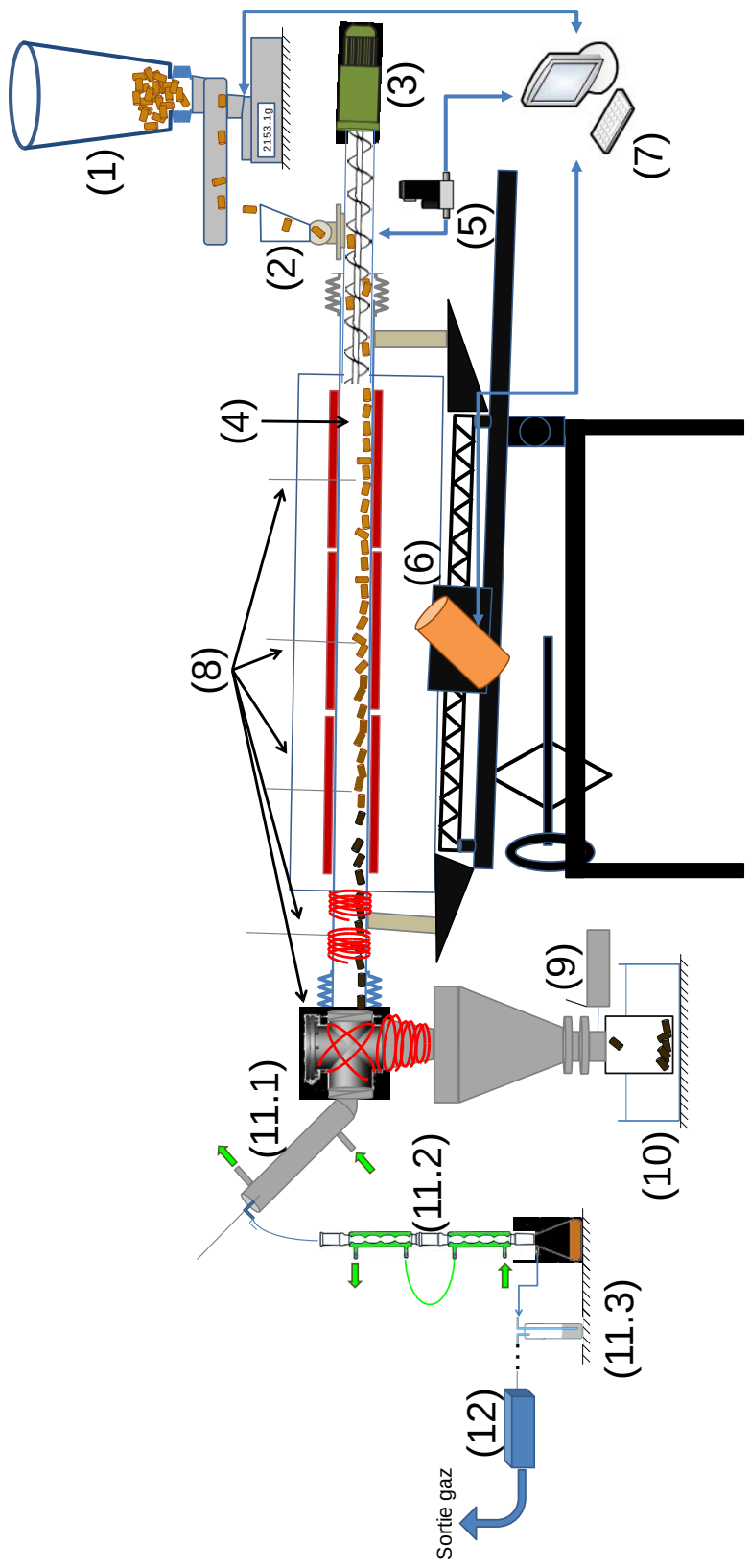


Figure 4.2. Schéma du réacteur Vibrato.

(1) Doseur pondéral
(2) Sas rotatif alvéolaire
(3) Vis d'alimentation
(4) Tube réacteur
(5) Entrée de gaz
(6) Motovibrateurs
(7) Interface utilisateur
(8) Résistances et thermocouples
(9) Vanne pneumatique d'isolement
(10) Biomasse torréfiée refroidie dans un bac rempli d'eau
(11.1, 11.2 et 11.3) Étages 1, 2 et 3 du système de condensation
(12) Système d'analyse des gaz incondensables

Quant aux gaz condensables et incondensables, ils sont aspirés à l'aide d'une pompe dans le système de condensation, composé de trois étages ((11), voir **section 4.2**). La température des gaz en sortie de l'étage 1 est mesurée par un thermocouple, afin de s'assurer que les gaz atteignent bien la température du liquide réfrigérant.

Enfin, les gaz incondensables passent par quatre flacons bulleurs, une pompe, un débitmètre et un compteur de gaz, avant d'être analysés par une micro-GC ((12), voir **chapitre 5**).

Tableau 4.1. Caractéristiques des cinq zones de chauffe sur Vibrato.

Zone de chauffe	Nombre de résistances	Puissance totale (kW)	Position des thermocouples
1	2	3	Centre
2	2	3	Centre
3	2	3	Centre
4	2	2×1 kW	Paroi
5	2	1,75 kW	Centre

La **Figure 4.3** et la **Figure 4.4** montrent respectivement les trois premières zones de chauffe (caisson isolant ouvert) et la quatrième zone (non isolée).

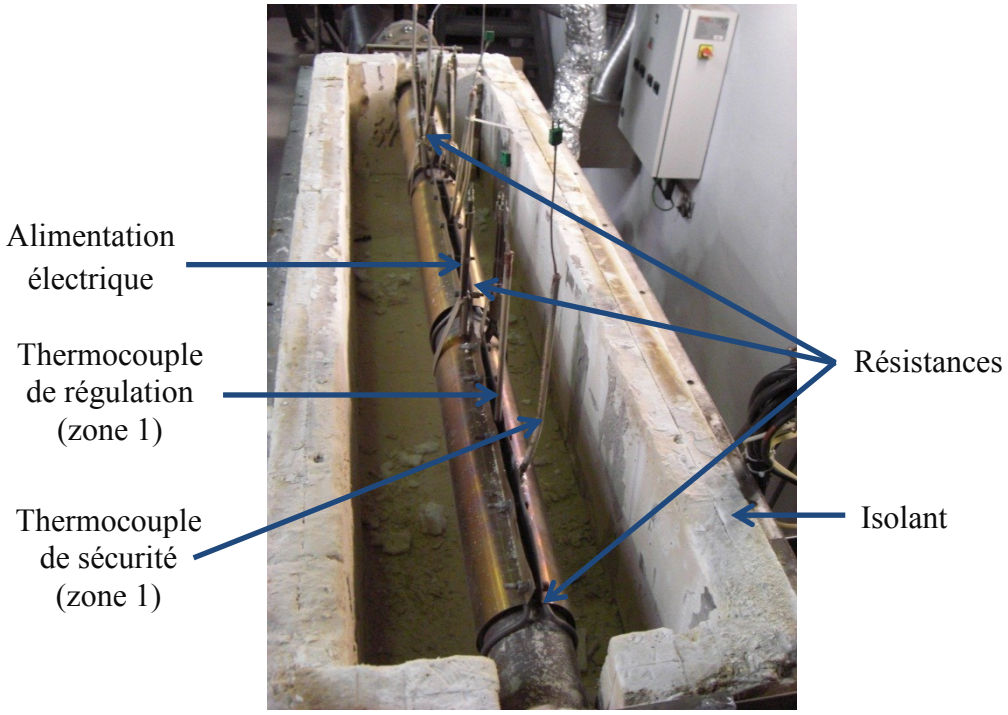


Figure 4.3. Tube réacteur au sein du caisson isolant ouvert.

Chacune des trois premières zones comprend deux demi-coquilles contenant deux résistances électriques. Les demi-coquilles sont solidaires du tube réacteur et suivent ses mouvements de vibration.

Pour chacune des zones 1, 2 et 3, un thermocouple, positionné au centre du tube, permet d'assurer la régulation de la zone de chauffe. Un autre thermocouple, soudé en paroi du tube réacteur, sert de sécurité : si la température qu'il mesure dépasse 600 °C, la résistance associée est coupée.

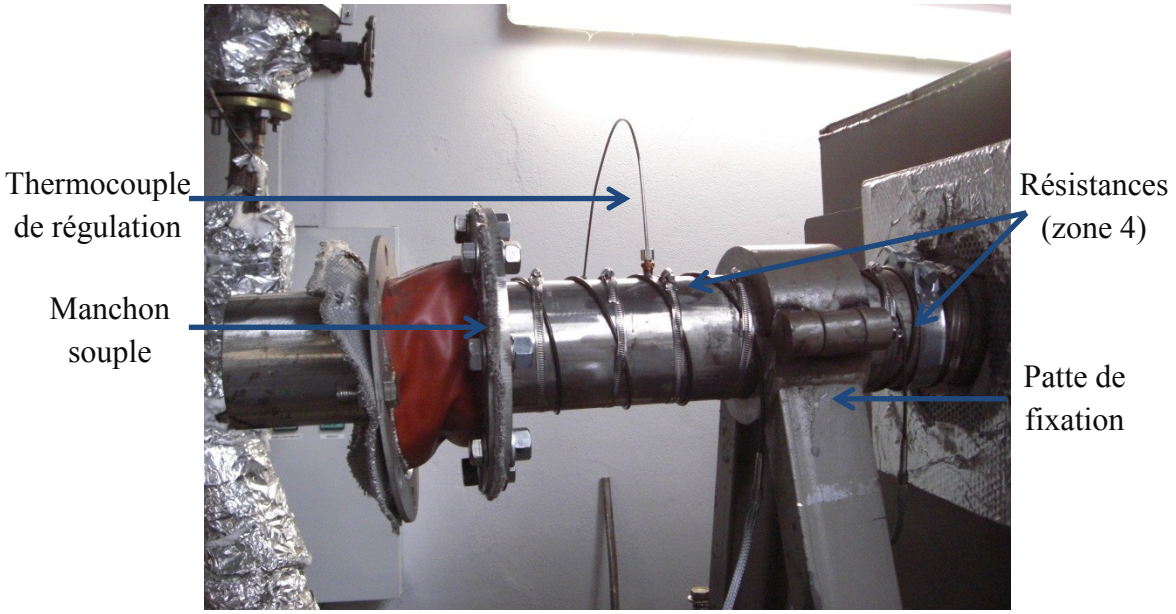


Figure 4.4. Tube réacteur à la sortie du caisson isolant (zone 4).

Les pattes de fixation sont un élément essentiel du système. Positionnées à chaque extrémité du tube, elles transmettent au tube la vibration produite par les motovibrateurs.

La zone 4 est équipée de deux résistances, situées de part et d'autre de la patte de fixation. Ces deux résistances sont régulées à l'aide d'un thermocouple, soudé en paroi.

Le manchon souple, en silicone, fait la liaison entre la partie mobile – le réacteur – et la partie non mobile – la sortie du réacteur – tout en assurant l'étanchéité du système.

Un des deux motovibrateurs est représenté sur la **Figure 4.5**, sans couvercle.

Le décalage des masselottes est réglable, de 0 à 100 %. À 0 %, les masselottes forment un disque plein ; à 100 %, les masselottes se superposent, la force centrifuge engendrée est alors maximale.



Figure 4.5. Motovibrateur ouvert d'un côté, décalage des masselottes de 30 %.

4.1. Caractérisation du réacteur de torréfaction

La phase de caractérisation du fonctionnement du réacteur Vibrato a pour objectif de maîtriser les paramètres opératoires de torréfaction. Cette étude expérimentale nous a amené à apporter de nombreuses modifications au réacteur tout au long des travaux (présenté dans sa version finale dans la **section 4.3**). Les paramètres opératoires testés sont les suivants :

- le débit massique de biomasse ;
- la composition de l'atmosphère ;
- la vitesse et le temps de séjour des gaz ;
- le temps de séjour de la biomasse ;
- la durée de mise en régime thermique du réacteur ;
- le profil de température du tube réacteur ;
- le débit de N_2 ;
- le remplissage en biomasse du réacteur.

De façon liminaire, on précise également que les températures – 250, 300 et 350 °C –et conditions qui sont étudiées dans cette section le sont en vue d'être appliquées par la suite dans le **chapitre 5**.

4.1.1. Préparation des biomasses

Les plaquettes de pin et de frêne ont été broyés (broyeur Retsch, SM100) avec une grille d'ouverture 20 mm. En effet, sur le réacteur Vibrato, les alvéoles du sas rotatif sont trop petites pour accepter des plaquettes. C'est pourquoi ces dernières ont été broyées. Les propriétés des plaquettes broyées sont présentées plus en détail dans le **chapitre 5**.

Quant aux granulés de miscanthus et paille de blé, ils peuvent directement être introduits dans le réacteur.

Ensuite, tous les échantillons sont séchés à 60 °C pendant 48 h[21].

4.1.2. Doseur pondéral et débit massique de biomasse

Le doseur pondéral a été développé puis installé sur Vibrato en décembre 2013. L'ancien système d'alimentation était constitué d'une trémie de stockage placée au-dessus de la vis d'alimentation. C'était la vitesse de la vis d'alimentation qui fixait le débit de biomasse. Il s'agissait donc d'un dosage volumétrique de la biomasse.

Les biomasses étudiées dans le cadre du projet INVERTO ayant des masses volumiques différentes, il a paru plus pertinent de contrôler le débit massique de biomasse.

4.1.2.1. Fonctionnement du doseur pondéral

Le doseur pondéral est représenté sur la **Figure 4.6**.

Il est composé d'une trémie stockant la biomasse et d'un couloir vibrant, le tout reposant sur une balance (Precisa, IBK 34000D, d = e = 0,1 g, portée de 30 kg). La vibration du couloir entraîne l'écoulement de la biomasse. La variation de masse mesurée par la balance permet de réguler la vibration du couloir, et donc le débit de biomasse. Cette régulation est assurée par un régulateur PID. Le doseur pondéral est contrôlé par un logiciel, programmé par Éric MARTIN. Ce logiciel permet de régler le débit, mais également d'enregistrer, à une fréquence choisie, la masse pesée par la balance.

La masse à vide de la trémie et du couloir vibrant est d'environ 20 kg. Étant donné la portée de la balance, la masse maximale de biomasse stockable est de 10 kg.

Pour permettre à la balance du doseur pondéral de réaliser quotidiennement son auto-étalonnage, la trémie a été placée sur vérins pneumatiques. La trémie pourra alors être surélevée lors des périodes d'arrêt du réacteur, et posée sur la balance lors des essais.

Des essais préliminaires ont montré que le doseur pondéral ne peut pas être physiquement couplé au réacteur. En effet, des variations de pression engendrées par l'aspiration discontinue de la chambre de post-combustion, ainsi que les vibrations du réacteur perturbent la balance du doseur pondéral. Ces perturbations empêchent d'obtenir un débit massique de biomasse constant. Le sas rotatif alvéolaire a donc été installé, afin de pouvoir découpler le doseur pondéral du réacteur.

[21] La durée du séchage est plus grande que pour les échantillons utilisés sur Aligator (24 h). En effet, les quantités à sécher sont beaucoup plus grandes, l'étuve est donc moins efficace pour atteindre des taux d'humidité proches.

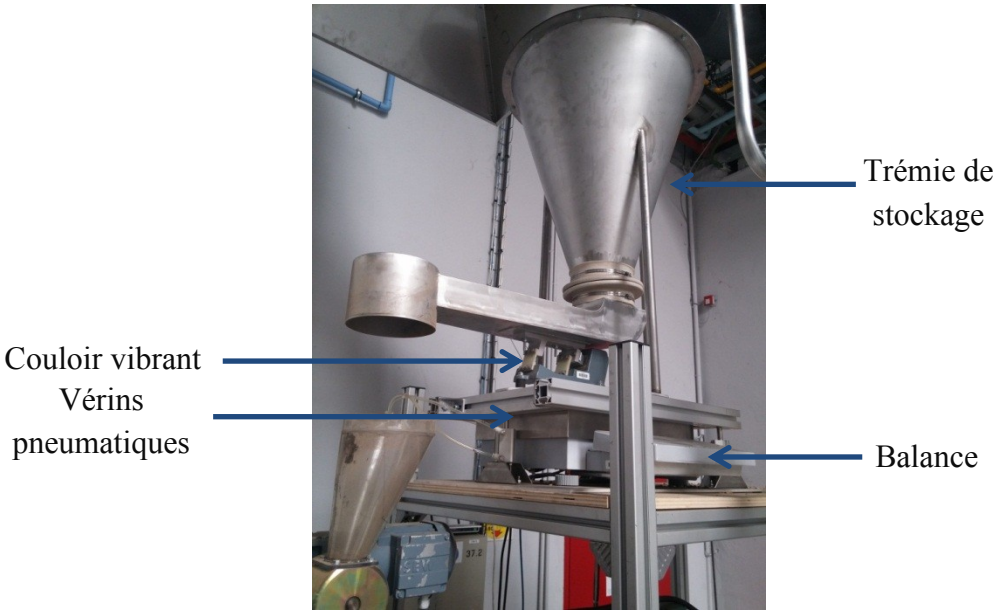


Figure 4.6. Doseur pondéral sur vérins pneumatiques et découplé du réacteur.

4.1.2.2. *Mesure de débit massique de biomasse*

Six débits de biomasse ont été testés : 1, 3, 5, 8, 10 et 15 $kg.h^{-1}$. La masse mesurée par la balance est enregistrée toutes les 5 s, ce qui permet de calculer le débit instantané. Ces essais ont été réalisés avec des granulés de paille de blé. La **Figure 4.7** représente les valeurs instantanées de chacun de ces débits, calculées toutes les 30 s pendant 16 min.

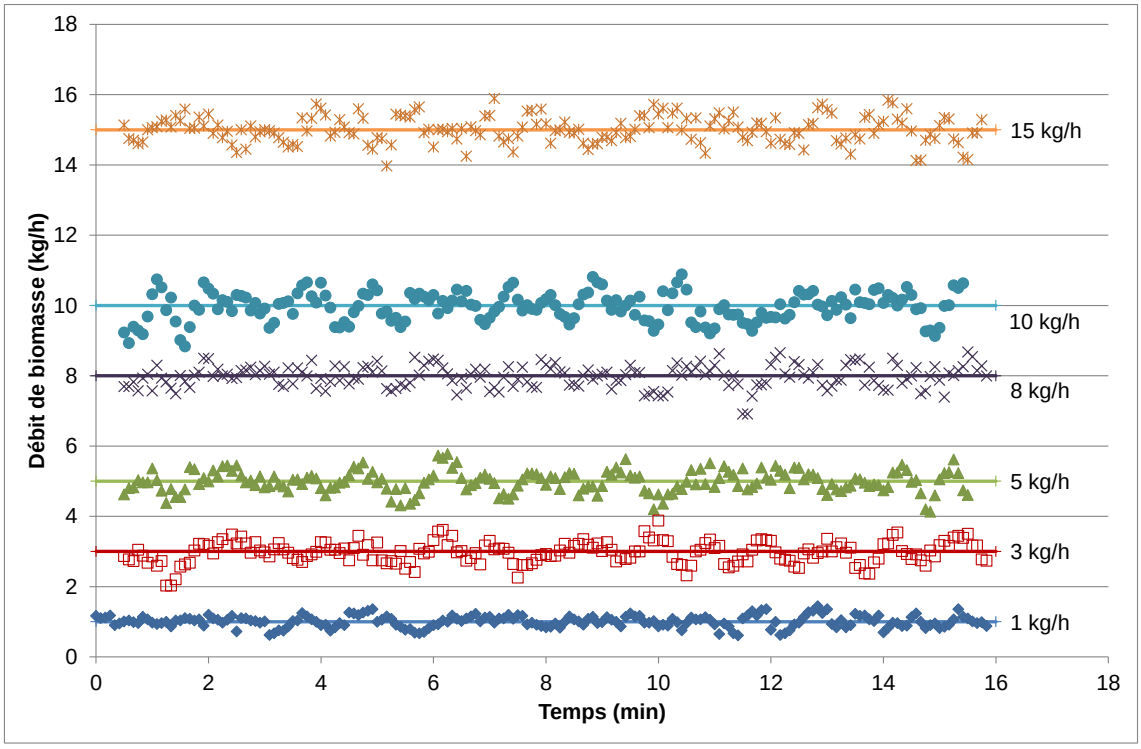


Figure 4.7. Débits de biomasse instantanés pour des consignes de 1, 3, 5, 8, 10 et 15 $kg.h^{-1}$.

Le **Tableau 4.2** récapitule les débits moyens mesurés et les écart-types des débits instantanés, calculés toutes les 30 s.

Tableau 4.2. Consignes de débits de biomasse, débits moyens mesurés et écart-types.

Consigne ($kg.h^{-1}$)	Débit moyen ($kg.h^{-1}$)	Écart moyen à la consigne ($kg.h^{-1}$)	Écart-type ($kg.h^{-1}$)	Écart-type relatif (%)
1	1,00	0,00	0,16	16
3	2,97	0,03	0,31	10
5	4,97	0,03	0,31	6
8	7,98	0,02	0,32	4
10	9,70	0,30	0,42	4
15	14,94	0,06	0,38	3

Le débit de biomasse moyen est très proche du débit de consigne. De plus, l'écart-type relatif, de 16 % pour une consigne de 1 $kg.h^{-1}$, diminue jusqu'à 3 % en augmentant le débit. Enfin, l'apparition de voûte dans la trémie n'a jamais été constatée.

En conclusion, le doseur pondéral permet d'imposer et contrôler un débit de biomasse très proche de la consigne. Ce résultat est donc très satisfaisant.

4.1.3. Atmosphère gazeuse du réacteur

Pour s'assurer de l'inertage et de l'étanchéité du réacteur, la composition de l'atmosphère du réacteur doit être contrôlée, en particulier la concentration volumique en O_2. La concentration en O_2 est mesurée :

- lors d'essais spécifiques, par un analyseur de gaz (Testo 350) et précédant les essais de caractérisation du fonctionnement du réacteur ;
- en ligne, lors des essais de torréfaction, par une micro-GC (**chapitre 5**).

L'analyseur de gaz de combustion, représenté sur la **Figure 4.8**, est constitué d'une unité de contrôle et d'un coffret d'analyse. L'étendue de mesure de concentration en O_2 est de 0 à 25 % v/v, avec une précision de ± 0,8 % v/v. Le temps de réponse est de 20 s. L'analyseur est installé en sortie de réacteur. Les conditions opératoires et la concentration volumique en O_2 sont détaillées dans le **Tableau 4.3**.



Figure 4.8. Analyseur de gaz Testo 350

Tableau 4.3. Conditions opératoires et concentration en O_2 correspondante sur Vibrato.

Paramètre	**Unité**				
Connexion à la ventilation générale	-	Oui	Oui	Oui	Oui
Température du réacteur	°C	ambiante	ambiante	300	300
Débit N_2	$NL.min^{-1}$	3	0	3	1
Concentration O_2	% v/v	0,4	21	0,3	0,5

La concentration en O_2 est de 0,4 % v/v pour un débit de 3 $NL.min^{-1}$. Cette concentration remonte à 21 % v/v pour un débit de N_2 nul. Ceci montre que le réacteur n'est pas totalement étanche.

En outre, la température du réacteur n'a pas d'influence sur la concentration en O_2. Par ailleurs, le débit de fuite n'est pas influencé par la température du réacteur. Il est de plus inférieur à 1 $NL.min^{-1}$ puisque la concentration en O_2 reste faible avec ce débit de N_2.

Ces résultats sont donc satisfaisants et permettront de travailler en atmosphère inerte.

4.1.4. Vitesse et temps de séjour des gaz

L'objectif de cette section est d'estimer un encadrement de la vitesse et du temps de séjour des gaz de torréfaction dans le réacteur. Plusieurs éléments doivent être pris en compte : (i) la vitesse et le temps de séjour des gaz sont fonction de la température, du débit de gaz vecteur, du débit de gaz produits et donc du débit de biomasse ; (ii) les gaz étant formés tout le long du tube réacteur, le temps de séjour des gaz n'est pas unique ; néanmoins, le temps de séjour estimé ici est nécessairement supérieur ou égal au temps de séjour réel des gaz.

La vitesse et le temps de séjour des gaz sont calculés à partir des dimensions du tube ($L = 3\ m, \emptyset_{int} = 11{,}5\ cm$), de la température du réacteur (300 °C), du débit de N_2 (3 $NL.min^{-1}$) et

du débit total de gaz condensables et incondensables de torréfaction. Deux cas extrêmes sont considérés : un faible débit (500 $g.h^{-1}$) et un fort débit (3006 $g.h^{-1}$) de gaz de torréfaction[22]. De plus, on suppose que les gaz de torréfaction sont uniquement constitués de N_2 (en plus du débit de gaz vecteur). On suppose également que l'écoulement est de type piston et que la température des gaz est constante.

Le calcul de la vitesse v_{gaz} et du temps de séjour des gaz τ_{gaz} sont donnés dans les **équations(3.5)** et **(3.6)** respectivement.

Le nombre de Reynolds est calculé suivant l'**équation (3.7)**. Pour ce calcul, on considère la même température (300 °C) et le même débit de N_2 (3 $NL.min^{-1}$) que pour les calculs précédents. Les deux cas extrêmes de débit de gaz condensables et incondensables décrits précédemment sont considérés ici. On suppose ici aussi que les gaz de torréfaction sont uniquement constitués de N_2. Cette hypothèse simplificatrice permet d'estimer l'ordre de grandeur du nombre de Reynolds, ce qui suffit à caractériser le type d'écoulement gazeux.

Les vitesses, temps de séjour et nombres de Reynolds sont donnés dans le **Tableau 4.4**.

Tableau 4.4. Vitesse v_{gaz}, temps de séjour des gaz τ_{gaz} et nombre de Reynolds *Re* de l'écoulement gazeux de N_2 sur Vibrato.

Paramètre	300 °C	Unité
v_{gaz} *à* faible débit*	0,033	$m.s^{-1}$
v_{gaz} *à* fort débit**	0,145	$m.s^{-1}$
τ_{gaz} à faible débit	92	s
τ_{gaz} à fort débit	21	s
Re à faible débit	156	-
Re à fort débit	695	-

* faible débit de gaz de torréfaction : 500 $g.h^{-1}$

** fort débit : 3006 $g.h^{-1}$

Le temps de séjour maximum des gaz estimé est compris entre 21 et 92 s. Le temps de séjour est donc faible. Néanmoins, cela n'exclut pas d'éventuelles réactions secondaires en phase homogène. Ces dernières n'ont, à notre connaissance, pas été identifiées aux températures de torréfaction.

Le nombre de Reynolds est compris entre 156 et 695. Le régime d'écoulement gazeux est donc laminaire dans les deux cas considérés. Le transfert thermique par convection de N_2 vers la biomasse n'est pas optimal dans ce cas et n'est peut-être pas le mode de transfert prépondérant par rapport au rayonnement et à la conduction entre la paroi et la biomasse.

[22] Ces débits correspondent à la torréfaction à 300 °C pendant 45 min de, respectivement, 1 et 6 $kg.h^{-1}$ de miscanthus, et sont estimés par calcul à partir des rendements obtenus sur Aligator.

4.1.5. Temps de séjour de la biomasse

Le temps de séjour de la biomasse est, avec la température, le paramètre clef du procédé de torréfaction. En effet, particulièrement pour un temps de séjour court (inférieur à 30 min environ), ce paramètre influence fortement le degré de torréfaction (Dupont et al., 2011). Il est donc important de pouvoir contrôler ce paramètre précisément et avec une répétabilité satisfaisante.

Plusieurs paramètres peuvent influencer le temps de séjour :

- l'angle d'inclinaison du réacteur ;
- l'angle d'inclinaison des motovibrateurs ;
- le degré de décalage des masselottes à l'intérieur des motovibrateurs ;
- la fréquence de vibration des motovibrateurs ;
- la durée des plages de marche et d'arrêt du cycle de vibration.

En effet, il n'est pas possible d'obtenir un temps de séjour supérieur à 10 min à fréquence de vibration constante quels que soient les réglages des autres paramètres. Un cycle de marche/arrêt a donc été programmé par Éric MARTIN au Cirad. Ce cycle permet d'imposer deux plages de fréquences de vibration et de durées réglables. En ajustant judicieusement les fréquences de marche et d'arrêt, la biomasse avance dans le réacteur pendant la première période, et reste immobile pendant la seconde.

4.1.5.1. Protocole de mesure et conditions opératoires

Le temps de séjour est déterminé en introduisant des traceurs dans le réacteur. Cette mesure est réalisée à température ambiante, et se déroule selon les étapes suivantes :

i. régler le débit massique de biomasse ;
ii. régler la fréquence de marche, la fréquence d'arrêt, la durée de marche et la durée d'arrêt ;
iii. attendre que l'écoulement atteigne son régime permanent. Ce régime permanent est atteint lorsque le débit de biomasse en sortie de réacteur est égal au débit en entrée. En pratique, le régime permanent est atteint après le double du temps de séjour ;
iv. ensuite, introduire un nombre connu de traceurs au niveau du sas rotatif alvéolaire et lancer le chronomètre. Les traceurs utilisés sont des échantillons identiques à la biomasse introduite, et peints en rouge ou jaune ;
v. enfin, compter les traceurs en sortie de réacteur et noter le temps de séjour.

Le temps de séjour défini ici comprend donc le temps passé dans la vis d'alimentation, à température ambiante. Le temps de séjour de la biomasse dans la vis est compris entre 30 s et 1 min.

Ces mesures étant réalisées à température ambiante, on fait l'hypothèse que le temps de séjour n'est pas influencé par la température ni par les modifications des propriétés de la biomasse au cours de la torréfaction.

Pour vérifier cette hypothèse, trois essais de torréfaction à 300 °C de plaquettes de frêne ont été réalisés. Dans ce cas, des plaquettes peintes ne peuvent être utilisées comme traceurs. Des granulés sont donc utilisés à la place.

Des essais préliminaires ont montré que le temps de séjour peut être réglé à l'aide d'un seul paramètre, à savoir la durée d'arrêt, tous les autres étant constants par ailleurs.

Les paramètres restant constants sont rassemblés dans le **Tableau 4.5**.

Tableau 4.5. Paramètres constants pour les essais de mesure de temps de séjour de la biomasse.

Paramètre	Valeur	Unité
Nombre de traceurs	30	-
Inclinaison du réacteur	Horizontale[23]	-
Inclinaison des motovibrateurs	45 (inclinaison maximale)	°
Décalage des masselottes	30	%
Fréquence de marche	46	Hz
Fréquence d'arrêt	25	Hz
Durée de marche	5	s
Vitesse de la vis d'alimentation	50	Hz

La fréquence de marche a été choisie pour faire avancer la biomasse et assurer un brassage. Quant à la fréquence d'arrêt, elle a été choisie de telle sorte que la biomasse reste immobile. Cette dernière n'est donc pas brassée pendant la période d'arrêt.

Il a été choisi de viser un nombre de cycles de marche/arrêt le plus grand possible. En effet, l'objectif est, d'une part, de pouvoir obtenir un temps de séjour long, et d'autre part, d'assurer le meilleur brassage possible de la biomasse. Par conséquent, la durée d'arrêt a été fixée la plus faible possible, c'est-à-dire 5 s. En dessous, la durée est insuffisante pour permettre aux motovibrateurs d'atteindre le régime permanent de fonctionnement à la vitesse désirée.

Enfin, la vis d'alimentation a été réglée à sa vitesse maximale. En effet, la vis a pour rôle de transférer la biomasse dans le réacteur, et n'a pas d'influence sur le contrôle du débit.

Les conditions opératoires de ces expériences sont détaillées dans le **Tableau 4.6**.

[23] La position horizontale correspond à une hauteur de 38 cm sur une réglette fixée sur le châssis (hauteur arbitraire).

Tableau 4.6. Conditions opératoires des essais de mesure de temps de séjour de la biomasse.

Référence essai	Durée d'arrêt (s)	Biomasse	Débit ($kg.h^{-1}$)	Température
1	0	Paille de blé	10	Ambiante
2	15	Paille de blé	8	Ambiante
3	70	Paille de blé	3	Ambiante
4	158	Paille de blé	2	Ambiante
5	0	Frêne	3	Ambiante
6	15	Frêne	3	Ambiante
7	70	Frêne	2	Ambiante
8	210	Frêne	1	Ambiante
9	5	Pin	6	Ambiante
10	100	Pin	1	Ambiante
11	5	Frêne	6	300 °C
12	28	Frêne	3	300 °C
13	65	Frêne	1	300 °C

4.1.5.2. Résultats

Les temps de séjour de la biomasse et les écart-types[24] sont rassemblés dans le **Tableau 4.7**.

Tableau 4.7. Temps de séjour moyens des biomasses et écart-types de la distribution de temps de séjour.

Référence essai	Temps de séjour (min)	Écart-type absolu (min)	Écart-type relatif (%)
1	2,22	0,11	5,0
2	6,18	0,18	2,9
3	21,60	0,54	2,5
4	46,77	0,80	1,7
5	2,25	0,16	7,1
6	6,25	0,25	4,0
7	21,38	0,96	4,5
8	60,47	2,75	4,5
9	3,28	0,14	4,3
10	28,75	0,95	3,3
11	3	0,5	16,7
12	9,5	1,5	15,8
13	20,13	1,1	5,5

Les temps de séjour de la biomasse en fonction de la durée d'arrêt sont représentés sur la **Figure 4.9**.

[24] L'écart-type est calculé à partir de la distribution de temps de séjour des trente traceurs utilisés pour chaque expérience.

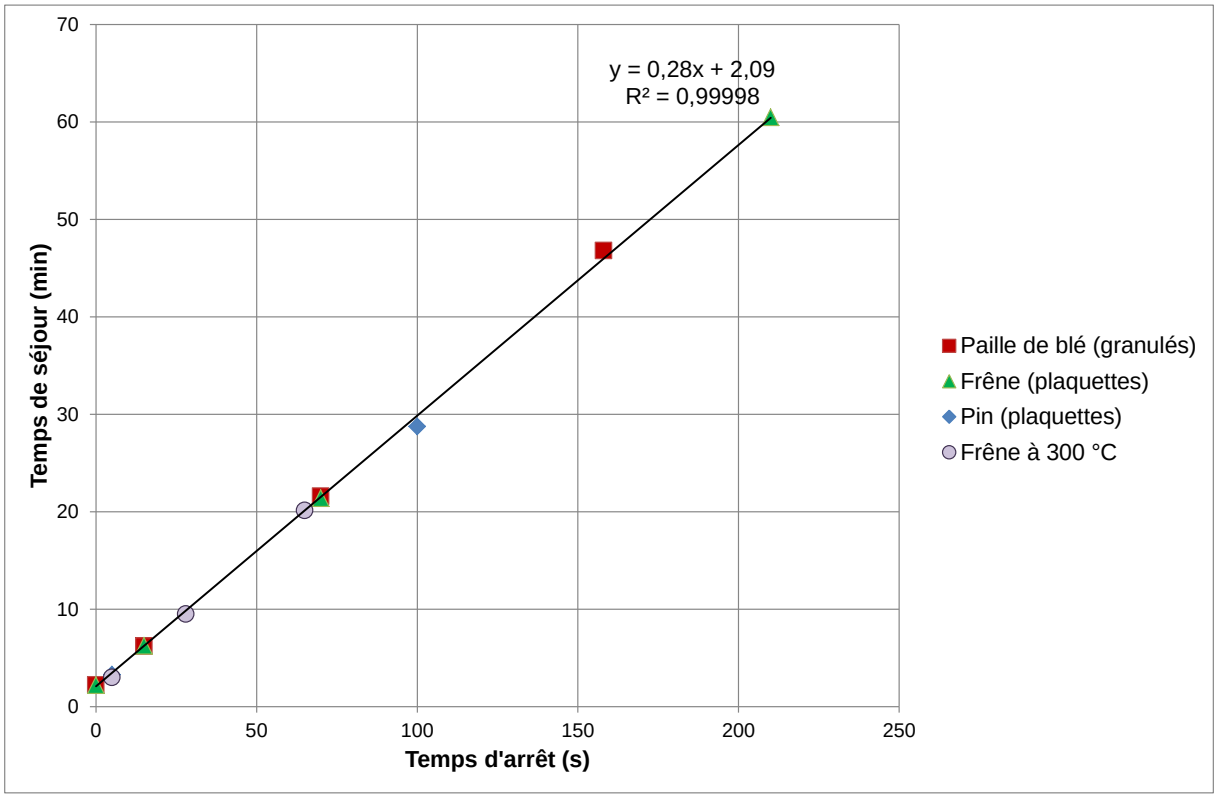


Figure 4.9. Temps de séjour de la biomasse en fonction de la durée d'arrêt.

On constate que :

- le temps de séjour peut être réglé entre 2 et 60 min en fonction de la durée d'arrêt ;
- l'écart-type absolu est compris entre 6 s (pour un temps de séjour moyen de 2 min 13 s, essai 1) et 2 min 45 s (pour 60 min 30 s, essai 8). Cet écart-type augmente avec le temps de séjour, mais reste faible. La distribution de temps de séjour est donc très resserrée autour du temps de séjour moyen ;
- l'écart-type relatif est plus grand pour les mesures de temps de séjour réalisées à 300 °C (essais 11 à 13). En effet, les gaz de torréfaction produits rendent la mesure plus difficile à faire, car les traceurs sont moins visibles ;
- le temps de séjour n'est pas fonction du type de biomasse utilisé ;
- le temps de séjour est une fonction affine de la durée d'arrêt, suivant l'**équation (4.1)** ;
- la température du réacteur n'influence pas le temps de séjour.

$$Temps\ de\ séjour\ t_{séjour} = 0{,}28 \cdot t_{arrêt} + 2{,}09 \qquad (4.1)$$

Où $t_{séjour}$ est le temps de séjour en min, et $t_{arrêt}$ est la durée d'arrêt en s.

Un lit typique de granulés de paille de blé, photographié depuis la sortie du réacteur, est représenté sur la **Figure 4.10**.



Figure 4.10. Photographie d'un lit de granulés de paille de blé (taux de remplissage[25] d'environ 15 % v/v).

Le lit de biomasse semble très régulier, en termes de hauteur et de largeur. Ceci confirme le fait que l'écart-type de la distribution du temps de séjour est faible. En outre, la régularité du lit devrait aboutir à un traitement homogène de la biomasse.

En conclusion, dans les conditions opératoires retenues, le temps de séjour peut être déterminé à partir de la durée de la période d'arrêt, d'après l'**équation (4.1)**. Ces résultats sont donc très satisfaisants car ils facilitent grandement la conduite du procédé.

4.1.6. Durée de mise en régime thermique du réacteur

L'objectif de cette expérience est de déterminer la durée de mise en régime thermique du réacteur, c'est-à-dire la durée entre le début d'alimentation en biomasse et le moment où la température est constante au sein du réacteur. Cette durée de mise en régime thermique est ensuite comparée à la durée nécessaire pour atteindre le régime d'écoulement permanent de la biomasse dans le réacteur.

Le protocole expérimental est le suivant :

- fixer les consignes de température, et attendre que la température soit constante dans les cinq zones de chauffe (environ 60 min), le réacteur étant vide ;
- positionner un thermocouple au sein du réacteur. Dans cette expérience, il est positionné à 65 cm de l'entrée de biomasse, soit à la fin de la zone 1 ;

[25]On rappelle que le taux de remplissage est défini comme le rapport entre le volume occupé par la biomasse et le volume total du tube réacteur.

- fixer un débit de biomasse et un temps de séjour ;
- noter la température mesurée par le thermocouple, une fois par minute.

Les conditions opératoires de cette expérience sont détaillées dans le **Tableau 4.8**.

Tableau 4.8. Conditions opératoires d'expérience de mesure de la durée de mise en régime thermique du réacteur.

Condition opératoire	Valeur
Consigne de température	300 °C
Biomasse	Paille de blé
Taux d'humidité de la biomasse	3,5 % (base humide)
Temps de séjour de la biomasse	7 min
Débit de biomasse	4 $kg.h^{-1}$ puis 10 $kg.h^{-1}$ après 57 min
Taux de remplissage	3,3 puis 8,1 % v/v après 57 min

Pour simplifier l'expérience, la température a été mesurée en un point. En aval de ce point, la durée de mise en régime est nécessairement inférieure.

Deux débits de biomasse ont été testés : 4 $kg.h^{-1}$, puis 10 $kg.h^{-1}$. Ceci permet d'évaluer l'effet du débit et donc du taux de remplissage sur la durée de mise en régime thermique.

Le temps de séjour choisi est de 7 min. C'est un temps de séjour court pour la torréfaction. Il s'agit donc d'un cas limite, où le régime thermique permanent pourrait être plus long à atteindre que le régime d'écoulement permanent de la biomasse.

L'évolution de la température à la fin de la zone 1 et la température de la paroi de la zone 1 en fonction du temps est représentée sur la **Figure 4.11**.

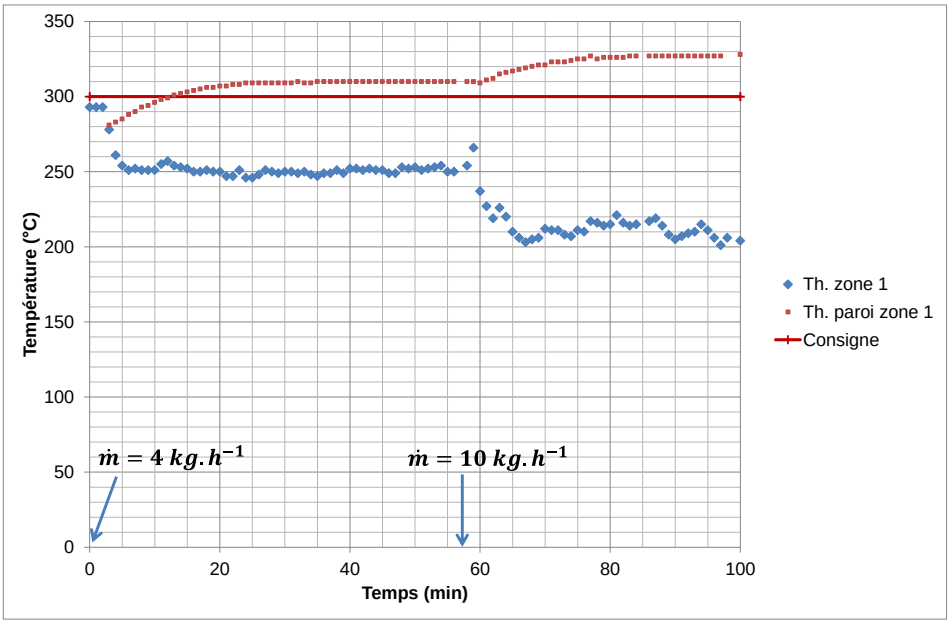


Figure 4.11. Évolution de la température à la fin de la zone 1 en fonction du temps. À t = 0, le débit de biomasse est fixé à 4 $kg.h^{-1}$, puis à 10 $kg.h^{-1}$ à t = 57 min.

On constate que, une fois le débit de biomasse réglé à 4 $kg.h^{-1}$, la durée de mise en régime thermique dans la zone 1 est de 5 min. Après 5 min, la température est constante à 250 ± 7 °C pendant 50 min.

Lorsque le débit de biomasse est réglé à 10 $kg.h^{-1}$ (à t = 57 min), la durée de mise en régime thermique dans la zone 1 est de 10 min. Après 10 min, la température est constante à 215 ± 15 °C pendant 40 min.

Pour les deux cas étudiés, le régime thermique permanent du réacteur est donc atteint en quelques minutes. Il est atteint plus rapidement que le régime permanent d'écoulement de la biomasse (atteint en deux fois le temps de séjour, soit 14 min). Ce résultat est donc satisfaisant et permet de retenir le temps de mise en régime de l'écoulement comme étant le temps nécessaire pour atteindre le régime permanent du réacteur.

D'autre part, on peut constater que la température mesurée dans la zone 2 est très inférieure à la température de consigne et à la température de paroi. Ceci s'explique par le fait que la biomasse doit d'abord sécher, puis monter en température. Par ailleurs, on constate que l'augmentation du débit (à 10 $kg.h^{-1}$) entraîne une baisse de la température en zone 2. L'énergie à apporter pour sécher, chauffer puis torréfier la biomasse est en effet plus grande dans ce cas. La longueur de la zone de séchage et chauffage de la biomasse est donc fonction du débit de biomasse. Par la suite, nous privilégierons des conditions opératoires pour lesquelles la température de consigne est atteinte au niveau de la zone 2.

4.1.7. Profils de température du tube réacteur

4.1.7.1. Protocole de mesure et conditions opératoires

La température au sein du réacteur est mesurée afin de s'assurer que la biomasse est torréfiée à la température désirée tout le long du réacteur. Pour cela, un thermocouple de type K de 3 m de long est introduit par la sortie du réacteur. Le thermocouple est placé à l'intérieur d'une gaine en acier inox coulissante et assurant l'étanchéité. Une mesure est réalisée tous les 10 cm. Trois températures ont été étudiées : 250, 300 et 350 °C.

Les conditions opératoires sont détaillées dans le **Tableau 4.9**.

Tableau 4.9. Conditions opératoires et températures de consigne des cinq zones de chauffe sur Vibrato.

Paramètre	**Unité**			
Température visée	°C	250	300	350
Biomasse	-	Paille de blé	Paille de blé	Frêne
Temps de séjour	min	45	55	8
Débit	$kg.h^{-1}$	2	2	3
Taux de remplissage	% v/v	9,8	5,5	2,5
Température de consigne zone 1	°C	250	300	350
Température de consigne zone 2	°C	250	300	350
Température de consigne zone 3	°C	250	300	350
Température de consigne zone 4	°C	280	330	380
Température de consigne zone 5	°C	250	300	350

Les biomasses ont été séchées à 60 °C pendant 48 h. L'humidité de la paille de blé et du frêne est respectivement de 3,5 et 3,8 % (base humide).

Pour toutes les températures, la température de la zone 4 est fixée à 30 °C au-dessus de la température visée. En effet, le thermocouple de régulation de cette zone est soudé sur la paroi du tube réacteur (et non au centre du réacteur comme pour les quatre autres zones). La température à l'intérieur du réacteur dans cette zone est donc inférieure.

Enfin, connaissant la masse de biomasse au sein du réacteur, le calcul du taux de remplissage nécessite ensuite de connaître la masse volumique apparente de la biomasse au cours de la torréfaction. À partir d'ici et dans la suite du chapitre, celle-ci sera prise par hypothèse égale à la masse volumique apparente de la biomasse sèche.

4.1.7.2. Résultats

Les profils de température correspondants sont représentés sur la **Figure 4.12**.

Le profil de température à 300 °C à vide a également été mesuré. Il est présenté en **Annexe G**.

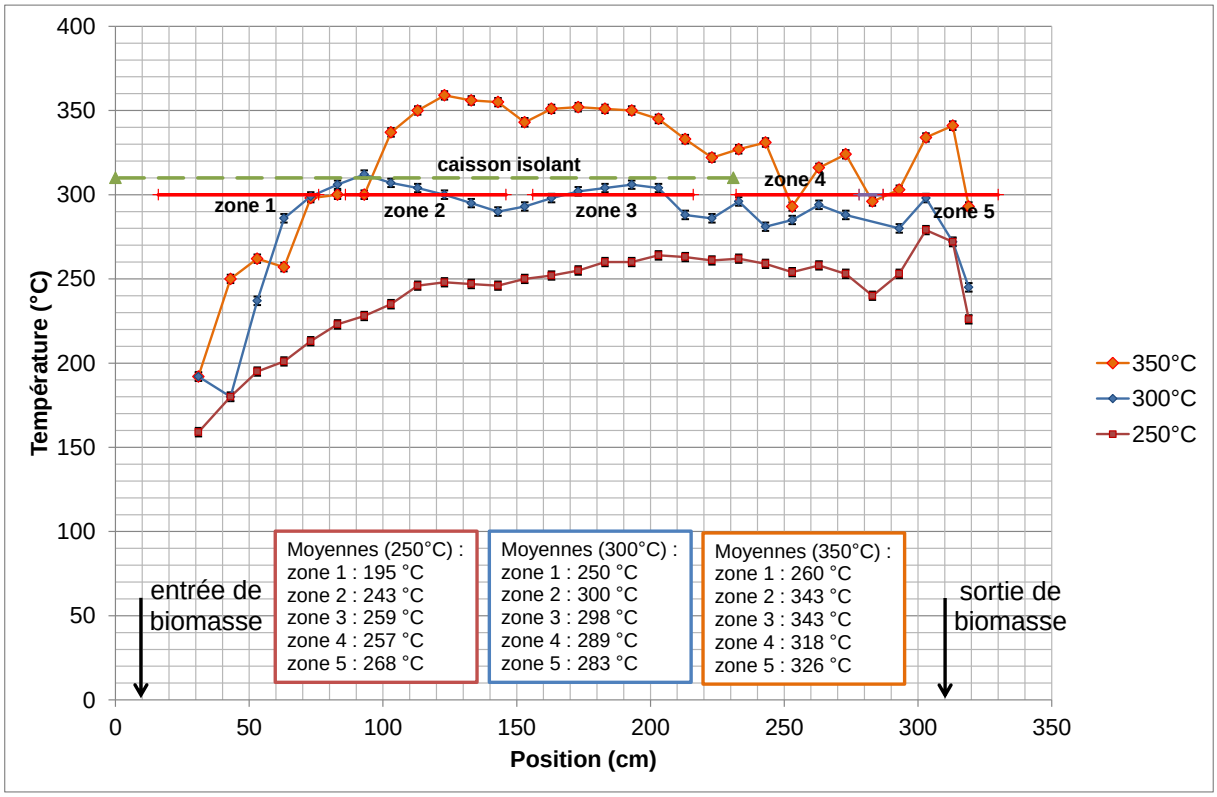


Figure 4.12. Profils de température axiaux sur Vibrato, à 250, 300 et 350 °C.

La première zone permet de chauffer et sécher la biomasse. Pour l'expérience à 300 °C, la biomasse atteint cette température en sortie de zone 1, tandis que pour les expériences à 250 et 350 °C, cette température est atteinte en milieu de zone 2. Dans tous les cas, la zone de séchage est assez restreinte, étant donné que les biomasses ont été préalablement séchées.

La température varie peu et est proche de la température de consigne pour les zones 2 et 3, dans le caisson isolant. À l'extérieur du caisson, dans les zones 4 et 5, la température varie davantage, car l'isolation est moins efficace.

Pour chaque température, la longueur de tube sur laquelle la température mesurée est égale à la température de consigne (à ± 5 % et ± 10 %) est détaillée dans le **Tableau 4.10**.

Tableau 4.10. Longueurs de tube (cm) sur lesquelles la température mesurée est égale à la température de consigne à ± 5 et 10 %, pour des consignes de 250, 300 et 350 °C.

	Température de consigne		
Longueur de tube	250 °C	300 °C	350 °C
$T_{mesurée} = T_{consigne} \pm 5$ %	170 cm	230 cm	130 cm
$T_{mesurée} = T_{consigne} \pm 10$ %	210 cm	250 cm	180 cm

Pour une température de consigne de 250, 300 et 350 °C, la température mesurée est égale à la température de consigne à ± 5 % sur, respectivement, 170, 230 et 130 cm[26]. En augmentant la marge à ± 10 %, la longueur de tube à la température de consigne passe respectivement à 210, 250 et 180 cm.

Ces résultats sont donc tout à fait satisfaisants pour une consigne de 300 °C, puisque pour une marge de ± 5 %, la biomasse a une température de 300 °C sur 230 cm, soit 77 % de la longueur du tube. Ces résultats sont moins satisfaisants pour une consigne de 350 °C. Il semble que la température soit plus difficile à stabiliser autour de cette consigne.

Ces résultats doivent néanmoins être considérés avec précaution, en gardant à l'esprit que le taux de remplissage n'est pas le même pour les trois mesures.

D'autre part, pour les trois expériences, la température atteinte par le gaz dépasse la température de consigne en certains points. Toutefois, on ne constate pas d'emballement thermique et la température du gaz reste proche de la consigne. Strandberg et al. (2015) et Colin (2014) ont observé le même phénomène en torréfaction en four tournant et l'ont attribué à l'apparition de réactions exothermiques.

Les profils de température ne présentent pas de points froids ou de points chauds, et la température moyenne est proche de la température de consigne. Ces résultats sont donc satisfaisants.

Il est possible que la variation du taux de remplissage influence le profil de température. En effet, en augmentant le taux de remplissage, la quantité de biomasse augmente, donc la chaleur à fournir aussi. Cette hypothèse devrait être vérifiée expérimentalement.

4.1.8. Influence du débit de N_2

4.1.8.1. Protocole de mesure

L'objectif de cette étude est d'évaluer l'influence du débit de N_2 sur le rendement en solide. Des granulés de paille de blé ont été torréfiés pendant 10 min à 300 °C, à un débit de 3 $kg.h^{-1}$. Un débit nul et un débit maximal de 30 $NL.min^{-1}$ de N_2 ont été retenus pour ces essais. Ces essais ont été réalisés en duplicat.

Le régime permanent d'écoulement du solide est atteint après le double du temps de séjour. Une fois le régime permanent atteint, la durée de prélèvement de la biomasse torréfiée est chronométrée. La biomasse torréfiée est pesée en fin d'essai. Connaissant la durée du prélèvement et le débit de biomasse en entrée, la masse de biomasse brute correspondante est calculée. Le rapport entre les masses de biomasses torréfiée et brute donne le rendement en biomasse torréfiée.

[26] On rappelle que la longueur du tube accessible à la biomasse est de 300 cm.

4.1.8.2. Résultats

Les conditions opératoires de ces essais et les rendements en solide correspondants sont détaillés dans le **Tableau 4.11**.

Tableau 4.11. Essais d'influence du débit de N_2 sur Vibrato : conditions opératoires et rendements en solide associés.

Paramètre	Unité	Avec N_2	Sans N_2
Débit de N_2	$NL.min^{-1}$	30	0
Durée de l'essai	-	29 min 40 s	29 min 40 s
Taux de remplissage	% v/v	2,9	2,9
Rendement en solide	% m/m	56,4	58,0
Écart de répétabilité	± % m/m	0,9	0,7

Pour les essais à 30 et 0 $NL.min^{-1}$, Les rendements en solide sont respectivement de 56,4 et 58,0 % m/m. La différence est faible, et est du même ordre de grandeur que la différence entre deux essais de répétabilité. Ces essais montrent donc que le débit de gaz inerte N_2 n'a pas d'influence sur le rendement en solide. Ce résultat confirme ceux de Colin (2014), dont le modèle montre que le transfert thermique par convection du gaz aux plaquettes de bois est négligeable par rapport au rayonnement et à la conduction par contact entre la paroi et les plaquettes.

D'autre part, bien que le temps de séjour soit de seulement 10 min, la perte de masse est importante. On peut supposer que le faible taux de remplissage influence la perte de masse. Cette hypothèse est étudiée dans la section suivante.

4.1.9. Influence du taux de remplissage du réacteur

L'objectif de ces essais est d'évaluer l'influence du taux de remplissage du réacteur sur deux paramètres :

i. Le temps de séjour de la biomasse ;
ii. Le rendement en solide.

On rappelle que le taux de remplissage du réacteur est défini comme le rapport entre le volume occupé par la biomasse et le volume du tube réacteur.

4.1.9.1. *Influence du taux de remplissage sur le temps de séjour de la biomasse*

Le protocole de mesure de temps de séjour est décrit dans la **section 4.1.5**. Pour chacun des quatre essais réalisés, deux taux de remplissage ont été testés. Le taux de remplissage du réacteur est uniquement fonction du débit de biomasse, toutes choses étant égales par ailleurs. La **Figure 4.13** représente les temps de séjour en fonction du taux de remplissage.

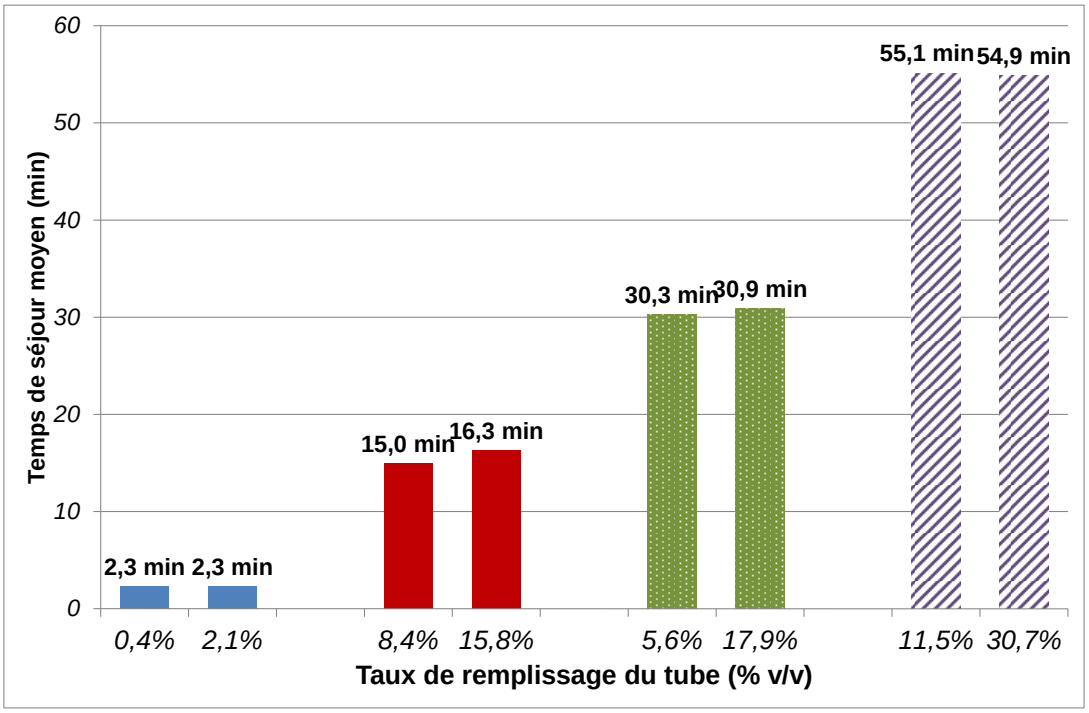


Figure 4.13. Influence du taux de remplissage sur le temps de séjour de la biomasse sur Vibrato.

On peut conclure que, quel que soit l'essai, le taux de remplissage n'a pas d'influence sur le temps de séjour de la biomasse.

4.1.9.2. *Influence du taux de remplissage sur le rendement en solide*

Pour ces trois essais, des granulés de paille de blé ont été torréfiés pendant 7 min à 300 °C, à un débit de 1, 4 et 10 $kg.h^{-1}$. Ces essais ont été réalisés en duplicat. Le protocole de mesure du rendement en solide est décrit dans la **section 4.1.8**.

Les conditions opératoires et les rendements en solide correspondants sont détaillés dans le **Tableau 4.12**. Les photographies des biomasses torréfiées correspondantes sont représentées sur la **Figure 4.14**.

Tableau 4.12. Essais d'influence du taux de remplissage sur le rendement en solide sur Vibrato : conditions opératoires et rendements en solide correspondants.

Paramètre	Unité			
Débit de biomasse	$kg.h^{-1}$	1	4	10
Taux de remplissage	% v/v	0,7	2,5	7,4
Rendement en solide	% m/m	56,3	77,4	90,9



Figure 4.14. Photographies des granulés de paille de blé torréfiés à un taux de remplissage de (a) 0,7, (b) 2,5 et (c) 7,4 % v/v

On constate que le taux de remplissage a une forte influence sur le rendement en solide : celui-ci varie entre 56,3 et 90,9 % v/v. Les granulés sont noirs pour le taux de remplissage de 0,7 % v/v, et sont marrons pour celui de 7,4 % v/v, traduisant un degré de torréfaction différent.

Ces résultats peuvent s'expliquer par une limitation des transferts thermiques entre la paroi et le lit de biomasse à mesure que le taux de remplissage augmente. En effet, le modèle de Colin (2014) montre que les transferts entre la paroi et le lit est le principal mode de transfert de chaleur. Cet effet du taux de remplissage a également été montré expérimentalement par Colin sur des essais de torréfaction de biomasse en four tournant (2014, p. 165‑169). Néanmoins, les pertes de masse mesurées sont plus faibles (10 à 15 %), l'effet du taux de remplissage est donc moins prononcé.

Par conséquent, afin d'éviter la dépendance des résultats à ce paramètre, dans la suite, toutes les expériences de torréfaction seront réalisées à taux de remplissage volumique constant, quelle que soit la biomasse.

4.2. Conception et assemblage du système de récupération des espèces condensables

Le système de récupération des espèces condensables est un élément clef du réacteur Vibrato. En effet, la récupération, la séparation et la purification des espèces condensables à l'échelle

pilote est un des objectifs du projet INVERTO. À ce titre, le système de récupération des condensables a été conçu en collaboration avec le LGC.

La conception de ce système s'appuie sur l'utilisation du logiciel ProSimPlus. ProSimPlus est un simulateur de procédés industriels en régime permanent, permettant de résoudre des équations de bilans matière et énergie pour les opérations unitaires du procédé, de calculer les caractéristiques des courants, de dimensionner les équipements du procédé.

4.2.1. Objectifs

Les objectifs du système de récupération des condensables sont les suivants :

- Dans un premier étage, récupérer par condensation les espèces condensant à haute température ;
- Dans un deuxième étage, récupérer par condensation le maximum d'espèces condensables ;
- Dans un troisième étage, piéger le formaldéhyde résiduel resté en phase gazeuse par barbotage dans l'eau, c'est-à-dire par absorption réactive gaz-liquide.

En effet, un modèle thermodynamique a été développé dans le cadre de la thèse de Mylène DETCHEBERRY au LGC, et représente l'équilibre thermodynamique des gaz de torréfaction (Detcheberry et al., sous presse). Ce modèle montre que certaines espèces, telles que le levoglucosan et l'eugénol, peuvent être condensées à haute température, sans condensation des espèces majoritaires plus légères, telles que l'eau et l'acide acétique. L'objectif en aval étant de séparer et purifier les espèces condensables, l'approche de condensation étagée en température paraît pertinente car elle facilite l'opération de séparation ultérieure.

Quant à l'étage 3, une étude des équilibres de phases du système formaldéhyde-méthanol-eau montre que le formaldéhyde resté en phase gazeuse en sortie de deuxième étage pourra être piégé par absorption réactive dans l'eau (Detcheberry et al., 2015).

Des systèmes de récupération fractionnée ont également été développés pour les huiles de pyrolyse. En général, les anhydrosaccharides et composés phénoliques sont récupérés, ensemble ou séparément suivant la complexité du système. Ensuite, l'eau et les autres espèces légères sont récupérées par condensation (Pollard, 2009 ; Westerhof et al., 2011 ; Tumbalam Gooty, 2012). Ces systèmes appliqués à la pyrolyse confirment donc la pertinence d'une approche de récupération fractionnée des espèces condensables de torréfaction.

4.2.2. Conception du système de récupération des espèces condensables

Les objectifs du procédé simulé sont de déterminer les températures de refroidissement de chacun des étages de condensation et de déterminer leurs surfaces d'échange.

La conception du système de récupération des espèces condensables peut se décomposer en plusieurs étapes :

i. Le choix des constituants et de ses caractéristiques (débits, températures des courants) ;
ii. Le choix du modèle thermodynamique ;
iii. L'élaboration du schéma de procédé ;
iv. Le calcul des conditions opératoires et le dimensionnement.

On étudiera le cas où les débits de gaz condensables et incondensables sont majorants. On choisit ici le cas de la torréfaction de miscanthus à 300 °C pendant 45 min, avec un débit de biomasse de 6 $kg.h^{-1}$, un débit de gaz vecteur N_2 de 3 $NL.min^{-1}$. Il s'agit d'un cas où le débit d'espèces condensables est important, d'environ 2 $kg.h^{-1}$.

4.2.2.1. Constituants et caractéristiques

Les constituants retenus formant le mélange gazeux en entrée du système de condensation et leurs caractéristiques sont rassemblés dans le **Tableau 4.13**. Le choix des constituants du modèle et sa représentativité du mélange réel sont détaillés dans la **section 4.2.2.5.**

Le mélange gazeux est à une température initiale de 300 °C. Le débit de chaque espèce est calculé à partir de son rendement obtenu sur les essais menés sur Aligator (**chapitre 3**). Ensuite, les débits des gaz condensables sont corrigés, à la hausse, pour tenir compte des débits des espèces non quantifiées et des espèces non prises en compte dans le modèle. Cette hypothèse est discutée dans la **section 4.2.2.5**.

Tableau 4.13. Constituants formant le mélange gazeux et débits d'entrée.

Type de constituant	Constituant	Rendement ($mg.g^{-1}$ biomasse) *	Débit d'entrée ($g.h^{-1}$)	Débit d'entrée normalisé ($g.h^{-1}$) **
Gaz vecteur	N_2	-	225	225
Gaz incondensables de torréfaction	CO_2	106,1	637	637
	CO	50,5	303	303
Espèces condensables	Eau	160,49	963	1396
	Acide acétique	40,01	240	348
	1-hydroxy-2-propanone	15,17	91	132
	Méthanol	8,90	53	77
	Acide formique	5,53	33	48
	Furfural	2,66	16	23
	Acide propanoïque	2,11	13	19
	Dextrose	1,02	6	9
	Hydroquinone	0,48	3	4
	Phénol	0,56	3	4
	Total condensables	236,93	1421	2059

* Les rendements sont ceux mesurés lors des essais sur Aligator (cf. **section 3.3.4.3**).
** Le débit d'entrée normalisé est obtenu en multipliant le débit d'entrée par un facteur 1,45 (cf. **section 4.2.2.5**).

Les constituants retenus dans le modèle sont ceux ayant leurs coefficients d'interaction de groupes disponibles dans le modèle thermodynamique choisi. Le dextrose a été choisi pour représenter le comportement en condensation du levoglucosan. Cette hypothèse est discutée dans la **section 4.2.2.5**.

Le fluide réfrigérant est du même type pour les deux étages de condensation, à savoir un mélange monoéthylène glycol-eau à 50 % m/m, et à un débit de 10 $kg.min^{-1}$. Pour les deux étages, l'écart de température entre les fluides chaud et froid est fixé à 5 °C.

4.2.2.2. Modèle thermodynamique

Le modèle thermodynamique retenu est le modèle UNIFAC modifié Dortmund. UNIFAC (en anglais *universal functional activity coefficient*, coefficient d'activité fonctionnel universel) est un modèle thermodynamique prédictif des équilibres liquide-vapeur des constituants du mélange modélisé. Les constituants sont décomposés en groupes fonctionnels, et le modèle s'appuie sur les interactions des groupes fonctionnels présents sur les constituants du mélange

pour déterminer leur activité[27]. Il permet notamment de prévoir l'équilibre liquide-vapeur d'un mélange. Le calcul des coefficients d'activité par cette méthode se décompose en deux termes, l'un appelé « combinatoire », résultant essentiellement des différences de formes et de tailles des groupements, l'autre appelé « résiduel » prenant en compte les interactions entre groupements. Le modèle UNIFAC modifié Dortmund rend les coefficients d'interaction de groupes dépendants de la température. D'autre part, l'évaluation du terme combinatoire est différente (Lohmann et al., 2001).

4.2.2.3. *Schéma du procédé*

Le schéma du procédé est représenté sur la **Figure 4.15**.

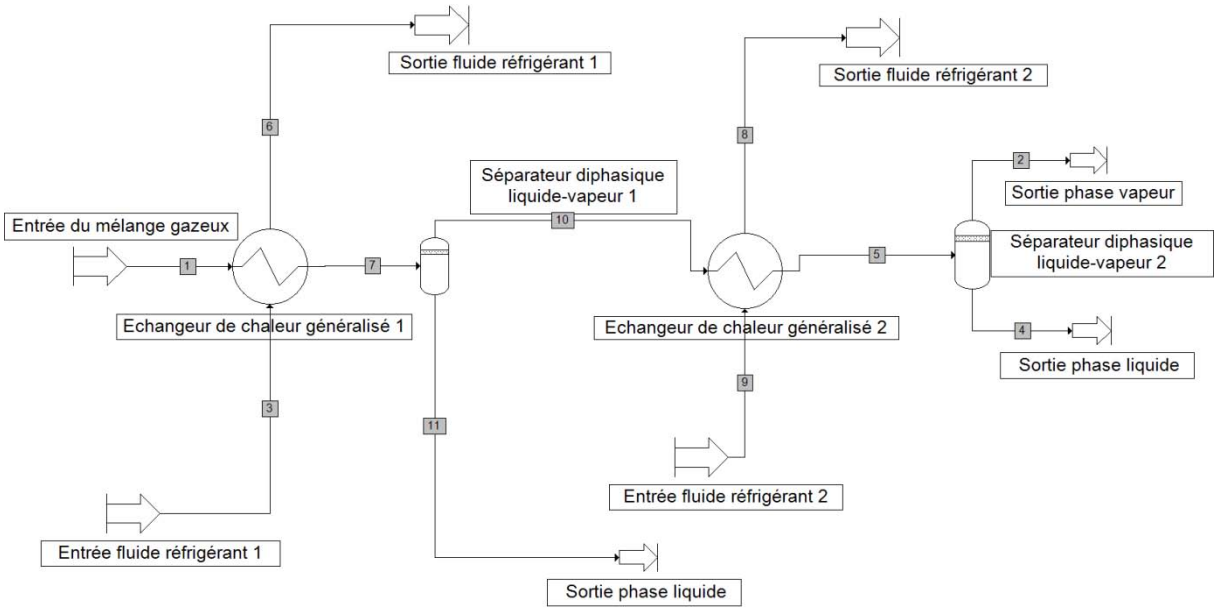
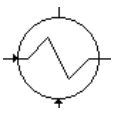


Figure 4.15. Schéma du procédé de condensation étagée des gaz de torréfaction développé sous ProSimPlus.

Chaque échangeur de chaleur, symbolisé  est connecté à deux courants entrants et deux courants sortants : un mélange gazeux entrant et un mélange liquide/gazeux sortant, et un fluide réfrigérant entrant et sortant. La température de sortie du mélange liquide/gazeux de

[27] Pour un mélange de gaz parfaits, l'activité chimique d'un corps est égale à la pression partielle de ce corps dans le mélange. Pour un mélange liquide idéal, l'activité est égale à la concentration du corps dans le mélange. Les coefficients d'activité prennent en compte la non-idéalité du mélange liquide.

chaque échangeur est imposée, et le modèle thermodynamique détermine les équilibres liquide-vapeur correspondants en sortie de chaque échangeur.

4.2.2.4. *Températures de refroidissement et surfaces d'échange*

Les taux de condensation de chacune des espèces condensables présentes dans le mélange modélisé sont représentés sur la **Figure 4.16**, en fonction de la température de sortie de l'étage 1.

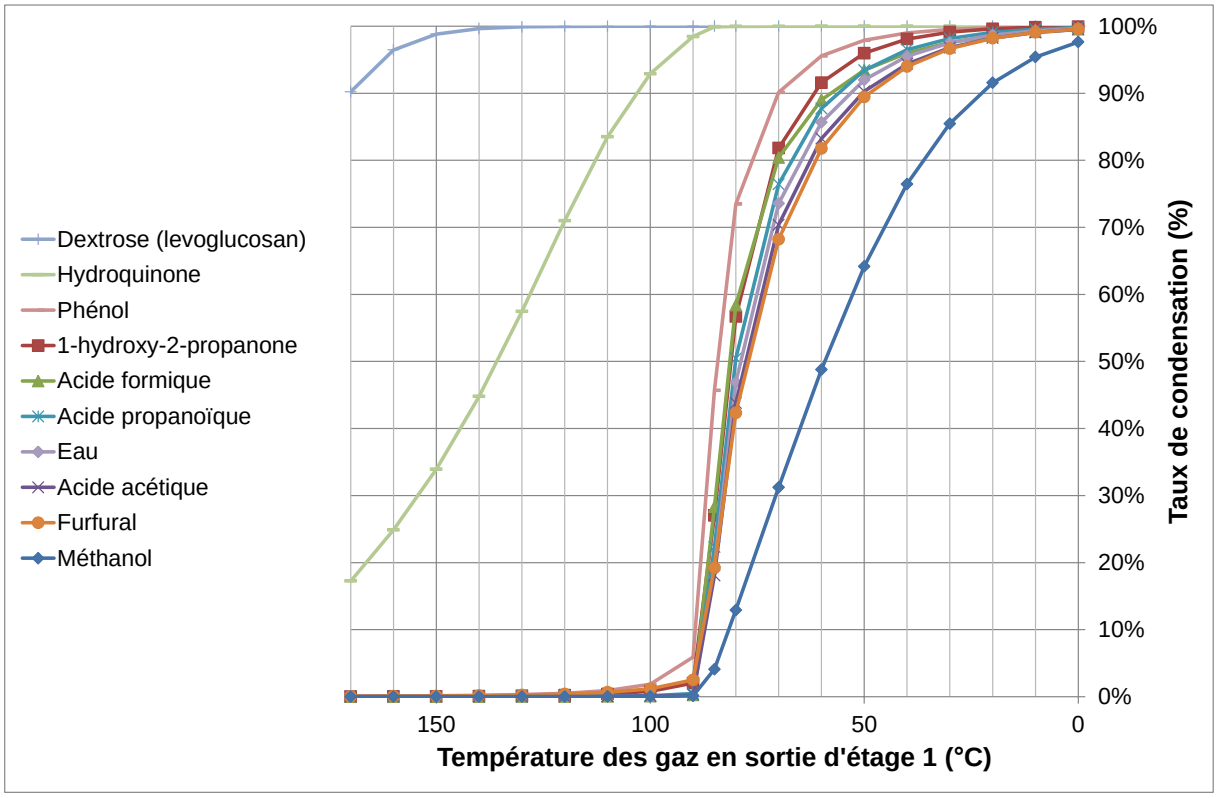


Figure 4.16. Taux de condensation du mélange gazeux en fonction de la température de sortie de l'étage 1.

Le modèle thermodynamique prévoit que le refroidissement entre 90 et 100 °C des gaz en sortie d'étage 1 entraîne la condensation du dextrose et de l'hydroquinone, sans condensation des autres espèces. On peut supposer que des molécules similaires en terme de structure chimique et ayant une température de condensation voisine auront le même comportement, telles que l'eugénol, le 2,6-dimethoxyphénol, le LAC. Cette gamme de température sera donc visée sur le premier étage de condensation de Vibrato, et la température en sortie de l'étage 1 sera fixée à 100 °C dans la suite de la conception du système.

Concernant l'étage 2, si la température de sortie de cet étage atteint 0 °C, les taux de condensation de toutes les espèces condensables du mélange modélisé sont supérieurs à 97 %.

Les surfaces d'échange, la puissance échangée entre les fluides chaud et froid sont rassemblées dans le **Tableau 4.14**.

Tableau 4.14. Surfaces d'échange et puissances échangées des étages de condensation 1 et 2.

Paramètre	Unité	Étage 1	Étage 2
Température de sortie des gaz	°C	100	0
Température d'entrée du fluide réfrigérant	°C	95	-5
Coefficient d'échange global	$W.m^{-2}.K^{-1}$	170	170
Type d'échangeur	-	Monopasse à contre-courant	Monopasse à contre-courant
Surface d'échange	m^2	0,030	0,219
Puissance échangée	W	279	1206

La valeur du coefficient d'échange global, de 170 $W.m^{-2}.K^{-1}$, est obtenue à partir de données de la littérature, dans l'hypothèse d'hydrocarbures en traces dans un courant de gaz inerte, où le fluide froid est de l'eau (Ludwig, 2001, p. 94).

La puissance échangée dans l'étage 2 est supérieure à celle dans l'étage 1. En effet, la majorité des constituants du mélange, notamment l'eau et l'acide acétique condense dans l'étage 2.

4.2.2.5. Hypothèses et limites du système modélisé

4.2.2.5.1. Hypothèse de représentativité du modèle

Hormis N_2, CO_2 et CO, dix constituants sont retenus dans le modèle. Les constituants pouvant être retenus sont ceux ayant leurs coefficients d'interaction de groupes disponibles. Les espèces majeures, telles que l'eau, trois acides, une cétone, un furane, un anhydrosaccharide et deux phénols, sont prises en compte dans le modèle.

Cependant, certaines espèces quantifiées ne sont pas prises en compte, telles que le formaldéhyde, le glycolaldéhyde ou le 2-furanméthanol. En effet, les décompositions UNIFAC de ces espèces ne sont pas disponibles, les groupes disponibles dans UNIFAC ne peuvent pas représenter certaines fonctions chimiques de ces espèces. D'autre part, les espèces non quantifiées et inconnues ne sont bien entendu pas incluses dans le modèle.

Le débit des constituants condensables du modèle est de 1421 $g.h^{-1}$, soit 69 % du débit total de condensables[28]. On a choisi ici de corriger à la hausse les débits des constituants du modèle pour atteindre le débit total de condensables. Le facteur de correction est donc égal à

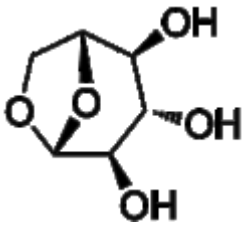
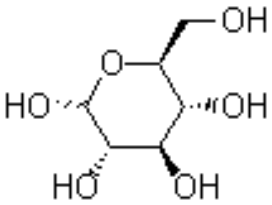
[28] Ce débit total de condensables est estimé par calcul à partir du rendement en condensables mesuré sur Aligator (345 $mg.g^{-1}$) et du débit de biomasse (6 $kg.h^{-1}$).

1/0,69 = 1,45. On fait donc l'hypothèse que la fraction manquante a le même comportement thermodynamique que la fraction modélisée. En effet, le modèle a pour but de représenter les équilibres liquide-vapeur de l'ensemble des espèces condensables. Il n'a donc pas paru pertinent de ne tenir compte directement que des débits des espèces quantifiées.

4.2.2.5.2. Hypothèse de substitution du levoglucosan par le dextrose

Le dextrose a été choisi dans ce modèle, bien que cette espèce n'ait jamais été identifiée en torréfaction. Le but est de représenter l'équilibre liquide-vapeur du levoglucosan, qui ne peut pas être pris en compte dans le modèle. Quelques propriétés de ces deux molécules sont rassemblées dans le **Tableau 4.15**.

Tableau 4.15. Propriétés du levoglucosan et du dextrose.

Molécule	Levoglucosan	Dextrose
Numéro CAS	498-07-7	50-99-7
Formule brute	$C_6H_{10}O_5$	$C_6H_{12}O_6$
Formule topologique		
Température de condensation	384 °C	344 °C

Ces deux molécules ont en commun un cycle carboné portant un atome d'oxygène et trois groupements hydroxyle (cinq pour le dextrose). D'autre part, leurs températures de condensation de corps pur sont très élevées. Ceci amène à utiliser le dextrose pour représenter le comportement thermodynamique du levoglucosan.

4.2.2.5.3. Non-prise en compte de l'étage 3

Enfin, la conception de l'étage 3 ne peut pas s'appuyer sur ce modèle. En effet, ce dernier ne représente pas les équilibres chimiques du système formaldéhyde-méthanol-eau.

4.2.3. Assemblage du système de récupération des espèces condensables

Le système de récupération des condensables est composé de trois étages :

i. Le premier étage est constitué d'un échangeur et de sa cuve de stockage des condensables, d'une pompe et d'un bain thermostaté ;

ii. Le deuxième étage est constitué de deux échangeurs en verre en série, d'un erlenmeyer, d'une pompe et d'un cryostat ;
iii. Le troisième étage est constitué d'un bulleur rempli d'eau déminéralisée et refroidi dans la glace fondante.

Enfin, pour l'analyse des gaz incondensables, le troisième étage est ensuite connecté à une micro-GC.

Les caractéristiques des échangeurs sont rassemblées dans le **Tableau 4.16**.

Tableau 4.16. Caractéristiques des échangeurs du système de condensation.

Paramètre	Unité	Échangeur étage 1	Échangeurs étage 2
Type d'échangeur	-	Multi-tubulaire droit	Réfrigérants à boules type Allihn
Matériau	-	Acier inox	Verre borosilicaté
Nombre de tubes	-	10	-
Diamètre tube	mm	10	-
Longueur tube	mm	500	-
Surface d'échange totale	m^2	0,157	0,111[29]
Température de refroidissement	°C	105	-15
Liquide réfrigérant	-	Monoéthylène glycol + eau	Monoéthylène glycol + eau

Le système de récupération des condensables et la micro-GC sont représentés sur la **Figure 4.17**.

[29] La surface d'échange exacte est inconnue. Celle-ci est estimée en assimilant les seize boules des réfrigérants à des sphères de rayon 47 mm.

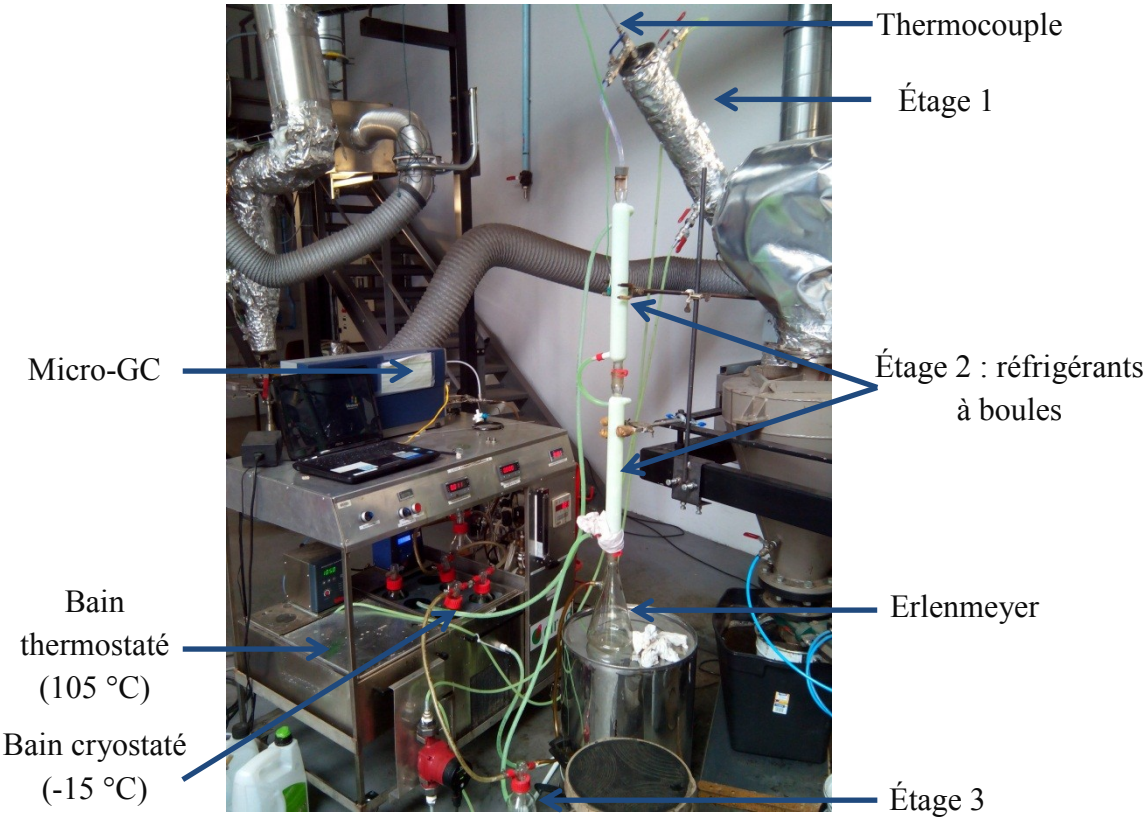


Figure 4.17. Photographie du système de récupération des condensables et micro-GC.

L'échangeur de l'étage 1 est de type multi-tubulaire droit. Le liquide réfrigérant est réchauffé à 105 °C à l'aide d'un bain thermostaté. L'échangeur est recouvert de laine de verre pour limiter les pertes thermiques. D'autre part, un thermocouple est inséré en sortie d'échangeur pour s'assurer que la température des gaz en sortie est égale à la température du liquide réfrigérant (105 °C).

Les deux échangeurs de l'étage 2 sont des réfrigérants à boules de type Allihn en verre borosilicaté. Ils ont pour avantage de faciliter l'observation de l'écoulement de gaz, de pouvoir être pesés avec précision et d'être nettoyables facilement. La section de passage minimale est de 18 mm, donc suffisamment grande pour éviter l'encrassement et le bouchage. L'inconvénient est que la surface d'échange totale (0,111 m^2) est inférieure à celle calculée par le modèle thermodynamique (0,219 m^2).

Néanmoins, deux éléments peuvent nuancer ce résultat :

- l'hypothèse de représentativité des espèces condensables par les espèces incluses dans le modèle implique de multiplier les débits des espèces modélisées par un facteur correctif global (1,45). Ceci concerne donc, notamment, des espèces condensables légères et majoritaires, comme l'eau, l'acide acétique, le 1-hydroxy-2-propanone. Or, les espèces condensables légères sont bien quantifiées par GC-MS. Autrement dit, hormis le glycolaldéhyde et le 2-furanméthanol, il est peu probable que des espèces

condensables légères inconnues mais majoritaires ne soient pas prises en compte dans le modèle. A contrario, il est probable que les espèces condensables non quantifiées donc non représentées soient plutôt des espèces lourdes, telles que des anhydrosaccharides et des composés dérivés de la lignine. Ces espèces auraient donc des températures de condensation élevées. En conclusion, l'application du facteur correctif global aurait tendance à surestimer la surface d'échange de l'étage 2 et à sous-estimer celle de l'étage 1 ;

- dans le modèle, la différence de température entre les gaz de torréfaction et le fluide réfrigérant est fixée à 5 °C. Si cette différence est fixée à 15 °C (le fluide réfrigérant étant alors à -15 °C), la surface d'échange calculée pour l'étage 2 diminue de 0,219 à 0,146 m^2. Il sera donc avantageux de refroidir au maximum le fluide réfrigérant, et ce d'autant plus que la puissance à fournir (1206 W) est très grande.

Ainsi, la surface d'échange de l'étage 2 apparaît comme une limite du système de récupération des condensables : pour un débit supérieur à 2000 $g.h^{-1}$ environ, il est possible que certaines espèces ne condensent pas totalement. Dans ce cas, le bouclage du bilan massique pourrait ne pas atteindre 100 % m/m. Le remplacement des échangeurs à boules par un ou plusieurs échangeurs de surface d'échange supérieure devra être prévu.

4.3. Synthèse et conclusion

Un réacteur de torréfaction appelé Vibrato a été conçu, amélioré et mis au point. Vibrato permet de torréfier des granulés et des plaquettes broyées, à température et atmosphère connues. Le temps de séjour de la biomasse est également facilement réglable. L'originalité majeure de ce réacteur est le système de récupération fractionnée des condensables associé.

Ce système de récupération est composé de trois étages et a pour objectif de piéger sélectivement les condensables en fonction de leurs températures de condensation. Ce système a été conçu et dimensionné à l'aide de ProSimPlus. Un mélange gazeux représentant les gaz de torréfaction a été modélisé. Puis les températures de refroidissement de chaque étage et les surfaces d'échange ont été calculées.

Le réacteur de torréfaction a ensuite été mis au point. Les principaux résultats sont les suivants :

- le débit d'alimentation de biomasse est réglable à l'aide d'un doseur pondéral, entre 1 et 15 $kg.h^{-1}$ pour les granulés, entre 1 et 8 $kg.h^{-1}$ pour les plaquettes broyées ;
- le taux d'O_2 mesuré est faible, l'atmosphère gazeuse est donc inerte. Ces mesures devront néanmoins être confirmées lors d'essais de torréfaction. Le sas rotatif alvéolaire n'est en effet pas étanche, des gaz de torréfaction sont donc susceptibles de sortir par le sas ;
- le temps de séjour est fonction d'un seul paramètre, c'est-à-dire la durée d'arrêt du cycle de marche/arrêt des vibrations du réacteur. Le temps de séjour est donc

facilement réglable, entre 2 et 60 min, pour les quatre biomasses étudiées. De plus, l'écoulement de la biomasse est proche d'un écoulement de type piston ;
- la température au sein du réacteur est régulée et proche de la température de consigne ;
- des essais de torréfaction ont montré que changer le débit de gaz inerte N_2 n'a pas d'influence sur le rendement en solide torréfié ;
- des essais de torréfaction ont également montré que changer le taux de remplissage du réacteur n'influence pas le temps de séjour de la biomasse ;
- enfin, d'autres essais ont montré que changer le taux de remplissage, entre 0,7 et 7 % v/v, influence fortement les transferts thermiques et donc le rendement en solide torréfié. Par conséquent, dans le chapitre suivant, tous les essais seront réalisés à taux de remplissage constant.

Cette phase préliminaire de mise au point et de caractérisation du réacteur, ainsi que de conception du système de condensation, permettra dans la suite d'étudier les produits de torréfaction à l'échelle pilote, et en particulier les espèces condensables.

CHAPITRE 5

Torréfaction et récupération fractionnée des espèces condensables à l'échelle pilote

"Don't try this sh*t at home."
-Norman Wilson

Chapitre 5 Torréfaction et récupération fractionnée des espèces condensables à l'échelle pilote

5.1. Introduction et objectifs

Des expériences de torréfaction de biomasses lignocellulosiques à l'échelle pilote sont menées. Deux séries d'expériences de torréfaction sont réalisées :

i. sur le pin, le frêne, le miscanthus et la paille de blé, à 300 °C pendant 20 min ;
ii. sur le frêne, à 350 °C pendant 6 min, et à 300 °C pendant 12 min.

Les objectifs de la première série d'expériences sont les suivants :

- montrer la faisabilité de la torréfaction et récupération des espèces condensables à l'échelle pilote ;
- récupérer les espèces condensables par condensation étagée et analyser la composition chimique de chaque fraction ;
- évaluer l'influence de la nature de la biomasse sur les rendements et propriétés des produits de torréfaction, en particulier des espèces condensables.

Quant à la deuxième série d'expériences, son objectif est de comparer les propriétés et rendements des produits de torréfaction rapide (350 °C) à ceux de torréfaction lente (300 °C), à perte de masse égale[30].

Pour toutes les expériences, les biomasses ont été séchées à 60 °C pendant 48 h. De la même façon qu'à l'échelle laboratoire, tous les bilans et rendements sont calculés sur base sèche à 60 °C.

[30]Des expériences de torréfaction à 250 °C pendant 60 min ont également été menées, mais la perte de masse n'était pas comparable aux expériences menées à 300 et 350 °C. Ces expériences ne seront donc pas présentées ici.

Tout d'abord, les biomasses étudiées seront présentées. Puis, le protocole d'analyse des produits, mis au point à l'échelle laboratoire, sera adapté et détaillé. Enfin, pour chaque série d'expériences, les bilans massiques et élémentaires seront déterminés. Puis les biomasses torréfiées et les gaz condensables et incondensables seront analysés.

5.2. Biomasses étudiées et adaptation du protocole d'analyse des produits

5.2.1. Biomasses étudiées

Quatre biomasses ont été étudiées : le pin, le frêne, le miscanthus et la paille de blé. Il s'agit des biomasses étudiées dans le cadre du projet INVERTO. Leurs propriétés ont été détaillées dans le **chapitre 3**.

Les plaquettes de pin et de frêne ont subi un protocole de broyage différent de celui utilisé à l'échelle laboratoire.

Le pin et le frêne ont été broyés (broyeur Retsch, SM100) avec une grille d'ouverture 20 mm. En effet, sur le réacteur Vibrato, les alvéoles du sas rotatif sont dimensionnées pour limiter les entrées d'air, mais sont trop petites pour accepter les plaquettes. C'est pourquoi ces dernières ont été broyées. La **Figure 5.1** représente le pin et le frêne après broyage.



Figure 5.1. Photographies (a) du pin, (b) du frêne après broyage.

La distribution granulométrique du pin et du frêne après broyage avec une grille d'ouverture 20 mm sont représentées sur la **Figure 5.2**.

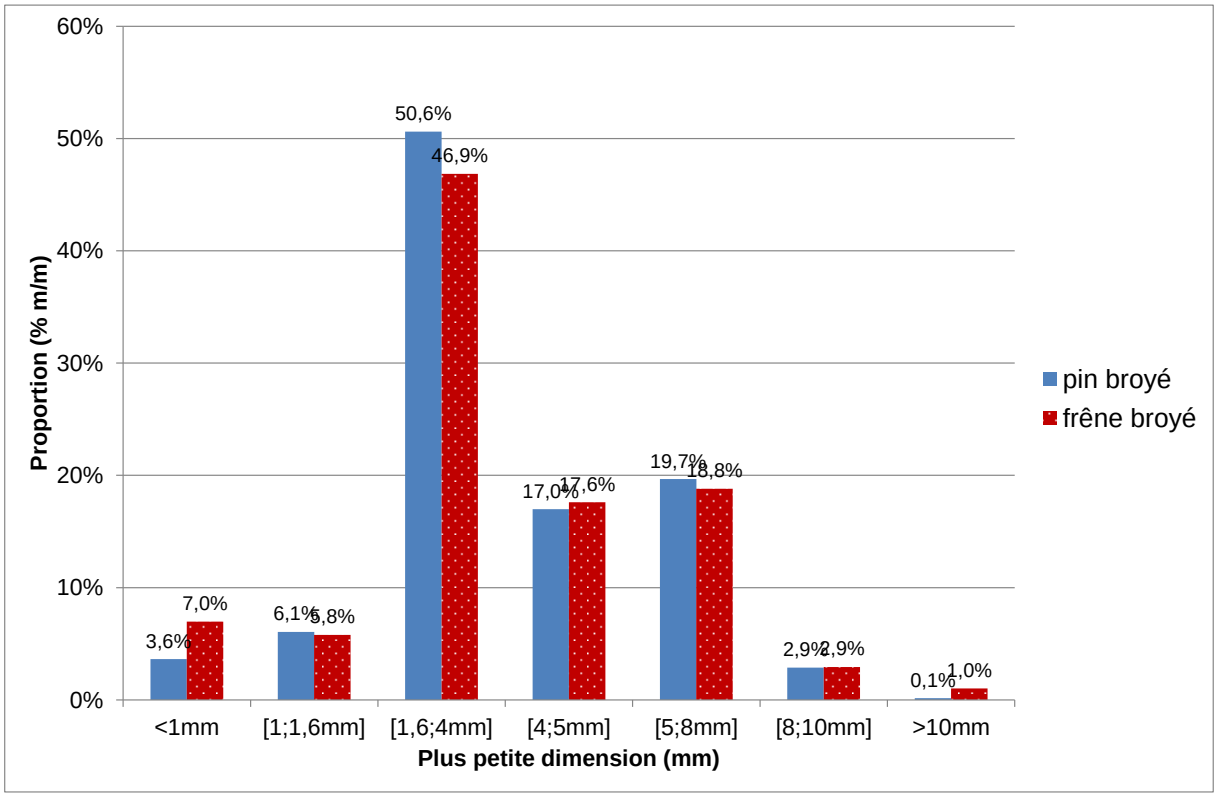


Figure 5.2. Distribution granulométrique du pin et du frêne broyés et étudiés dans Vibrato.

Les distributions granulométriques du pin et du frêne sont très similaires.

La moitié des particules – entre 47 et 51 % m/m – a une granulométrie comprise entre 1,6 et 4 mm. La majorité des particules – 85 % m/m en moyenne – a une granulométrie comprise entre 1,6 et 8 mm.

11 % m/m des particules ont une granulométrie inférieure à 1,6 mm. Une faible fraction (0,6 % m/m) a une granulométrie supérieure à 10 mm.

La masse volumique apparente du pin et du frêne après broyage est donnée dans le **Tableau 5.1**.

Tableau 5.1. Masses volumiques apparentes du pin et du frêne après broyage.

Paramètre	Unité	Pin broyé	Frêne broyé
Masse volumique apparente	$kg.m^{-3}$ base sèche	169 ± 3	249 ± 4

On constate que le broyage n'a pas d'influence sur la masse volumique apparente du pin (171 $kg.m^{-3}$ avant broyage), tandis que celle du frêne augmente légèrement (231 $kg.m^{-3}$ avant

broyage). Ces mesures sont similaires avec celles obtenues dans la littérature (Kaliyan, Vance Morey, 2009 ; Colin, 2014).

5.2.2. Adaptation du protocole d'analyse des produits

La plupart des méthodes d'analyse des solides, espèces condensables et incondensables produits dans Vibrato sont identiques à ceux utilisés dans Aligator. Certaines adaptations sont néanmoins nécessaires et sont présentées dans cette section. Il faut noter par ailleurs que la fraction organique des espèces condensables est analysée par GC-MS, suivant le protocole détaillé dans le **chapitre 3**.

5.2.2.1. Analyse des gaz incondensables

Les gaz incondensables sont analysés en ligne par micro-GC. Le principe d'analyse des gaz par micro-GC est détaillé dans la **section 3.2.3.1**.

Le système d'analyse des gaz incondensables est schématisé sur la **Figure 5.3**. Les gaz passent dans un système de condensation spécifique constitué de quatre flacons bulleurs en série. Ce système de condensation a pour unique but de protéger la micro-GC d'espèces solides ou condensables non piégées en amont. Les trois premiers bulleurs sont plongés dans un cryostat refroidi à -15 °C, le dernier est à température ambiante :

- Les deux premiers bulleurs (numéroté (1) sur la **Figure 5.3**) contiennent de l'isopropanol et piègent les espèces condensables n'ayant pas été préalablement récupérées par le système de récupération de Vibrato. Le deuxième bulleur est équipé d'un fritté pour améliorer les échanges liquide/gaz. Le premier en est dépourvu pour éviter que d'éventuelles particules solides bouchent le fritté ;
- Le troisième bulleur (2) permet de récupérer l'isopropanol éventuellement entraîné par le flux gazeux ;
- Le dernier bulleur (4) est rempli de gel de silice afin de piéger les traces d'eau et d'autres composés volatils et de protéger la micro-GC.

Les gaz passent ensuite par une pompe (5), un débitmètre massique (6) et un compteur de gaz (7), avant d'être analysés en micro-GC (8). Le débitmètre massique permet de contrôler le débit d'aspiration de la pompe, à régler de façon à aspirer la totalité des gaz de torréfaction. Le compteur de gaz mesure le volume de gaz incondensables.

Les analyses par micro-GC sont réalisées une fois le régime permanent atteint. La composition volumique des gaz varie donc peu. Les rendements en gaz incondensables sont ensuite calculés à partir de la composition volumique de chaque gaz donnée par la micro-GC et du volume total de gaz incondensables. La méthode de calcul des rendements est détaillée en **Annexe B**.

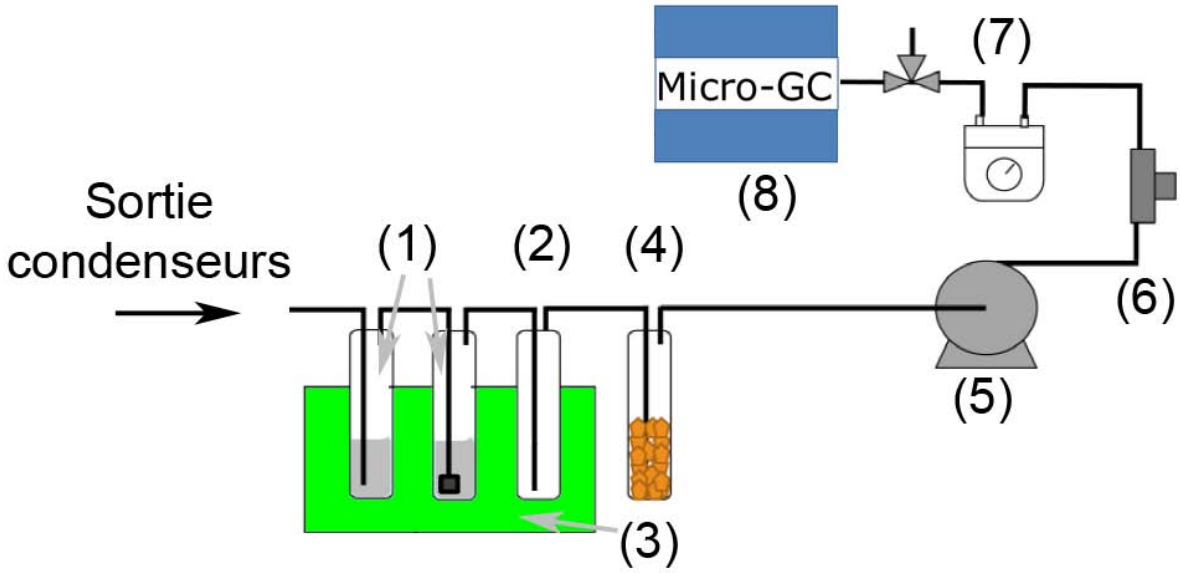


Figure 5.3. Schéma du système d'analyse des gaz incondensables utilisé dans Vibrato.

(1) Bulleurs dans l'isopropanol
(2) Bulleur vide
(3) Bain cryostaté
(4) Bulleur avec gel de silice
(5) Pompe
(6) Débitmètre
(7) Compteur de gaz
(8) Micro-GC

5.2.2.2. *Mesure de la teneur en eau des espèces condensables*

La teneur en eau des espèces condensables est déterminée à l'aide d'un titrateur volumétrique Karl Fischer. Le principe de la mesure est détaillé dans la **section 3.2.3.2**.

Contrairement aux échantillons produits sur Aligator, la teneur en eau des condensables produits dans Vibrato peut être déterminée directement. En effet, ceux-ci ne sont pas dilués dans l'acétone.

5.3. Protocole expérimental

Le déroulement d'un essai de torréfaction dans Vibrato est détaillé ci-après.

La chambre de post-combustion[31], les résistances et la micro-GC sont mises en route en début d'expérience.

Les pièces du système de condensation sont pesées (Mettler Toledo PE6000, d = e = 0,1 g) afin de déterminer, en fin d'expérience, les masses d'espèces condensables et de calculer les rendements correspondants. Le système de condensation est ensuite installé, la pompe de

[31] Contrairement à ce qui était souhaité initialement, la chambre de post-combustion n'est connectée au réacteur Vibrato que pendant la phase de mise en régime et en fin d'expérience. Lorsque le système de récupération des espèces condensables est connecté au réacteur, c'est la pompe du système d'analyse des gaz incondensables qui prend le relais.

l'étage chaud (+105 °C) et celle de l'étage froid (-15 °C) sont connectées au système de condensation.

Une fois que le réacteur a atteint la température de consigne, le débit de N_2, le débit de biomasse et les fréquences de vibration (imposant le temps de séjour) sont fixés.

Une fois le régime permanent établi (après une durée égale à deux fois le temps de séjour), un seau vide, de masse connue, est installé afin de recueillir le solide torréfié. La durée du prélèvement du solide torréfié est chronométrée et permet de calculer le rendement correspondant en fin d'expérience.

En parallèle, le système de condensation et d'analyse des gaz incondensables est connecté au réacteur. Le volume de gaz incondensables aspiré est mesuré par le compteur de gaz, afin de calculer les rendements en gaz incondensables. La durée du prélèvement des gaz est également chronométrée. Le débit de la pompe est réglé de façon à aspirer les gaz de torréfaction sans faire entrer d'air dans le réacteur. La concentration en O_2 au sein du réacteur est contrôlée à l'aide de la micro-GC. D'autre part, la température des gaz en sortie du condenseur de l'étage 1 est ponctuellement vérifiée à l'aide d'un thermocouple de type K.

En fin d'expérience, le système de condensation est déconnecté du réacteur, et les gaz de torréfaction sont de nouveau aspirés par la chambre de post-combustion.

Le seau servant à peser la biomasse torréfiée est remplacé par un autre seau. Le tube réacteur est alors vidé. La masse de biomasse à l'intérieur du réacteur est alors pesée à l'aide du deuxième seau, afin de calculer le taux de remplissage du réacteur[32].

Enfin, la biomasse torréfiée et les pièces du système de condensation sont pesées.

5.4. Torréfaction de pin, frêne, miscanthus et paille de blé

5.4.1. Introduction

On rappelle que dans cette série d'expériences, des plaquettes de pin et de frêne et des granulés de miscanthus et de paille de blé sont torréfiés à 300 °C pendant 20 min.

Un seul couple température/temps de séjour a été retenu, à savoir 300 °C pendant 20 min. Ce choix a été fait afin que la perte de masse soit significative pour le pin tout en restant inférieure à 50 % pour les autres biomasses, notamment la paille de blé.

5.4.2. Conditions opératoires

Les conditions opératoires sont détaillées dans le **Tableau 5.2**.

[32] Pour calculer le taux de remplissage, la masse volumique apparente est supposée uniforme et prise par hypothèse égale à la masse volumique apparente de la biomasse brute.

Tableau 5.2. Conditions opératoires des expériences de torréfaction de pin, frêne, miscanthus et paille de blé dans Vibrato.

Paramètre	Unité	Pin	Frêne	Miscanthus	Paille de blé
Température	°C	300	300	300	300
Temps de séjour	min	20	20	20	20
Débit de N_2	$NL.min^{-1}$	3	3	3	3
Durée d'essai	min	60	36	27	21
Masse de biomasse entrée	g	2009	1775	2647	2074
Débit de biomasse	$g.h^{-1}$	2000	3000	6000	6000
Température étage 1	°C	105	105	105	105
Température étage 2	°C	-15	-15	-15	-15
Température étage 3	°C	0	0	0	0

Les quatre expériences de torréfaction ont été menées à 300 °C, avec un temps de séjour de la biomasse de 20 min et un débit de gaz inerte N_2 de 3 $NL.min^{-1}$.

D'autre part, les expériences sont suffisamment longues pour que les solides et espèces condensables puissent être pesés avec précision.

Enfin, si la température de l'étage 2 est fixée à -15 °C, la puissance du bain cryostaté est insuffisante pour maintenir le liquide réfrigérant à cette température pendant toute l'expérience. En fin d'expérience, la température du liquide réfrigérant remonte entre -5 et 0 °C.

Les débits, taux de remplissage et bilans globaux sont détaillés dans le **Tableau 5.3**.

Tableau 5.3. Débits, taux de remplissage et bilans résultants des expériences de torréfaction de pin, frêne, miscanthus et paille de blé dans Vibrato.

Paramètre	Unité	Pin	Frêne	Miscanthus	Paille de blé
Débit de biomasse torréfiée	$g.h^{-1}$	1757	1978	3832	3090
Débit de condensables	$g.h^{-1}$	136	609	1497	1719
Débit d'incondensables	$g.h^{-1}$	59	188	467	621
Taux de remplissage	% v/v	12,0	10,9	10,3	10,7
Débit de pompage des gaz*	$NL.min^{-1}$	1,1	3,8	7,8	7,1
Teneur en O_2	% v/v	2,2	2,4	1,9	0,8
Bilan massique global	% m/m	96,8	92,8	96,4	90,3

* fixé et mesuré en aval des condenseurs, donc ne tient compte que des gaz incondensables.

Les expériences sont menées à taux de remplissage théorique constant. On constate néanmoins de petites variations, dues à des pertes de masse différentes suivant la biomasse étudiée.

Afin de conserver le taux de remplissage théorique constant, le débit massique de biomasse en entrée est ajusté, en fonction de la masse volumique apparente de chacune des biomasses.

Le débit de pompage des gaz condensables et incondensables varie suivant l'essai. Ce paramètre doit être réglé finement afin d'aspirer le maximum de gaz de torréfaction et éviter une fuite par le sas rotatif alvéolaire, sans faire entrer d'air dans le réacteur. Les valeurs de débit de pompage indiquées dans le tableau ne tiennent compte que des gaz incondensables, puisque les espèces condensables sont piégées avant.

Les analyses par micro-GC permettent de contrôler la teneur en O_2 au sein du réacteur. Dans ces expériences, la teneur en O_2 est comprise entre 0,8 et 2,4 % v/v. En régime permanent, cette teneur évolue peu avec le temps. Le réacteur présente des fuites par lesquelles de l'air peut rentrer. Le sas rotatif alvéolaire a été identifié comme la principale source de fuite. La teneur en O_2 reste néanmoins faible. Ce résultat est donc satisfaisant.

5.4.3. Bilans

5.4.3.1. Bilans massiques

Les bilans massiques détaillés pour les expériences de torréfaction sur les quatre biomasses à 300 °C sont représentés sur la **Figure 5.4**.

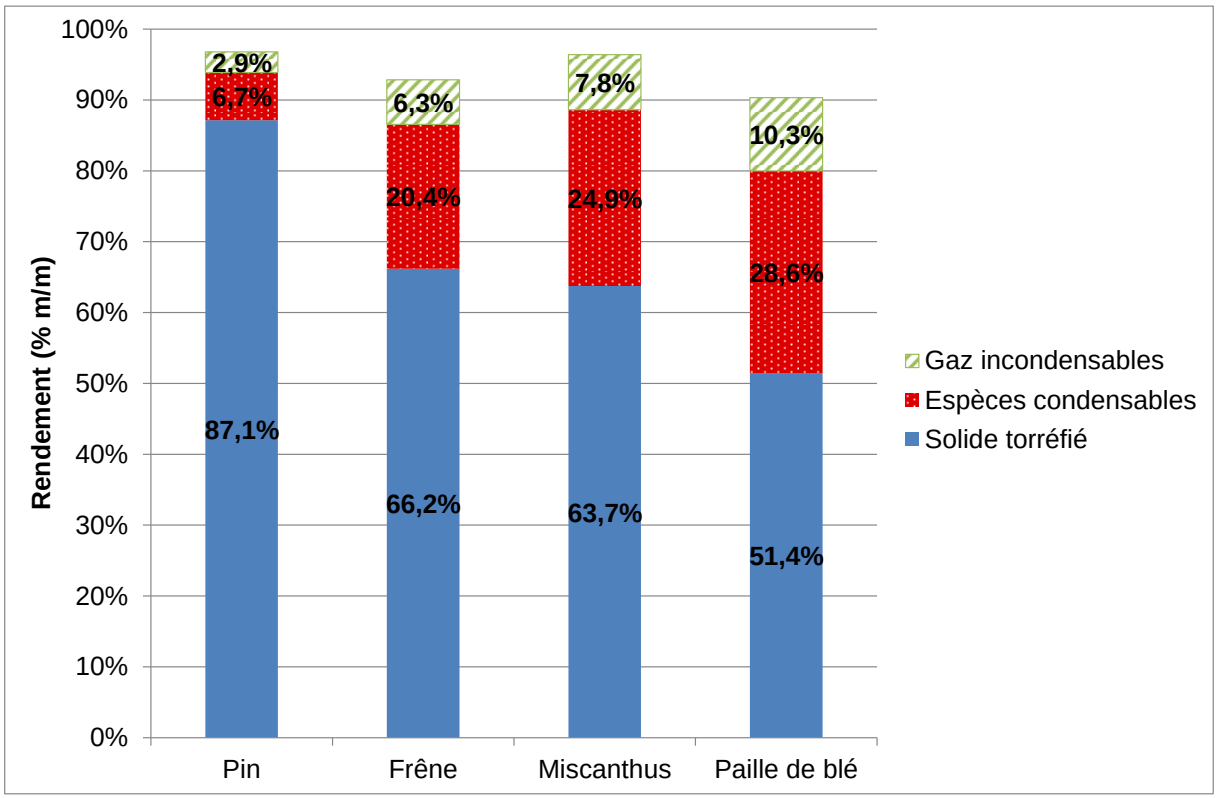


Figure 5.4. Bilans massiques détaillés des expériences de torréfaction de pin, frêne, miscanthus et paille de blé, à 300 °C pendant 20 min, dans Vibrato.

Les bilans massiques bouclent entre 90,3 et 96,8 % m/m. Ces bilans restent donc satisfaisants. D'autre part, le type de biomasse influence fortement la perte de masse. Par ordre croissant de perte de masse, on obtient : pin < frêne < miscanthus < paille de blé. Cet ordre est conservé pour les rendements en gaz condensables et incondensables. Ces résultats confirment les tendances observées à l'échelle laboratoire.

Comment expliquer la fraction manquante du bilan massique ?

La fraction manquante est imputable aux espèces condensables et incondensables non aspirées par la pompe. Il est probable que ces espèces fuient en grande partie par le sas rotatif alvéolaire. En outre, il semble peu probable que certaines espèces s'échappent préférentiellement par rapport aux autres. On peut donc supposer que la composition chimique de la fraction manquante est similaire à celle de la fraction condensable et incondensable récupérée et analysée.

Les bilans massiques aux échelles laboratoire et pilote sont-ils comparables ?

Les pertes de masse des expériences de torréfaction du pin, du frêne et du miscanthus sont inférieures à l'échelle pilote par rapport à celles obtenues à l'échelle laboratoire. Ceci est cohérent puisque le temps de séjour est inférieur.

Si l'on compare les expériences aux échelles laboratoire et pilote, pour la paille de blé, les rendements en solide sont respectivement de 49 et 51 % m/m, les temps de séjour respectifs étant de 45 et 20 min. Les pertes de masse sont donc très proches, alors qu'à l'échelle pilote, le temps de séjour est plus court. Ceci pourrait s'expliquer par l'apparition de réactions exothermiques dans le cas d'un lit de particules à grande échelle. Cavagnol (2013) a montré que des réactions exothermiques apparaissent lors de la torréfaction d'une planche de hêtre. La conséquence de ces réactions exothermiques est que la température au centre de la planche est supérieure (jusqu'à 320 °C) à la température du gaz (280 °C). La torréfaction est donc plus sévère dans ce cas.

Lors d'expériences de torréfaction d'épicéa en four tournant, Strandberg et al. (2015) observent une température de gaz au sein du réacteur supérieure à la température de paroi, et l'expliquent par des réactions exothermiques.

5.4.3.2. Bilans élémentaires

Les bilans élémentaires globaux CHO des expériences de torréfaction dans Vibrato sont rassemblés dans le **Tableau 5.4**. Ils tiennent compte des compositions du solide et des espèces condensables et incondensables.

Tableau 5.4. Bilans élémentaires globaux CHO (% m/m) des expériences de torréfaction dans Vibrato.

Condition opératoire \ Élément (% m/m)	C	H	O
Pin 300 °C	102,0	90,7	87,5
Frêne 300 °C	90,4	87,9	81,9
Miscanthus 300 °C	89,7	85,1	81,5
Paille de blé 300 °C	84,4	75,6	71,8
Moyenne	91,6	84,8	80,7

Les bilans élémentaires sont satisfaisants pour le pin, et bouclent moins bien pour la paille de blé. Ceci est cohérent avec le bilan massique, car il boucle à 97 % m/m pour le pin, et à 90 % m/m pour la paille de blé.

La fraction manquante du bilan est attribuable aux espèces condensables non piégées et incondensables non analysées. Il est probable que cette fraction est majoritairement composée d'eau, de CO_2, de CO, ce qui améliorerait fortement les bilans élémentaires, en particulier les bilans en oxygène.

5.4.4. Analyse des produits de torréfaction

5.4.4.1. Analyse des biomasses torréfiées

Les biomasses brutes et torréfiées sont représentées sur la **Figure 5.5**.

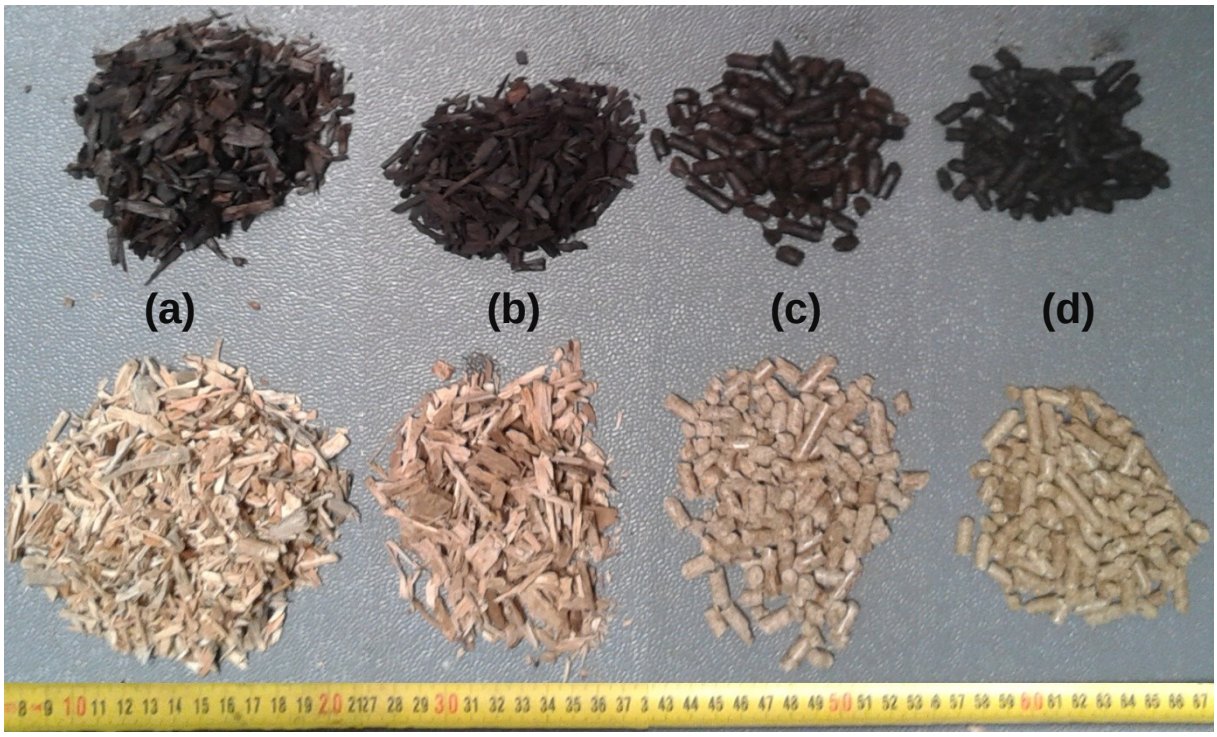


Figure 5.5. Photographies (a) du pin, (b) frêne, (c) miscanthus et (d) de la paille de blé, bruts et torréfiés à 300 °C pendant 20 min dans Vibrato.

L'apparence des biomasses torréfiées est uniforme. Le pin est la biomasse la moins sombre, suivie du frêne, du miscanthus, et de la paille de blé. Cet ordre correspond à l'ordre croissant de perte de masse.

Par rapport aux biomasses torréfiées à l'échelle laboratoire, le pin, le frêne et le miscanthus torréfiés à l'échelle pilote paraissent moins sombres, ce qui correspond effectivement à un traitement thermique moins sévère. Quant à la paille de blé, son apparence est identique.

Les propriétés des biomasses torréfiées sont détaillées dans le **Tableau 5.5**.

Pour toutes les biomasses, la teneur en C du solide torréfié augmente, tandis que les teneurs en H et O diminuent par rapport à la biomasse brute. La teneur en N, très faible dans les biomasses initiales, semble augmenter légèrement. Le pouvoir calorifique inférieur du solide torréfié augmente.

Par rapport au pin, frêne et miscanthus torréfiés à 300 °C pendant 45 min sur Aligator, ces biomasses torréfiées dans Vibrato ont une teneur en C plus faible, une teneur en O plus élevée, et donc un PCI plus faible. Ce résultat est cohérent puisque le temps de séjour et la perte de masse sont inférieurs. Quant à la paille de blé, les pertes de masse des expériences sur Aligator et Vibrato sont quasiment égales. Les compositions élémentaires CHO sont également très proches.

Les résultats obtenus à l'échelle pilote confirment donc les tendances observées à l'échelle laboratoire.

Tableau 5.5. Analyses ultimes, analyses immédiates, PCI et rendements énergétiques des biomasses brutes et torréfiées dans Vibrato.

Condition opératoire	C	H	N	O	Humidité	Matières volatiles	Cendres	Carbone fixe	PCI	Rendement énergétique
Unité	% m/m sec (base 105 °C)				% m/m base humide	% m/m sec (base 105 °C)			$MJ.kg^{-1}$ sec	% base sèche
Norme	XP CEN/TS 15104			Par différence	NF EN 14774 1	XP CEN/TS 15148	XP CEN/TS 147775	Par différence	XP CEN/TS 14918	-
Pin brut	51,3	6,0	0,1	42,3	3,0	86,7	0,4	12,9	19,2	N/A
Pin 300 °C	55,8	5,8	0,2	37,6	0	73,2	0,7	26,1	21,1	98,5
Frêne brut	49,2	5,6	0,2	43,3	3,8	82,1	1,7	16,2	18,1	N/A
Frêne 300 °C	56,9	5,6	0,3	34,5	0	64,9	2,7	32,4	22,2	84,4
Miscanthus brut	48,4	5,8	0,2	42,9	1,7	82,2	2,7	15,1	17,9	N/A
Miscanthus 300 °C	57,1	5,5	0,3	32,7	0	61,8	4,5	33,7	21,8	78,9
Paille de blé brute	45,3	5,6	0,9	40,2	3,5	76,3	8	15,7	16,8	N/A
Paille de blé 300 °C	57,3	4,8	1,3	22,0	0	45,0	14,7	40,3	22,2	70,3

5.4.4.2. *Analyse des gaz incondensables*

La micro-GC permet de mesurer la concentration volumique des gaz incondensables. Les teneurs et rendements en CO_2 et CO sont rassemblés dans le **Tableau 5.6**.

Tableau 5.6. Composition des gaz incondensables (% m/m) et rendements (mg.g^{-1} biomasse) en CO_2 et CO pour les expériences de torréfaction dans Vibrato.

	Pin	Frêne	Miscanthus	Paille de blé
Teneur CO_2 (% m/m)	77,9	79,2	72,9	73,1
Teneur CO (% m/m)	22,1	20,8	27,1	26,9
Rendement CO_2 (mg.g^{-1} biomasse)	22,8	49,9	56,7	75,6
Rendement CO (mg.g^{-1} biomasse)	6,5	13,1	21,1	27,8

En moyenne, CO_2 et CO représentent respectivement 75,8 et 24,2 % m/m des gaz incondensables analysés. D'autre part, la teneur en CO du miscanthus et de la paille de blé est supérieure à celles du pin et du frêne. Ces résultats à l'échelle pilote sont donc très similaires à ceux obtenus à l'échelle laboratoire[33].

5.4.4.3. *Analyse des espèces condensables*

Dans cette section, seront analysés :

i. L'aspect des espèces condensables ;
ii. la répartition massique globale et détaillée des condensables par étage ;
iii. la quantification et la composition chimique des condensables de chaque étage ;
iv. la répartition des condensables en fonction de leurs températures de condensation ;
v. et enfin la composition élémentaire des condensables de chaque étage.

5.4.4.3.1. Aspect des espèces condensables

Les espèces condensables des étages 1, 2 et 3 sont représentées sur la **Figure 5.6**.

[33] Les teneurs moyennes des gaz incondensables en CO_2 et CO mesurées sur les expériences dans Aligator sont respectivement de 73,6 et 26,4 % m/m (cf. **section 3.3.3.2**).

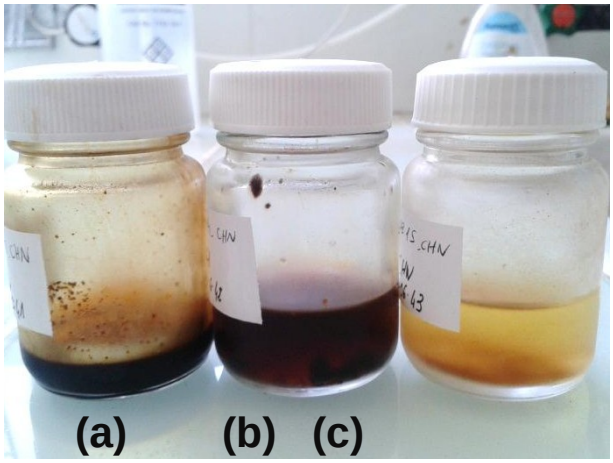


Figure 5.6. Photographie des condensables de (a) l'étage 1, (b) l'étage 2, (c) et l'étage 3 de l'essai de torréfaction de frêne dans Vibrato (300 °C, 20 min).

Les condensables récupérés dans l'étage 1 (+105 °C) ont une apparence similaire pour les quatre biomasses étudiées. Ils sont noirs, très visqueux voire solides à température ambiante. Leur apparence est similaire à celle des huiles de pyrolyse (Pollard, 2009, p. 62).

L'apparence des condensables récupérés dans l'étage 2 (-15 °C) diffèrent légèrement entre eux : les condensables du pin sont plus clairs que ceux des trois autres biomasses. Mais globalement, par rapport aux condensables de l'étage 1, ils sont plus clairs et beaucoup moins visqueux. Ces différences de couleur et de viscosité laissent supposer qu'il y a peu d'eau dans les condensables de l'étage 1, et davantage dans ceux de l'étage 2. Des particules, probablement entraînées par les gaz, sont également présentes.

Dans l'étage 3 (barbotage dans l'eau à 0 °C), l'eau se colore en jaune-orangé voire marron suivant le débit de biomasse en entrée. Cette coloration indique que des espèces condensables sont aussi piégées dans cet étage.

5.4.4.3.2. Répartition massique globale des condensables par étage

Pour chaque expérience de torréfaction, la répartition massique globale des condensables étage par étage est représentée sur la **Figure 5.7**. Chaque fraction condensée est pesée, la masse totale est égale à la somme des trois pesées. Le total est donc égal à 100 % m/m par construction. Pour l'étage 3, comme les gaz de torréfaction barbotent dans l'eau, on fait l'hypothèse que cette eau ne s'évapore pas.

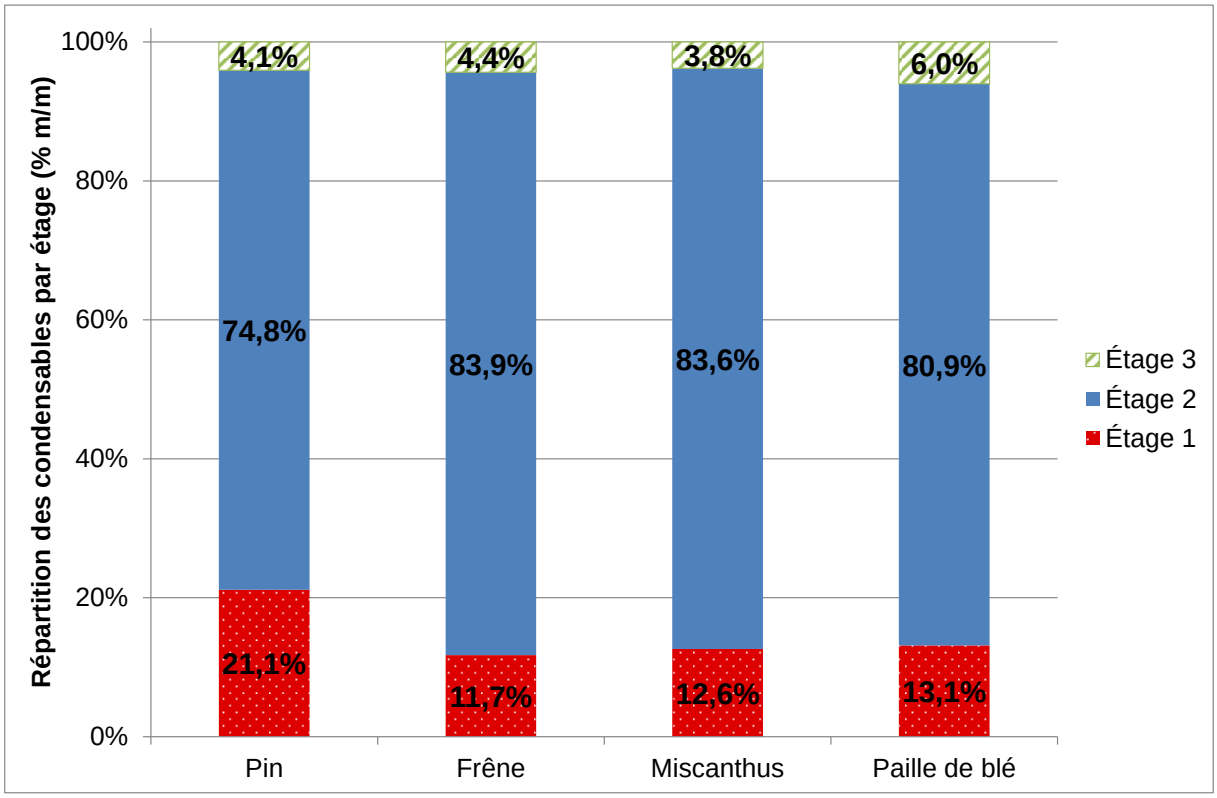


Figure 5.7. Répartition massique globale des espèces condensables par étage, pour les quatre expériences de torréfaction dans Vibrato.

Pour le frêne, le miscanthus et la paille de blé, la fraction condensée dans l'étage 1, refroidi à 105 °C, représente en moyenne 12 % m/m du total des espèces condensables. Pour le pin, cette fraction représente 21 % m/m. Quant à la fraction condensée dans l'étage 2, refroidi à -15 °C, elle représente 82 % m/m, pour le frêne, le miscanthus et la paille de blé. Cette même fraction représente 75 % m/m dans le cas du pin. Enfin, pour les quatre biomasses, la fraction récupérée dans l'étage 3 représente environ 5 % m/m.

5.4.4.3.3. Répartition massique détaillée des condensables par étage

La répartition massique des familles de condensables par étage est représentée sur la **Figure 5.8**. Les valeurs représentées correspondent aux moyennes des quatre expériences. Ces valeurs sont obtenues connaissant la masse et la composition chimique de chaque fraction. Le total est donc égal à 100 % m/m par construction.

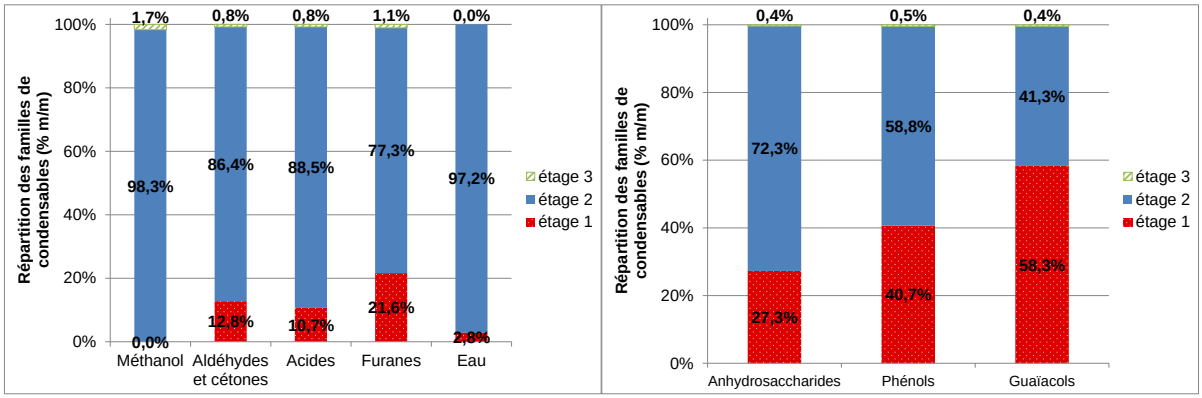


Figure 5.8. Répartition massique des familles de condensables par étage (% m/m, moyenne des quatre expériences).

L'eau, le méthanol, les acides, aldéhydes et cétones sont majoritairement récupérés dans l'étage 2 – respectivement 97, 98, 89 et 86 % m/m –, et dans une moindre mesure dans l'étage 1.

En revanche, les furanes, anhydrosaccharides, phénols et guaïacols se répartissent de façon plus équilibrée entre les étages 1 et 2 : respectivement 22, 27, 41 et 58 % m/m de ces condensables sont dans l'étage 1.

Pour toutes les familles, la fraction condensée dans l'étage 3 est faible.

Le modèle prévoyant la répartition des condensables en fonction des températures de refroidissement décrit donc plutôt bien les résultats observés expérimentalement. Néanmoins, théoriquement, l'eau et les autres espèces légères ne devraient pas condenser au-dessus de 90 °C (cf. **section 4.2.2.4**). Ainsi, les coupes obtenues expérimentalement ne sont pas aussi nettes que celles décrites par le modèle. Ces résultats sont similaires à ceux obtenus par Pollard (2009). En effet, dans ses travaux, l'essentiel de l'eau et de l'acide acétique est récupéré dans le dernier étage. Mais de plus faibles quantités sont également récupérées dans les étages refroidis entre 75 et 170 °C.

5.4.4.3.4. Taux de quantification et composition chimique des condensables par étage

Les teneurs en eau, la fraction organique quantifiée et la fraction non quantifiée pour chaque étage et pour chaque biomasse sont représentées sur la **Figure 5.9**.

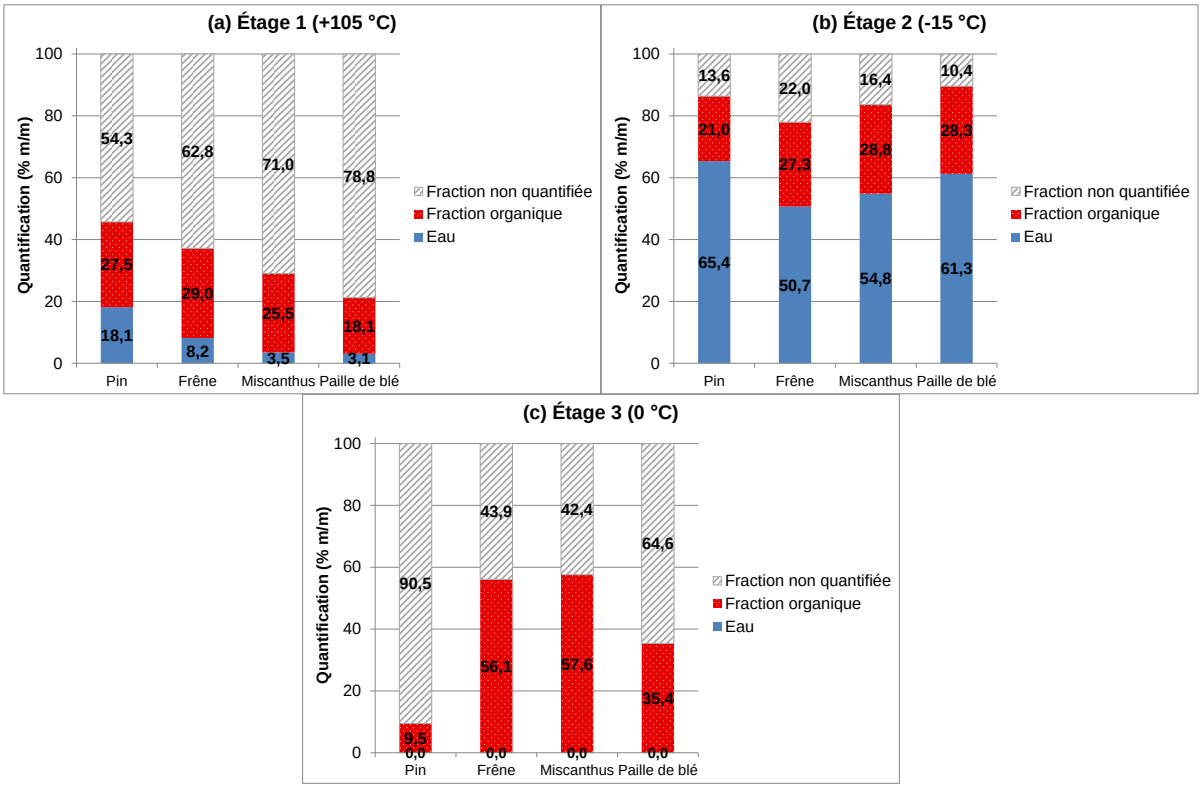


Figure 5.9. Teneur en eau, fraction organique et fraction non quantifiée de (a) l'étage 1, (b) l'étage 2, (c) et l'étage 3 du système de récupération des condensables dans Vibrato.

La teneur en eau de l'étage 1 est comprise entre 3 et 18 % m/m. La fraction condensée dans l'étage 1 a donc une faible teneur en eau. La fraction organique quantifiée représente entre 18 et 28 % m/m. Enfin, deux tiers des condensables de l'étage 1 ne sont pas quantifiés.

La teneur en eau de l'étage 2 est comprise entre 51 et 65 % m/m, c'est l'espèce condensable majoritaire. La fraction organique quantifiée représente entre 21 et 29 % m/m. Enfin, la fraction non quantifiée représente en moyenne 16 % des condensables de l'étage 2.

Quant à la composition des condensables de l'étage 3, celle-ci varie fortement en fonction du type de biomasse. La fraction organique quantifiée représente entre 10 et 58 % m/m des condensables de l'étage 3. La teneur en eau des condensables est supposée nulle. Ces résultats doivent néanmoins être considérés avec précaution, étant donné l'incertitude sur la pesée de cette fraction.

La composition chimique détaillée par famille, par étage et par essai de torréfaction est rassemblée dans le **Tableau 5.7**.

Tableau 5.7. Composition chimique détaillée (% m/m) par famille, par étage et par essai de torréfaction (300 °C pendant 20 min).

Composition chimique	Étage 1				
(% m/m)	Pin	Frêne	Miscanthus	PDB	Moyenne biomasses
Eau	18,1	8,2	3,5	3,1	8,2
Acides	7,2	9,1	6,7	6,7	7,4
Aldéhydes et cétones	8,5	6,3	6,2	3,4	6,1
Méthanol	NQ	NQ	NQ	NQ	NQ
Furanes	2,6	3,8	3,2	1,9	2,9
Guaïacols	5,0	9,0	8,7	5,0	6,9
Anhydrosaccharides	3,9	0,5	0,0	0,5	1,2
Phénols	0,2	0,2	0,6	0,6	0,4
Autres familles minoritaires	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0
Fraction non quantifiée	54,3	62,8	71,0	78,8	66,7

Composition chimique	Étage 2				
(% m/m)	Pin	Frêne	Miscanthus	PDB	Moyenne biomasses
Eau	65,4	50,7	54,8	61,3	58,0
Acides	9,2	14,2	13,1	10,5	11,8
Aldéhydes et cétones	6,8	6,4	9,7	12,2	8,8
Méthanol	2,4	3,3	1,9	2,7	2,6
Furanes	1,8	1,7	2,0	1,7	1,8
Guaïacols	0,5	1,0	1,6	0,6	0,9
Anhydrosaccharides	0,3	0,5	0,3	0,5	0,4
Phénols	0,0	0,1	0,2	0,1	0,1
Autres familles minoritaires	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Fraction non quantifiée	13,6	22,0	16,4	10,4	15,6

Composition chimique	Étage 3				
(% m/m)	Pin	Frêne	Miscanthus	PDB	Moyenne biomasses
Eau	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Acides	0,0	27,8	27,5	13,4	17,2
Aldéhydes et cétones	4,2	10,6	17,6	12,2	11,1
Méthanol	4,8	12,4	4,4	4,1	6,4
Furanes	0,4	3,8	5,0	3,9	3,3
Guaïacols	0,1	1,2	2,4	1,2	1,2
Anhydrosaccharides	0,0	0,3	0,3	0,3	0,2
Phénols	0,0	0,0	0,4	0,2	0,1
Autres familles minoritaires	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Fraction non quantifiée	90,5	43,9	42,4	64,6	60,4

NQ : non quantifiable

Quelle est la composition chimique des espèces condensables de chaque étage ?

On rappelle que la fraction organique quantifiée est faible, en moyenne 25 % m/m, et que deux tiers des condensables de l'étage 1 ne sont pas quantifiés. Cette fraction quantifiée comprend des acides, des furanes, des aldéhydes et cétones (respectivement 7, 3 et 6 % m/m),

mais également des guaïacols, anhydrosaccharides et phénols (respectivement 7, 1 et 0,4 % m/m). Concernant la teneur en anhydrosaccharides, c'est le pin qui présente la plus forte teneur dans l'étage 1 : 4 % m/m pour le pin, entre 0 et 0,5 % m/m pour les autres biomasses. Enfin, le méthanol n'est pas détecté.

Les condensable de l'étage 2 sont constitués d'eau à 58 % m/m, en moyenne. Les acides, aldéhydes et cétones sont les constituants majoritaires des condensables de l'étage 2 (respectivement 12 et 9 % m/m). Le méthanol représente en moyenne 3 % m/m des condensables de l'étage 2, alors qu'il n'est pas détecté dans l'étage 1. Enfin, les guaïacols, phénols et anhydrosaccharides sont en faible proportion (moins de 1 % m/m), et en plus faible proportion que dans l'étage 1.

Les condensables de l'étage 3 contiennent des acides, du méthanol, des aldéhydes et cétones (respectivement 17, 6 et 11 % m/m). La forte teneur en méthanol peut s'expliquer par le fait que c'est l'espèce la plus volatile d'après le modèle développé. Les autres familles sont en faible proportion. D'autre part, la composition chimique varie fortement en fonction du type de biomasse. Néanmoins, l'incertitude sur la pesée de cette fraction est grande, et rend incertaine la quantification des condensables de cette fraction.

On rappelle que le barbotage des gaz de torréfaction dans l'eau a pour objectif de piéger le formaldéhyde. Or, celui-ci représente moins de 1 % m/m des condensables de l'étage 3.

Les compositions chimiques des espèces condensables pour chaque étage et pour les quatre expériences sont détaillées en **Annexe H**.

Constate-t-on des différences de compositions chimiques entre les trois étages ?

Les compositions chimiques des espèces condensables sont très différentes suivant les étages. La fraction de l'étage 1 est plus fortement concentrée en composés lourds que celle de l'étage 2. Quant aux composés légers, en particulier l'eau et le méthanol, c'est l'inverse : leurs teneurs sont plus grandes dans l'étage 2. Concernant l'étage 3, celui-ci piège essentiellement des composés légers non condensés préalablement.

En quoi le changement d'échelle peut-il améliorer la caractérisation des espèces condensables ?

Le fait que les espèces condensables peuvent être récupérées sans solvant dans Vibrato présente plusieurs avantages : la composition élémentaire CHO est mesurable (cf. **section 5.4.4.3.6**). De plus, le pH, la viscosité, le PCI, la distribution des masses molaires (par GPC), la teneur en lignine pyrolytique et l'effet du vieillissement (Lehto et al., 2014) pourraient également être déterminés.

D'autre part, la récupération fractionnée des espèces condensables présente un intérêt d'un point de vue analytique. En effet, la fraction non quantifiée dans les espèces condensables de l'étage 1est très importante : elle atteint 71 % m/m dans le cas de la paille de blé torréfiée. Les

efforts d'analyse des espèces condensables devraient donc se porter prioritairement sur cette fraction condensée à haute température. Outre les espèces quantifiées, il est probable que cette fraction contient également des espèces à haute masse molaire, dont certaines ne seraient pas identifiables en GC-MS.

Quelles informations l'analyse qualitative par GC-MS des espèces condensables de l'étage 1 apporte-t-elle ?

Tout d'abord, il faut préciser que la majorité des pics ayant les plus grandes aires sont déjà identifiés et quantifiés.

D'autres espèces non étalonnées ont également pu être identifiées. Il s'agit notamment du méthoxyeugénol, du 1,2,4-triméthoxybenzène, de l'acétosyringone, de la vanilline. Ces molécules sont représentées sur la **Figure 5.10**.

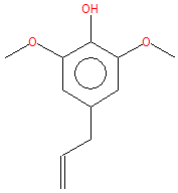
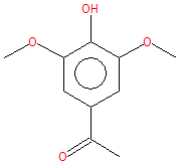
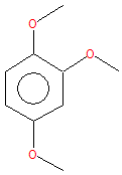
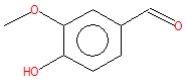
				
	Méthoxyeugénol	Acétosyringone	1,2,4-triméthoxybenzène	Vanilline
# CAS	6627-88-9	2478-38-8	135-77-3	121-33-5
	Probablement issu de la lignine de type S	Probablement issu de la lignine de type S	Issu de la lignine (peut-être de type G)	Issu de la lignine (peut-être de type G)

Figure 5.10. Quelques espèces condensables identifiées dans la fraction condensée dans l'étage 1 dans Vibrato.

Quelques espèces identifiées sont issues de la dégradation de la lignine. Par exemple, le méthoxyeugénol et l'acétosyringone ont une structure chimique très proche du monolignol de type S : ils ont en commun un cycle phénolique et deux groupements méthoxy en C_3 et C_5.

Quant aux pics non identifiés, un pic majoritaire apparaît autour de 36 min, plusieurs espèces semblent co-éluées, ce qui empêche l'identification. La déconvolution spectrale de ce pic a également été réalisée mais n'a pas permis d'identifier les espèces co-éluées. Par ailleurs, la plupart des autres pics apparaît en fin de chromatogramme (après 50 min). Ceci confirme qu'il s'agit d'espèces lourdes qui pourraient être issues de la lignine et/ou de la cellulose. Néanmoins, ces pics sont peu nombreux. Il est donc peu probable que leur quantification suffise à diminuer significativement la fraction non quantifiée.

5.4.4.3.5. Répartition des espèces condensables et températures de condensation

La **Figure 5.11** représente, pour chaque espèce condensable, en ordonnée sa fraction condensée dans l'étage 1[34], et en abscisse sa température de condensation sous forme de corps pur, à pression atmosphérique. Par exemple, la température de condensation de l'hydroquinone étant de 285 °C, en moyenne 17 % m/m de l'hydroquinone sont récupérés dans l'étage 1 (donc le reste, 83 % m/m, est récupéré dans les étages 2et 3).

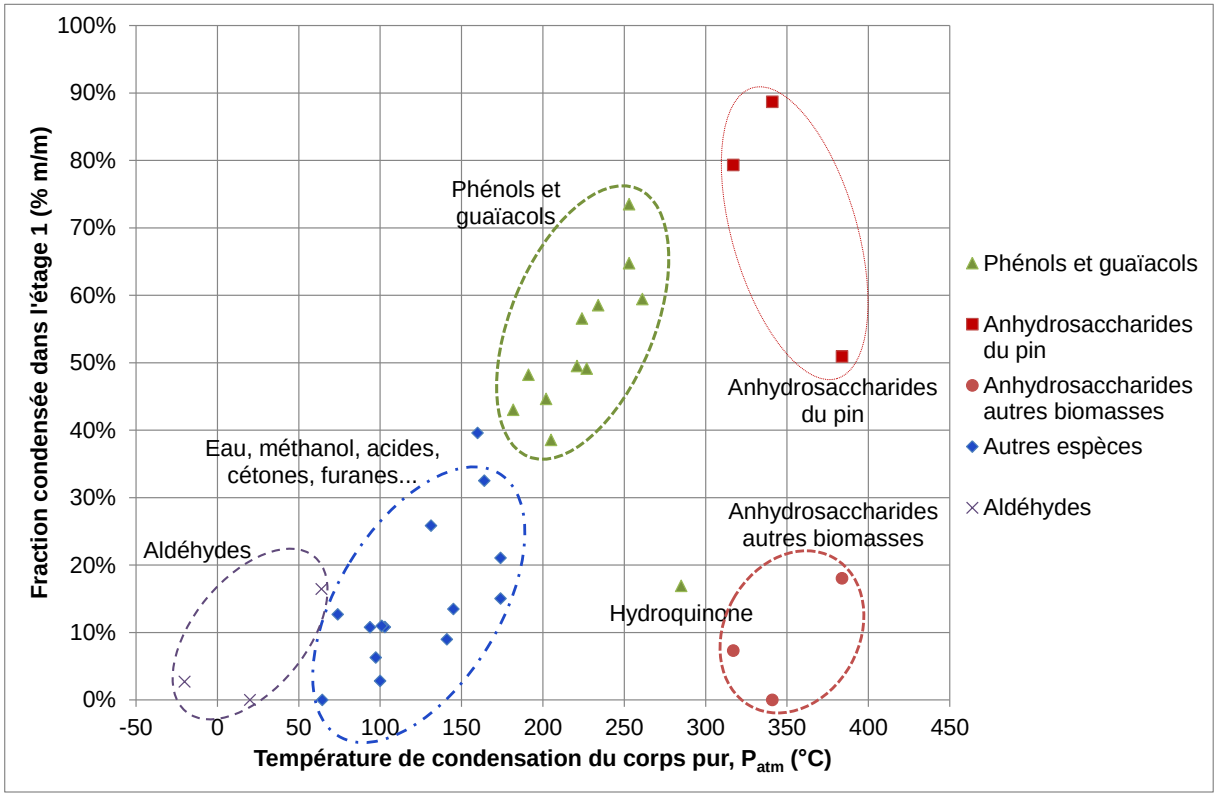


Figure 5.11. Fraction condensée dans l'étage 1 de chaque espèce condensable (% m/m), en fonction de sa température de condensation sous forme de corps pur (°C à P_{atm}).

Les phénols et guaïacols ont des températures de condensation élevées (supérieures à 180 °C) et condensent en grande partie dans l'étage 1 (entre 39 et 73 % m/m).

Parmi les phénols, l'hydroquinone a un comportement singulier. Bien que sa température de condensation soit élevée, l'hydroquinone condense peu dans l'étage 1. Cette espèce a une faible teneur dans les condensables (en moyenne 0,02 %), donc une faible pression partielle dans les gaz avant condensation. On peut donc supposer que la température de refroidissement de l'étage 1 (105 °C) ne permet pas de bien condenser cette espèce.

Les aldéhydes ont des températures de condensation basses (entre 64 °C pour le glycoaldéhyde et -20 °C pour le formaldéhyde), c'est pourquoi ils condensent peu dans l'étage 1 (moins de 16 % m/m).

[34] La fraction condensée représentée est la moyenne des quatre expériences de torréfaction.

L'eau, les acides, cétones, furanes et méthanol ont des températures de condensation intermédiaires (entre 65 et 174 °C) et condensent peu dans l'étage 1 (entre 0 et 40 % m/m). Au sein de ce groupe, plus la température de condensation d'une espèce est basse, moins elle condense dans l'étage 1.

La répartition des anhydrosaccharides dans chaque étage varie suivant le type de biomasse torréfiée. En effet, pour le pin, 51 à 89 % m/m des anhydrosaccharides condensent dans l'étage 1. Ces répartitions descendent entre 0 et 18 % m/m pour les trois autres biomasses. Le fait que les teneurs en anhydrosaccharides pour le pin soient supérieures à celles des autres biomasses peut expliquer ce résultat. Les condensables du pin sont de deux à quatre fois plus concentrés en anhydrosaccharides que ceux du frêne, miscanthus et paille de blé (1,04 % m/m contre 0,23 à 0,47 % m/m). De même que pour l'hydroquinone, on peut donc supposer que la température de refroidissement de l'étage 1 ne permet pas de bien condenser ces espèces, pour les expériences de torréfaction de frêne, miscanthus et paille de blé.

En conclusion, pour la majorité des espèces considérées, plus la température de condensation du corps pur est basse, moins elle sera piégée dans l'étage 1. En d'autres termes, lorsque la température de condensation du corps pur diminue, la tendance est à un décalage en bas à gauche du diagramme. Toutefois, cette tendance ne se vérifie pas pour certaines espèces en faible concentration telles que l'hydroquinone. Cette approche, uniquement basée sur les températures de condensation des corps purs, est simple d'utilisation. Cependant, elle apparaît moins pertinente que le modèle thermodynamique (**chapitre 4**), qui tient compte, notamment, des pressions partielles des gaz en entrée de l'échangeur et des interactions entre les constituants.

5.4.4.3.6. Composition élémentaire des espèces condensables

Les compositions élémentaires molaires CHO pour les étages de condensation 1 et 2 et pour les quatre biomasses sont rapportées dans le **Tableau 5.8**. Les compositions élémentaires des condensables de l'étage 3 ont aussi été mesurées, mais étant quasiment égales à celle de l'eau, elles ne sont pas rapportées ici.

Tableau 5.8. Composition élémentaire CHO (% mol) des condensables des étages 1 et 2 pour les expériences de torréfaction de pin, frêne, miscanthus et paille de blé à 300 °C pendant 20 min dans Vibrato.

Composition élémentaire (% mol)		C	H	O
Étage 1	Pin	27,2	53,3	19,5
	Frêne	30,8	50,8	18,2
	Miscanthus	34,0	49,4	16,3
	PDB	33,6	50,7	15,0
Étage 2	Pin	7,9	62,8	29,4
	Frêne	9,5	61,3	29,2
	Miscanthus	11,7	60,6	27,7
	PDB	9,2	62,3	28,4

Les compositions élémentaires des étages 1 et 2 sont très différentes : les condensables de l'étage 1 ont une teneur supérieure en C, et inférieure en H et O. Ce résultat s'explique :

- par une teneur en eau largement supérieure dans l'étage 2 ;
- par des teneurs en composés fortement carbonés, comme les phénols et guaïacols, supérieures dans l'étage 1.

Le diagramme de van Krevelen des condensables des étages 1 et 2 est représenté sur la **Figure 5.12**. Les ratios molaires O/C et H/C des anhydrosaccharides, des phénols, guaïacols, aldéhydes et acide acétique sont également représentés.

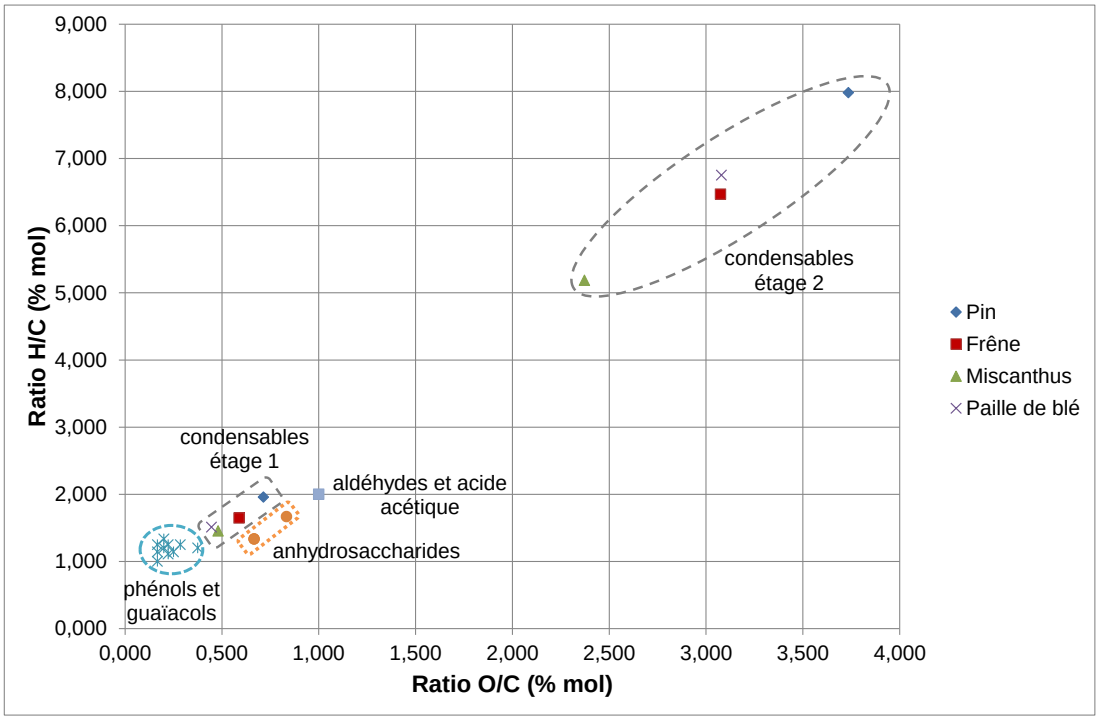


Figure 5.12. Diagramme de van Krevelen des condensables des étages 1 et 2, pour les expériences de torréfaction dans Vibrato.

Les espèces condensables de l'étage 1 ont des ratios O/C et H/C très similaires quelle que soit la biomasse. Celles-ci sont très proches des phénols, guaïacols, anhydrosaccharides, acides et autres espèces condensables quantifiées. Pourtant, en moyenne deux tiers des espèces condensables de l'étage 1 ne sont pas quantifiées. On peut donc supposer que la fraction non quantifiée a une composition élémentaire CHO similaire à celle de la fraction quantifiée.

Quant aux espèces condensables de l'étage 2, celles-ci sont décalées en haut à droite par rapport à celles de l'étage 1. Ceci est dû à la forte teneur en eau de ces espèces condensables. Les espèces condensables de l'étage 2 du pin sont encore plus décalées en haut à droite, car leur teneur en eau est supérieure à celles des autres biomasses. A contrario, par rapport aux autres biomasses, les espèces condensables de l'étage 2 du miscanthus contiennent moins d'eau et plus de phénols, de guaïacols et d'aldéhydes. Ceci explique ce décalage en bas à gauche du diagramme.

5.4.5. Synthèse

Les expériences de torréfaction de pin, frêne, miscanthus et paille de blé à 300 °C pendant 20 min mettent en lumière de nombreux résultats.

Tout d'abord, la perte de masse du solide varie fortement en fonction du type de biomasse : de 13 % m/m pour le pin, la perte de masse passe à 49 % m/m pour la paille de blé.

Les gaz incondensables sont très majoritairement composés de CO_2 et CO, à respectivement 76 et 24 % m/m. Les rendements et teneurs en CO_2 et CO confirment les résultats obtenus à l'échelle laboratoire.

L'analyse des espèces condensables récupérées par condensation étagée met en lumière les résultats suivants :

- la répartition des condensables dans les étages de condensation 1, 2 et 3 est en moyenne 13, 82 et 5 % m/m, sachant que ces étages sont refroidis respectivement à 105, -15 et 0 °C, et que les gaz résiduels sont piégés par absorption par barbotage dans l'eau de l'étage 3 ;
- l'eau, le méthanol, les acides, aldéhydes et cétones sont majoritairement récupérés dans l'étage 2 (entre 86 et 98 % m/m). Les furanes, anhydrosaccharides, phénols et guaïacols se répartissent de façon plus équilibrée dans les étages 1 et 2 (de 22 à 58 % m/m dans l'étage 1) ;
- en moyenne, les condensables de l'étage 1 comprennent 8 % m/m d'eau, des teneurs importantes en phénols et guaïacols, et deux tiers restent non quantifiés. Quant aux condensables de l'étage 2, ils comprennent 58 % m/m d'eau en moyenne, de fortes teneurs en espèces légères, et de faibles teneurs en espèces lourdes. Enfin, les condensables de l'étage 3 contiennent des acides, aldéhydes, cétones et du méthanol, et moins de 1 % m/m de formaldéhyde. Cette quantification reste néanmoins incertaine du fait de l'évaporation éventuelle de l'eau.

Le modèle thermodynamique développé et présenté dans le **chapitre 4** permet donc de prévoir assez finement la répartition des condensables dans chaque étage. Néanmoins, de l'eau est récupérée dans l'étage 1, des anhydrosaccharides et composés phénoliques dans l'étage 2. Ainsi, les coupes obtenues expérimentalement ne sont pas aussi nettes que celles prévues par le modèle.

5.5. Torréfactions lente et rapide

5.5.1. Introduction

Dans cette série d'expériences, des plaquettes de frêne sont torréfiées :

i. à 350 °C pendant 6 min, expérience que l'on appellera « torréfaction rapide » ;
ii. à 300 °C pendant 12 min, expérience que l'on appellera « torréfaction lente » et correspondant à des conditions opératoires classiques en torréfaction.

L'objectif de ces expériences est de comparer les produits de torréfaction rapide à ceux de torréfaction lente, à perte de masse égale.

Dans la littérature, la torréfaction est rarement réalisée à une température supérieure à 300 °C. En effet, à cette température, la perte de masse est déjà significative pour des temps de séjour classiquement mis en œuvre (entre 30 et 60 min). Néanmoins, par rapport aux températures classiques de torréfaction, une température supérieure pourrait permettre :

- de dégrader plus fortement la cellulose. Ceci dégraderait les propriétés mécaniques de la biomasse, ce qui diminuerait l'énergie nécessaire à son broyage ;
- à l'échelle industrielle, de diminuer le volume du réacteur ou d'augmenter le débit de biomasse.

Il nous a donc semblé pertinent d'étudier une température de torréfaction supérieure et, en parallèle, de réduire le temps de séjour afin de conserver une perte de masse obtenue classiquement en torréfaction.

Le réacteur Vibrato est adapté à cette série d'expériences pour plusieurs raisons :

- le temps de séjour est bien maîtrisé, la distribution de temps de séjour est très resserrée autour de la moyenne. Par exemple, pour un temps de séjour de 6 min, l'écart-type est de 10 s (cf. **section 4.1.5**) ;
- son fonctionnement en continu permet l'analyse des gaz incondensables par micro-GC. En effet, le temps de séjour réduit n'est pas une contrainte car l'analyse se fait en régime permanent. A contrario, en réacteur à lit fixe, étant donné le temps de séjour réduit, la fréquence d'acquisition de la micro-GC ne permettrait que quatre ou cinq analyses ;
- en plus de l'analyse des gaz incondensables, les rendements en solide torréfié et en espèces condensables peuvent également être déterminés. Par conséquent, un bilan massique complet peut être réalisé.

Les températures étant fixées, les temps de séjour ont été déterminés afin d'obtenir des pertes de masse similaires. Ces temps de séjour ont été déterminés lors d'expériences préliminaires en réacteur à lit fixe tubulaire (décrit par Eibner et al. (2015)).

Enfin, ces expériences étant exploratoires, elles portent uniquement sur le frêne[35].

5.5.2. Conditions opératoires et bilans massiques

Les conditions opératoires, débits, taux de remplissage et bilans sont détaillés dans le **Tableau 5.9**.

Tableau 5.9. Conditions opératoires, débits, taux de remplissage et bilans des expériences de torréfaction à 300 °C pendant 12 min (lente) et 350 °C pendant 6 min (rapide) dans Vibrato.

Paramètre	Unité	300 °C/12 min	350 °C/6 min
Débit de N_2	$NL.min^{-1}$	3	3
Durée d'essai	min	21	19
Masse de biomasse entrée	g	1 751	3 172
Débit de biomasse	$g.h^{-1}$	5 000	10 000
Débit de biomasse torréfiée	$g.h^{-1}$	3 763	7 765
Débit de condensables	$g.h^{-1}$	768	1 415
Débit d'incondensables	$g.h^{-1}$	241	415
Taux de remplissage	% v/v	12,1	11,8
Température étage 1	°C	105	105
Température étage 2	°C	-15	-15
Température étage 3	°C	0	0
Débit de pompage des gaz	$NL.min^{-1}$	5,3	8,2
Taux O_2	% v/v	2,5	5,9
Bilan massique global*	% m/m	95,3	95,9

* sur base sèche 60 °C

Les deux expériences doivent être réalisées à taux de remplissage constant. Par rapport au frêne torréfié à 300 °C, le temps de séjour du frêne torréfié à 350 °C est divisé par deux, donc le débit massique de biomasse est multiplié par deux.

Les bilans massiques bouclent entre 95 et 96 % m/m, ce qui est satisfaisant.

Le taux d'O_2 est de 2,5 et 5,9 % v/v. Ce taux d'O_2 est relativement élevé pour l'expérience à 350 °C. Il pourrait être nécessaire d'en tenir compte dans l'analyse des produits de torréfaction. Néanmoins, des expériences de torréfaction menées à 0 et 6 % v/v d'O_2 à 270 °C conduisent à des biomasses torréfiées aux propriétés similaires (Wang et al., 2013).

[35] Cette série d'expériences de torréfaction rapide pourra bien entendu être menée sur d'autres biomasses. Néanmoins, ceci implique de déterminer préalablement les temps de séjour correspondants à la même perte de masse.

Les bilans massiques détaillés des expériences de torréfaction lente et rapide sont représentés sur la **Figure 5.13**.

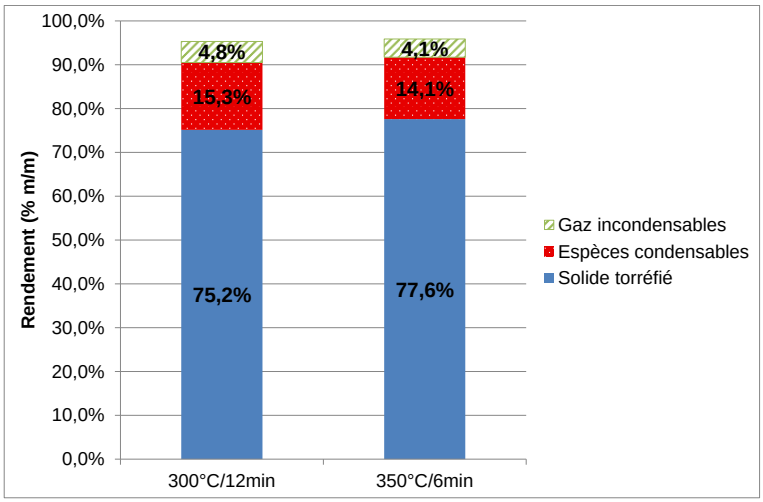


Figure 5.13. Bilans massiques détaillés des expériences de torréfaction dite lente et rapide dans Vibrato.

Les rendements en solide, espèces condensables et gaz incondensables sont très similaires pour les expériences de torréfaction lente et rapide. Ce résultat est donc satisfaisant et permettra de comparer les produits de torréfaction de ces deux expériences.

5.5.3. Comparaison des produits de torréfaction lente et rapide

5.5.3.1. Comparaison des biomasses torréfiées

Les frênes brut, torréfié à 300 °C et à 350 °C sont représentés sur la **Figure 5.14**.



Figure 5.14. Photographies du frêne (a) brut, (b) torréfié à 300 °C pendant 12 min, (c) torréfié à 350 °C pendant 6 min dans Vibrato.

Le frêne torréfié à 300 °C pendant 12 min est sombre et visuellement uniforme. Il est moins sombre que le frêne torréfié à 300 °C pendant 20 min (cf. **section 5.4.4.1**), ce qui est cohérent, le temps de séjour est en effet plus faible.

Le frêne torréfié à 350 °C pendant 6 min n'est pas visuellement uniforme. Il est probable que les plaquettes claires sont moins torréfiées que les sombres. Ce résultat peut s'expliquer par le faible temps de séjour de la biomasse. Malgré le brassage assuré par les vibrations, le traitement thermique semble moins homogène que les expériences à temps de séjour plus longs. Des expériences supplémentaires sont néanmoins nécessaires pour confirmer ce résultat.

Les propriétés physico-chimiques du frêne issu de torréfaction lente et rapide sont rassemblées dans le **Tableau 5.10**.

Tableau 5.10. Propriétés physico-chimiques du frêne issu de torréfaction lente et rapide

Propriété	Unité	Norme	300 °C/12 min	350 °C/6 min
C	% m/m base sèche	XP CEN/TS 15104	54,1	52,7
H			5,7	5,8
N			0,3	0,3
O		Par différence	37,6	38,7
Humidité	% m/m base humide	NF EN 14774-1	0	0
Matières volatiles	% m/m base sèche	XP CEN/TS 15148	70,5	71,8
Cendres		XP CEN/TS 14775	2,4	2,6
Carbone fixe		Par différence	27,1	25,6
PCI	$MJ.kg^{-1}$ base sèche	XP CEN/TS 14918	21,8	21,3
Rendement énergétique	% base sèche	Bergman et al. (2005)	94,1	95,1

Malgré la différence de traitement thermique subi par les deux biomasses, leurs propriétés physico-chimiques sont très similaires. Il semble néanmoins que le frêne issu de torréfaction lente ait subi un traitement légèrement plus sévère. En effet, sa teneur en C est supérieure, sa teneur en O inférieure, et son PCI supérieur. Ces différences restent faibles et peuvent s'expliquer par la faible différence sur les pertes de masse. Des expériences supplémentaires sont nécessaires pour conclure.

Les transferts thermiques sont-ils limitants par rapport à la réaction de torréfaction ?

Visuellement, la biomasse torréfiée à 350 °C semble non homogène. L'objectif de cette section est d'estimer si les transferts thermiques au sein du lit de biomasse peuvent être limitants par rapport à la réaction de torréfaction. Pour répondre à cette question, une approche théorique de calcul des temps caractéristiques est menée. Si le temps caractéristique de torréfaction est du même ordre de grandeur que les temps caractéristiques des transferts, alors les transferts thermiques pourraient être limitants. Dans ce cas, la perte de masse au milieu du lit et en périphérie ne serait pas uniforme.

Les valeurs des temps caractéristiques sont données dans le **Tableau 5.11**. La méthode de calcul, les données physiques sont détaillées en **Annexe C**.

Tableau 5.11. Temps caractéristiques de torréfaction et de conduction relatifs à l'expérience de torréfaction de frêne à 350 °C sur Vibrato.

Temps caractéristique (s)	350 °C
$\tau_{torréf}$	20
τ_{conv}	68
τ_{ray}	30
τ_{cond}	47

Pour le calcul de la constante cinétique de torréfaction, le modèle cinétique à deux réactions successives retenu par Colin (2014) est utilisé ici.

Les temps caractéristiques de torréfaction et des transferts au sein du lit sont du même ordre de grandeur. Il est donc probable que les transferts thermiques au sein du lit limitent la réaction de torréfaction.

5.5.3.2. *Comparaison des gaz incondensables*

Les teneurs et rendements en CO_2 et CO sont rassemblés dans le **Tableau 5.12**.

Tableau 5.12. Composition des gaz incondensables (% m/m) et rendements (mg.g^{-1} biomasse) en CO_2 et CO pour les expériences de torréfaction lente et rapide de frêne dans Vibrato.

	300 °C/12 min	350 °C/6 min
Teneur CO_2 (% m/m)	82,0%	82,9%
Teneur CO (% m/m)	18,0%	17,1%
Rendement CO_2 (mg.g^{-1} biomasse)	39,5	34,4
Rendement CO (mg.g^{-1} biomasse)	8,7	7,1

Les rendements et teneurs en gaz incondensables sont très similaires entre les deux expériences.

D'autre part, par rapport à l'essai de torréfaction de frêne à 300 °C pendant 20 min, la teneur en CO est inférieure. Ce résultat confirme que plus la torréfaction est sévère, plus la teneur en CO est élevée.

5.5.3.3. *Comparaison des espèces condensables : répartition, compositions chimique et élémentaire*

La répartition massique des condensables par étage est détaillée dans le **Tableau 5.13**.

Tableau 5.13. Répartition massique globale des espèces condensables par étage, pour les expériences de torréfaction lente et rapide

Répartition des condensables (% m/m)	300 °C/12 min	350 °C/6 min
Étage 1	8,2 %	6,4 %
Étage 2	85,9 %	88,6 %
Étage 3	5,9 %	5,0 %

La répartition des condensables est très similaire pour les deux expériences de torréfaction.

La composition chimique et la fraction non quantifiée des étages 1 et 2 sont représentées sur la **Figure 5.15**.

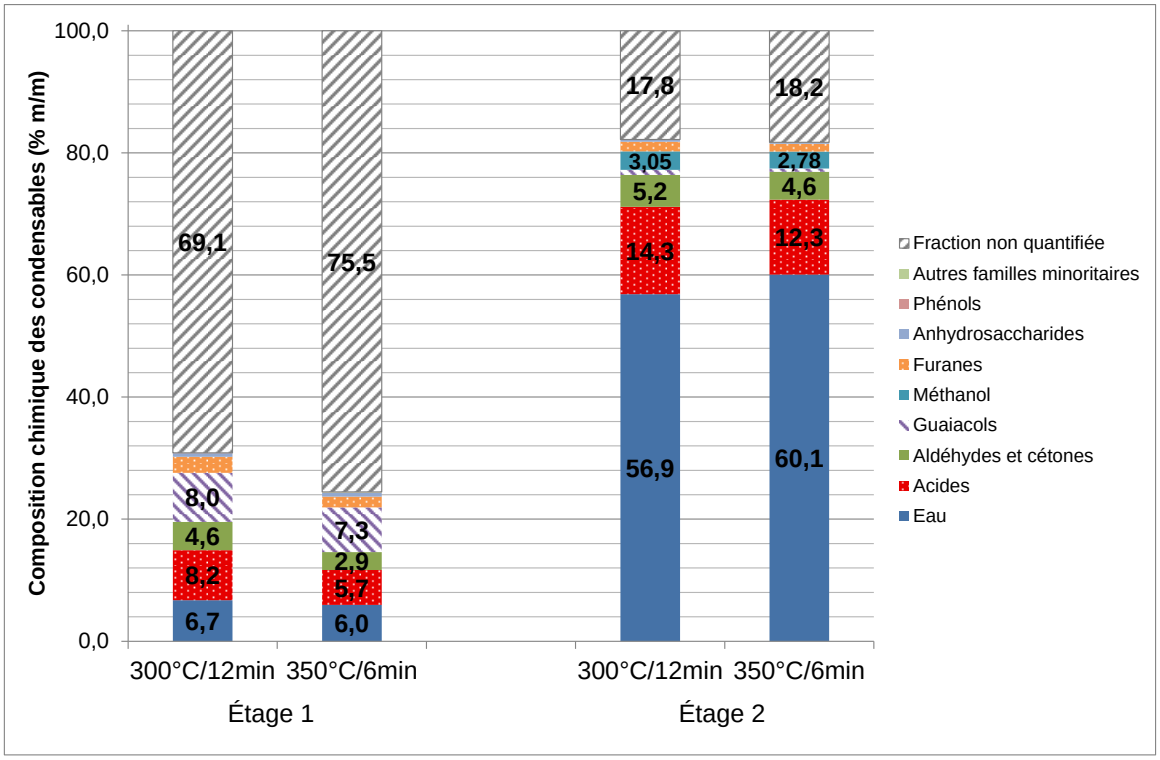


Figure 5.15. Composition chimique et fraction non quantifiée (% m/m) des étages 1 et 2 pour les expériences de torréfaction lente et rapide de frêne dans Vibrato.

Les compositions chimiques des condensables des deux expériences sont très similaires.

Les condensable de l'étage 1 contiennent entre 6 et 7 % m/m d'eau. Ils contiennent également des acides, aldéhydes, cétones, guaïacols, furanes, mais ne contiennent pas de méthanol. Plus de deux tiers des condensables de cet étage ne sont pas quantifiés.

Quant aux condensables de l'étage 2, ils contiennent entre 57 et 60 % m/m d'eau. Ils contiennent aussi des acides, aldéhydes, cétones, méthanol. Les teneurs en phénols, guaïacols et anhydrosaccharides sont très faibles (moins de 1 % m/m).

Les teneurs en acides et en aldéhydes et cétones sont légèrement plus faibles pour les espèces condensables produites à 350 °C. Cette différence étant faible, des expériences de répétabilité sont nécessaires pour confirmer ou infirmer ce résultat.

La composition chimique de ces condensables est similaire à celle des condensables du frêne torréfié à 300 °C pendant 20 min (**section 5.4.4.3.4**). Ces derniers contiennent cependant, en proportion, moins d'eau et plus d'organiques, ce qui est cohérent car le temps de séjour est plus grand, donc la torréfaction plus sévère.

Les compositions chimiques détaillées des condensables pour chaque étage et pour les deux expériences sont détaillées en **Annexe H**.

Les compositions élémentaires CHO des condensables des étages 1 et 2 sont détaillées dans le **Tableau 5.14**.

Tableau 5.14. Composition élémentaire CHO (% mol) des condensables des étages 1 et 2 pour les expériences de torréfaction lente et rapide dans Vibrato.

Composition élémentaire (% mol)		C	H	O
Étage 1	300 °C/12 min	31,8	49,8	18,2
	350 °C/6 min	32,8	49,4	17,5
Étage 2	300 °C/12 min	9,6	61,5	29,0
	350 °C/6 min	8,5	61,9	29,6

Là encore, les compositions élémentaires des condensables sont très similaires entre les deux expériences.

5.5.4. Synthèse

Les expériences de torréfaction de frêne à 300 °C pendant 12 min et 350 °C pendant 6 min mettent en lumière plusieurs résultats.

Les bilans massiques des expériences à 300 et 350 °C bouclent respectivement à 95 et 96 % m/m. Elles entraînent des pertes de masse respectives de 25 et 23 % m/m. Les bilans et pertes de masse étant très proches, les rendements et produits seront comparables entre eux.

Tout d'abord, les rendements en gaz condensables et incondensables sont similaires entre les deux expériences.

Le frêne torréfié à 350 °C pendant 6 min n'est pas visuellement uniforme, le traitement thermique ne serait donc pas homogène dans ces conditions.

Néanmoins, les propriétés physico-chimiques des solides torréfiés sont très similaires. En outre, la composition chimique des espèces condensables et incondensables sont également similaires entre les deux expériences.

Des expériences supplémentaires de répétabilité sont cependant nécessaires pour conclure sur l'influence du couple température/temps de séjour sur les propriétés des produits, et donc sur la pertinence de la torréfaction rapide. Néanmoins, l'expérience de torréfaction à 300 °C pendant 12 min donne une base de résultats satisfaisants sur lesquels on pourra s'appuyer par la suite.

5.6. Conclusion et perspectives

Des expériences de torréfaction de biomasses lignocellulosiques à l'échelle pilote ont été menées. Deux séries d'expériences de torréfaction ont été réalisées :

i. sur le pin, le frêne, le miscanthus et la paille de blé, à 300 °C pendant 20 min ;
ii. sur le frêne, à 350 °C pendant 6 min, et à 300 °C pendant 12 min.

Les objectifs de la première série d'expériences étaient les suivants :

- montrer la faisabilité de la torréfaction et récupération des espèces condensables à l'échelle pilote ;
- récupérer les espèces condensables par condensation étagée ;
- évaluer l'influence de la nature de la biomasse sur les rendements et propriétés des produits de torréfaction, en particulier des espèces condensables.

Quant à la deuxième série d'expériences, son objectif était de comparer les propriétés et rendements des produits de torréfaction rapide (350 °C) à ceux de torréfaction lente (300 °C), à perte de masse égale.

Pour la première série d'expériences, les résultats montrent que :

- les bilans massiques bouclent entre 90 et 97 % m/m, ce qui est satisfaisant. Le type de biomasse influence fortement la perte de masse. Par ordre croissant de perte de masse, on obtient : pin < frêne < miscanthus < paille de blé ;

- la condensation fractionnée permet de récupérer sélectivement les espèces condensables, en fonction de la température de refroidissement de chaque étage et des températures de condensation des espèces ;
- les condensables de l'étage 1 représentent en moyenne 13 % m/m des condensables. Ils contiennent peu d'eau et sont très visqueux. De plus, si les teneurs en anhydrosaccharides et guaïacols sont grandes, deux tiers des condensables de cet étage restent non quantifiés ;
- les condensables de l'étage 2 représentent en moyenne 82% m/m des condensables. Ils comprennent 58 % m/m d'eau en moyenne, de fortes teneurs en espèces légères telles que les acides, aldéhydes et cétones, et de faibles teneurs en espèces lourdes telles que les phénols, guaïacols et anhydrosaccharides ;
- les condensables de l'étage 3 représentent en moyenne 5 % m/m des condensables. Ils contiennent des acides, aldéhydes, cétones et du méthanol, et moins de 1 % m/m de formaldéhyde. Cette quantification reste néanmoins incertaine.

Pour la seconde série d'expériences, les résultats sont les suivants :

- les bilans massiques bouclent entre 95 et 96 % m/m, ce qui est satisfaisant. Les rendements en solide sont de 75 et 77 % m/m pour les expériences à 300 °C et 350 °C respectivement. Les rendements étant très proches, les différents produits ont pu être comparés ;
- le frêne torréfié issu de torréfaction rapide n'est visuellement pas uniforme. Des expériences supplémentaires seraient nécessaires pour conclure ;
- quant aux espèces condensables et incondensables, leurs rendements et compositions sont très similaires.

Le remplacement du sas rotatif alvéolaire est la principale modification technique à apporter. Un autre modèle, plus grand et étanche, est nécessaire. D'une part, il permettra l'alimentation en plaquettes de bois non broyées, et d'autre part, il empêchera les gaz de torréfaction de fuir. L'achat de ce dispositif est en cours. En outre, il sera avantageux de remplacer le deuxième étage de condensation par un échangeur avec une surface d'échange supérieure, et de remplacer le bain cryostaté par un bain de plus grande puissance.

Des expériences supplémentaires d'ajustement de la température de refroidissement de l'étage 1 ou du débit de gaz inerte permettront de modifier la répartition des condensables entre les étages, et donc la composition chimique de ces condensables. Ces expériences devront se faire en accord avec les objectifs et contraintes de la phase de traitement et de séparation des condensables conduite au LGC.

Enfin, des expériences supplémentaires de torréfactions rapide et lente doivent être réalisées. Elles permettront de conclure sur les éventuelles différences de propriétés des produits, en particulier du solide, et donc sur l'intérêt de la torréfaction rapide. Des expériences à

température inférieure et temps de séjour supérieur seraient particulièrement intéressantes. En effet, elles seraient représentatives de conditions opératoires classiques en torréfaction. À 250 °C pendant 60 min par exemple, la cellulose est très faiblement dégradée. Étant donné les différences de conditions opératoires, les différences sur les propriétés des produits pourraient être plus facilement mises en évidence. Enfin, les quantités de biomasse produites à l'échelle pilote sont suffisantes pour permettre une mesure d'énergie de broyage. Cette mesure permettrait de confirmer ou infirmer les différences de propriétés des solides torréfiés.

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

“Maybe we won”
-Herc

Conclusion et perspectives

L'objectif principal des travaux menés a été la récupération et la caractérisation la plus complète possible des espèces condensables de torréfaction. Ces travaux se sont déclinés d'abord à l'échelle laboratoire, puis à l'échelle pilote.

Des expériences à l'échelle laboratoire de torréfaction d'échantillons de pin, frêne, miscanthus et paille de blé à 250, 280 et 300 °C ont été menées. L'objectif a été d'identifier et quantifier les espèces condensables. L'influence de la température de torréfaction et de la nature de la biomasse sur les rendements et compositions des espèces condensables a ainsi été étudiée.

L'échantillon de biomasse est torréfié dans un réacteur à lit fixe appelé Aligator, les espèces condensables ainsi produites sont piégées en aval par condensation. Le piégeage d'espèces condensables par tubes SPA et fibre SPME a aussi été étudié. Les espèces condensables sont ensuite analysées par GC-MS, titration Karl Fischer, GC-GC et HPLC-MS.

Les bilans massiques bouclent, en moyenne, à 98,6 % m/m. Le taux de quantification moyen des espèces condensables est de 77 % m/m, la fraction organique représentant30 % m/m. Les principales familles d'espèces identifiées sont les acides, aldéhydes, cétones, alcools, furanes, phénols, guaïacols et anhydrosaccharides. De plus, 91 espèces ont été identifiées par GC-MS. Enfin, si l'influence de la température sur les rendements en espèces condensables est mise en évidence, l'influence de la nature de la biomasse est moins marquée. Néanmoins, le rôle du type d'hémicelluloses, du type de lignine et des minéraux sur les rendements de certaines espèces condensables est suspecté. Si le piégeage d'espèces par adsorption est intéressant pour une analyse ciblée – des terpènes par fibre SPME par exemple –, cette méthode n'a pas permis d'identifier des familles d'espèces non piégeables par condensation. Ceci confirme que la récupération par condensation suffit pour piéger la grande majorité des espèces volatiles.

Par la suite, un réacteur de torréfaction à l'échelle pilote, appelé Vibrato, a été conçu, amélioré et caractérisé. Les débits d'alimentation, le temps de séjour de la biomasse, le profil de température et l'atmosphère du réacteur ont été caractérisés. Ce réacteur peut fonctionner à un débit compris entre 1 et 10 $kg.h^{-1}$. Le temps de séjour est aisément réglable entre 2 et 60 min, quelle que soit la biomasse. L'écoulement axial de la biomasse est proche d'un écoulement de type piston. Le profil de température est connu et maîtrisé, sans emballement thermique. En outre, l'influence du débit de N_2et du taux de remplissage du réacteur sur le

rendement en solide a également été étudiée. Si le débit de N_2 n'a pas d'influence sur le solide, le taux de remplissage influence fortement la perte de masse. Ce résultat peut s'expliquer par une limitation des transferts thermiques entre la paroi et le lit de biomasse à mesure que le taux de remplissage augmente. Par la suite, toutes les expériences ont été menées à taux de remplissage constant.

Ensuite, un système de récupération fractionnée des espèces condensables a été conçu et installé. Un modèle thermodynamique représentant les équilibres liquide-vapeur des espèces condensables a été développé sous ProSimPlus. Il a permis d'estimer les surfaces d'échange et les puissances à fournir pour chaque étage de récupération. Le système de récupération des espèces condensables est ainsi constitué de trois étages :

- le premier, refroidi à 105 °C, a pour objectif de piéger les composés lourds ;
- le second, refroidi à -15 °C, doit piéger les autres espèces plus légères ;
- le troisième, refroidi à 0 °C, doit piéger le formaldéhyde resté en phase vapeur par barbotage dans l'eau.

Suite à cette phase préliminaire, deux séries d'expériences de torréfaction ont été menées.

La première a été réalisée sur des échantillons de pin, frêne, miscanthus et paille de blé à 300 °C pendant 20 min. L'objectif a été de piéger les espèces condensables par récupération fractionnée puis d'analyser la composition chimique de chaque fraction. En moyenne, la répartition massique des espèces condensables dans les étages 1, 2 et 3 est de 13, 82 et 5 % m/m respectivement. Les analyses par GC-MS et titration Karl Fischer montrent que la fraction de l'étage 1 contient peu d'eau et une part importante de composés lourds tels que les anhydrosaccharides, phénols et guaïacols. En revanche, 67 % m/m des espèces condensables de l'étage 1 restent non quantifiées. Quant à la fraction de l'étage 2, celle-ci contient essentiellement des composés légers tels que l'eau, des acides, aldéhydes et cétones. Enfin, la fraction de l'étage 3 contient des composés légers non piégés préalablement.

La deuxième série d'expériences a été réalisée sur des échantillons de frêne, à 350 °C pendant 6 min, et 300 °C pendant 12 min. L'objectif a été de comparer les propriétés et rendements des produits de torréfaction menée dans des conditions originales (torréfaction dite rapide, à 350 °C) à ceux de torréfaction classique (dite lente, à 300 °C), à perte de masse égale. Pour les expériences à 300 et 350 °C, les bilans massiques bouclent respectivement à 95 et 96 % m/m, les rendements en solide torréfié sont respectivement de 75 et 77 % m/m. Le frêne issu de torréfaction rapide est visuellement moins homogène que celui issu de torréfaction dite lente. Pourtant, les propriétés physico-chimiques du solide et les compositions des espèces condensables et incondensables sont très similaires. Ces premiers résultats montrent que la torréfaction à haute température et temps de séjour court est un mode de traitement de la biomasse intéressant à explorer. Ils doivent néanmoins être consolidés par des expériences supplémentaires.

Perspectives

Les résultats des expériences de torréfaction et d'analyse des espèces condensables constituent une base de connaissances sur laquelle on pourra s'appuyer par la suite. Différentes pistes, à court terme, peuvent être explorées :

- de nombreuses espèces condensables ont été identifiées par GC-MS. Nous suggérons que les espèces présentant les plus grandes aires de pics soient, par injection d'étalon, identifiées formellement puis quantifiées. Il est toutefois peu probable que la quantification de ces espèces suffise à quantifier la totalité des espèces condensables ;
- l'analyse par GCxGC intégrale pourrait également être menée afin de confirmer l'absence de co-élutions majeures ;
- Une analyse GPC (chromatographie par perméation de gel) des espèces condensables devrait être réalisée. Ceci permettrait de déterminer la distribution des masses molaires des espèces. En particulier, la présence d'espèces de masse molaire élevée qui ne peuvent pas être analysées en GC pourrait ainsi être confirmée ;
- l'analyse par HPLC-MS a montré des résultats particulièrement intéressants sur les concentrations de trois acides – acide 2,5-dihydroxyvalérique, acide lactique acide glycolique. L'analyse par chromatographie en phase liquide (HPLC-MS, mais aussi UV ou RID) semble donc prometteuse et devrait être approfondie. Quelques composés ciblés présents dans les huiles de pyrolyse(Christensen et al., 2011 ; Undri et al., 2015) et jusqu'à maintenant non identifiés dans les espèces condensables de torréfaction pourraient être recherchés ;
- à l'échelle pilote, plusieurs éléments du réacteur Vibrato devront être remplacés, en particulier le sas rotatif alvéolaire, les échangeurs et le bain cryostaté de l'étage 2. Ceci permettra, d'une part, l'alimentation de plaquettes non broyées, et d'autre part, de s'assurer que le maximum d'espèces condensables et incondensables sont récupérées et d'améliorer ainsi le bilan massique ;
- enfin, des expériences supplémentaires de torréfactions rapide et lente devraient être menées. Elles permettront de conclure sur les éventuelles différences de propriétés des produits, en particulier du solide, et donc sur l'intérêt de la torréfaction rapide. Des expériences à température inférieure et temps de séjour supérieur seraient particulièrement intéressantes. À 250 °C pendant 60 min par exemple, la cellulose est très faiblement dégradée. Étant donné les différences de conditions opératoires, les éventuelles différences sur les propriétés des produits pourraient être plus facilement mises en évidence.

Enfin, des perspectives à plus long terme se dégagent de ces travaux :

- des expériences de séparation des espèces condensables, débutées au LGC, pourront se poursuivre sur des échantillons produits dans des conditions maîtrisées ;
- d'un point de vue analytique, les expériences menées dans Aligator et Vibrato suggèrent que la fraction non quantifiée des espèces condensables est, en partie,

composée de composés lourds non analysables en GC. Nous pensons que les efforts d'analyse devraient donc se porter prioritairement sur la fraction condensée à haute température. La récupération fractionnée des espèces condensables dans Vibrato semble donc indispensable pour faciliter l'analyse ultérieure ;

- la torréfaction à l'échelle pilote dans des conditions bien maîtrisées ouvre des perspectives très prometteuses. En effet, les quantités de biomasse torréfiée sont suffisantes pour permettre une mesure d'énergie de broyage. D'autre part, des propriétés physico-chimiques qui n'étaient pas mesurables sur les espèces condensables produites dans Aligator le deviennent sur celles produites dans Vibrato. Des mesures de pH, de viscosité, de PCI, de teneur en lignine pyrolytique et de vieillissement sont désormais envisageables ;
- enfin, bien qu'il ne s'agisse pas du sujet étudié dans ces travaux, l'influence des éléments inorganiques sur les rendements en eau, en espèces dérivées de la cellulose et en gaz incondensables est suspectée. Si l'influence des inorganiques a déjà été étudiée aux températures de pyrolyse (Collard, 2012), le sujet pourrait être largement approfondi aux températures de torréfaction.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

“The world is a smaller place now.”
-The Greek

Références bibliographiques

ACHARYA, Bimal, SULE, Idris et DUTTA, Animesh, 2012. A review on advances of torrefaction technologies for biomass processing. In : *Biomass Conversion and Biorefinery*. 19 septembre 2012. p. 1‑21. DOI 10.1007/s13399-012-0058-y.

ADEME, ARTELYS, ARMINES-PERSEE et ENERGIES DEMAIN, 2015. *Vers un mix électrique 100 % renouvelable en 2050*. Angers. ADEME.

AGENCE INTERNATIONALE DE L'ÉNERGIE, 2014. World energy outlook. In : *OCDE*. 2014.

ALÉN, Raimo, KUOPPALA, Eeva et OESCH, Pia, 1996. Formation of the main degradation compound groups from wood and its components during pyrolysis. In : *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. juin 1996. Vol. 36, n° 2, p. 137‑148. DOI 10.1016/0165-2370(96)00932-1.

ALMEIDA, Giana, SANTOS, Diego V. B. et PERRÉ, Patrick, 2014. Mild pyrolysis of fast-growing wood species (Caribbean pine and Rose gum): Dimensional changes predicted by the global mass loss. In : *Biomass and Bioenergy*. novembre 2014. Vol. 70, p. 407‑415. DOI 10.1016/j.biombioe.2014.07.028.

ANCA-COUCE, Andrés, MEHRABIAN, Ramin, SCHARLER, Robert et OBERNBERGER, Ingwald, 2014. Kinetic Scheme to Predict Product Composition of Biomass Torrefaction. In : *Chemical engineering*. 2014. Vol. 37, p. 43‑48.

ARIAS, B., PEVIDA, C., FERMOSO, J., PLAZA, M. G., RUBIERA, F. et PIS, J. J., 2008. Influence of torrefaction on the grindability and reactivity of woody biomass. In : *Fuel Processing Technology*. février 2008. Vol. 89, n° 2, p. 169‑175. DOI 10.1016/j.fuproc.2007.09.002.

ARPINO, Patrick, 2007. *Couplages chromatographiques avec la spectrométrie de masse.* 10 septembre 2007. Éditions techniques de l'ingénieur. P1490

BANERJEE, Sujit., HUTTEN, Marshall., SU, Wei., OTWELL, Lawrence. et NEWTON, Larry., 1995. Release of water and volatile organics from wood drying. In : *Environmental Science & Technology*. 1 avril 1995. Vol. 29, n° 4, p. 1135‑1136. DOI 10.1021/es00004a036.

BASTIDE, Guillaume, 2015. *Méthanisation - fiche technique*. Angers. ADEME.

BATES, Richard B., 2012. *Modeling the coupled effects of heat transfer, thermochemistry, and kinetic during biomass torrefaction*. Thèse de MSc. Cambridge : MIT, departement of mechanical engineering.

BATIDZIRAI, B., MIGNOT, A. P. R., SCHAKEL, W. B., JUNGINGER, H. M. et FAAIJ, A. P. C., 2013. Biomass torrefaction technology: Techno-economic status and future prospects. In : *Energy*. 1 décembre 2013. Vol. 62, p. 196‑214. DOI 10.1016/j.energy.2013.09.035.

BERGMAN, P. C. A., BOERSMA, A. R., ZWART, R. W. R. et KIEL, J. H. A., 2005. Torrefaction for biomass co-firing in existing coal-fired power stations. In : *Energy Research Centre of the Netherlands, ECN-C-05-013*. 2005.

BERTSCH, Wolfgang, 1999. Two-Dimensional Gas Chromatography. Concepts, Instrumentation, and Applications–Part 1: Fundamentals, Conventional Two-Dimensional Gas Chromatography, Selected Applications. In : *Journal of High Resolution Chromatography*. 1999. Vol. 22, n° 12, p. 647–665.

BONDAROVICH, H. A., FRIEDEL, Paul., KRAMPL, V., RENNER, J. A., SHEPHARD, F. W. et GIANTURCO, Maurizio A., 1967. Volatile constituents of coffee. Pyrazines and other compounds. In : *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 1 novembre 1967. Vol. 15, n° 6, p. 1093‑1099. DOI 10.1021/jf60154a011.

BONTEMPS, André, 2001. *Condensation de mélanges de vapeurs - Transfert de chaleur et de masse.* 10 juillet 2001. Éditions techniques de l'ingénieur. BE9910

BOROSON, Michael L., HOWARD, Jack B., LONGWELL, John P. et PETERS, William A., 1989. Product yields and kinetics from the vapor phase cracking of wood pyrolysis tars. In : *AIChE Journal*. 1 janvier 1989. Vol. 35, n° 1, p. 120‑128. DOI 10.1002/aic.690350113.

BOUCHOUX, Guy et SABLIER, Michel, 2005. *Spectrométrie de masse - principe et appareillage.* 2005. Éditions techniques de l'ingénieur. P2645

BOURGOIS, J. et GUYONNET, R., 1988. Characterization and analysis of torrefied wood. In : *Wood Science and Technology*. 1988. Vol. 22, n° 2, p. 143‑155. DOI 10.1007/BF00355850.

BRANCA, C., DI BLASI, C. et GALGANO, A., 2010. Pyrolysis of corncobs catalyzed by zinc chloride for furfural production. In : *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2010. Vol. 49, n° 20, p. 9743–9752.

BRAT, P., BRILLOUET, J.-M., REYNES, M., COGAT, P.-O. et OLLÉ, D., 2000. Free Volatile Components of Passion Fruit Puree Obtained by Flash Vacuum-Expansion. In : *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 1 décembre 2000. Vol. 48, n° 12, p. 6210‑6214. DOI 10.1021/jf000645i.

BRIDGEMAN, T.G., JONES, J.M., SHIELD, I. et WILLIAMS, P.T., 2008. Torrefaction of reed canary grass, wheat straw and willow to enhance solid fuel qualities and combustion properties. In : *Fuel*. mai 2008. Vol. 87, n° 6, p. 844‑856. DOI 10.1016/j.fuel.2007.05.041.

BRIDGEMAN, T. G., JONES, J. M., WILLIAMS, A. et WALDRON, D. J., 2010. An investigation of the grindability of two torrefied energy crops. In : *Fuel*. 2010. Vol. 89, n° 12, p. 3911–3918.

BROSTRÖM, M., NORDIN, A., POMMER, L., BRANCA, C. et DI BLASI, C., 2012. Influence of torrefaction on the devolatilization and oxidation kinetics of wood. In : *Journal*

of Analytical and Applied Pyrolysis. juillet 2012. Vol. 96, p. 100‑109. DOI 10.1016/j.jaap.2012.03.011.

BROUST, François, GIRARD, Philippe et VAN DE STEENE, Laurent, 2013. *Biocarburants de seconde génération et bioraffinerie*. 10 février 2013. Éditions techniques de l'ingénieur. RE110

BROWNE, F.L., 1958. *Theories of the combustion of wood and its control*. S.l. Forest products laboratory, Forest service, U.S. Department of agriculture.

BROWN, Jamie et SHIREY, Bob, 2001. *A tool for selecting an adsorbent for thermal desorption applications* [en ligne]. Bellefonte, PA (USA). Supelco. [Consulté le 21 août 2015]. Disponible à l'adresse : https://www.sigmaaldrich.com/content/dam/sigma-aldrich/docs/Supelco/General_Information/t402025.pdf.

BURGOT, Gwenola et PELLERIN, Fernand, 2003. *Microextraction en phase solide (SPME)*. 2003. Éditions techniques de l'ingénieur.

CANDELIER, Kevin, 2013. *Caractérisation des transformations physico-chimiques intervenant lors de la thermodégradation du bois. Influence de l'intensité de traitement, de l'essence et de l'atmosphère*. Thèse de doctorat. Nancy : Université de Lorraine.

CASAJUS, Cécile, 2010. *Torréfaction de biomasses ligno-cellulosiques*. Thèse de doctorat. Pau : Université de Pau et des Pays de l'Adour.

CAUDE, Marcel et JARDY, Alain, 1994. *Chromatographie en phase liquide - théories et méthodes de séparation*. 1994. Éditions techniques de l'ingénieur.

CAUDE, Marcel et JARDY, Alain, 1995. *Chromatographie en phase liquide - Appareillage et applications*. 1995. Éditions techniques de l'ingénieur.

CAVAGNOL, Sofien, 2013. *Approche multi échelle de l'emballement des réactions exothermiques de torréfaction de la biomasse lignocellulosique: de la cinétique chimique au lit de particules*. Thèse de doctorat. Châtenay-Malabry : École Centrale Paris.

CHAOUCH, Mounir, 2011. *Effet de l'intensité du traitement sur la composition élémentaire et la durabilité du bois traité thermiquement: développement d'un marqueur de prédiction de la résistance aux champignons basidiomycètes*. Thèse de doctorat. Nancy : Université Nancy-I.

CHEN, Wei-Hsin, HSU, Huan-Chun, LU, Ke-Miao, LEE, Wen-Jhy et LIN, Ta-Chang, 2011. Thermal pretreatment of wood (Lauan) block by torrefaction and its influence on the properties of the biomass. In : *Energy*. mai 2011. Vol. 36, n° 5, p. 3012‑3021. DOI 10.1016/j.energy.2011.02.045.

CHEN, Wei-Hsin et KUO, Po-Chih, 2011. Torrefaction and co-torrefaction characterization of hemicellulose, cellulose and lignin as well as torrefaction of some basic constituents in biomass. In : *Energy*. février 2011. Vol. 36, n° 2, p. 803‑811. DOI 10.1016/j.energy.2010.12.036.

CHEN, Wei-Hsin, LIU, Shih-Hsien, JUANG, Tarng-Tzuen, TSAI, Chi-Ming et ZHUANG, Yi-Qing, sous presse. Characterization of solid and liquid products from bamboo torrefaction. In : *Applied Energy*. sous presse. DOI 10.1016/j.apenergy.2015.03.022.

CHEN, Wei-Hsin, PENG, Jianghong et BI, Xiaotao T., 2015. A state-of-the-art review of biomass torrefaction, densification and applications. In : *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. avril 2015. Vol. 44, p. 847‑866. DOI 10.1016/j.rser.2014.12.039.

CHEN, Yingquan, YANG, Haiping, YANG, Qing, HAO, Hongmeng, ZHU, Bo et CHEN, Hanping, 2014. Torrefaction of agriculture straws and its application on biomass pyrolysis poly-generation. In : *Bioresource Technology*. mars 2014. Vol. 156, p. 70‑77. DOI 10.1016/j.biortech.2013.12.088.

CHEW, J. J. et DOSHI, V., 2011. Recent advances in biomass pretreatment – Torrefaction fundamentals and technology. In : *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. octobre 2011. Vol. 15, n° 8, p. 4212‑4222. DOI 10.1016/j.rser.2011.09.017.

CHOI, Yong S., JOHNSTON, Patrick A., BROWN, Robert C., SHANKS, Brent H. et LEE, Kyong-Hwan, 2014. Detailed characterization of red oak-derived pyrolysis oil: Integrated use of GC, HPLC, IC, GPC and Karl-Fischer. In : *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. novembre 2014. Vol. 110, p. 147‑154. DOI 10.1016/j.jaap.2014.08.016.

CHRISTENSEN, Earl D., CHUPKA, Gina M., LUECKE, Jon, SMURTHWAITE, Tricia, ALLEMAN, Teresa L., IISA, Kristiina, FRANZ, James A., ELLIOTT, Douglas C. et MCCORMICK, Robert L., 2011. Analysis of Oxygenated Compounds in Hydrotreated Biomass Fast Pyrolysis Oil Distillate Fractions. In : *Energy & Fuels*. 17 novembre 2011. Vol. 25, n° 11, p. 5462‑5471. DOI 10.1021/ef201357h.

CLARYSSE, Christophe, 2013. Principes fondamentaux de la thermodésorption. In : *Journée scientifique thermodésorption*. Marseille. 2013.

COLIN, Baptiste, 2014. *Modélisation de la torréfaction de plaquettes de bois en four tournant et validation expérimentale à l'échelle d'un pilote continu de laboratoire*. Thèse de doctorat. Albi : École des mines d'Albi-Carmaux.

COLLARD, François-Xavier, 2012. *Nouvelles stratégies catalytiques pour la gazéification de la biomasse : Influence de métaux imprégnés sur les mécanismes de pyrolyse*. Thèse de doctorat. Compiègne : 2iE, UTC.

COMMANDRÉ, Jean-Michel et LEBOEUF, A., 2015. Volatile yields and solid grindability after torrefaction of various biomass types. In : *Environmental Progress & Sustainable Energy*. 8 juillet 2015. Vol. 34, n° 4, p. 1180‑1186. DOI 10.1002/ep.12073.

COMTE, Julien, 2008. *Mise au point d'une méthodologie d'échantillonnage utilisant la micro-extraction sur phase solide pour la quantification de goudrons sur des procédés de thermolyse de la biomasse*. Thèse de doctorat. Grenoble : Université Joseph Fourier - Grenoble I.

CUQ, Jean-Louis, 2007. *Chromatographie liquide* [en ligne]. Montpellier. Université Montpellier 2. [Consulté le 26 août 2015]. Disponible à l'adresse :

https://moodle.umontpellier.fr/pluginfile.php/420/mod_resource/content/6/Chromato_liquide_2007.pdf.

CZERNIK, S. et BRIDGWATER, A. V., 2004. Overview of Applications of Biomass Fast Pyrolysis Oil. In : *Energy & Fuels*. mars 2004. Vol. 18, n° 2, p. 590‑598. DOI 10.1021/ef034067u.

DALIBART, Michel et SERVANT, Laurent, 2000. *Spectroscopie dans l'infrarouge*. 2000. Éditions techniques de l'ingénieur.

DEANS, D. R., 1968. A new technique for heart cutting in gas chromatography [1]. In : *Chromatographia*. 1968. Vol. 1, n° 1-2, p. 18–22.

DEGLISE, Xavier et DONNOT, André, 2004. *Bois énergie*. 10 juillet 2004. Éditions techniques de l'ingénieur. BE8535

DEGROOT, William, PAN, Wei Ping, RAHMAN, Dalilur et RICHARDS, Geoffrey N., 1988. First chemical events in pyrolysis of wood. In : *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 1988. Vol. 13, p. 221‑231.

DE LIMA POLI, Vinicius, 2014. *Systèmes de récupération et d'analyse des gaz produits durant la torrefaction de biomasse*. Rapport de stage. Montpellier. Cirad.

DENG, Jian, WANG, Gui-jun, KUANG, Jiang-hong, ZHANG, Yun-liang et LUO, Yong-hao, 2009. Pretreatment of agricultural residues for co-gasification via torrefaction. In : *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. novembre 2009. Vol. 86, n° 2, p. 331‑337. DOI 10.1016/j.jaap.2009.08.006.

DESAUZIERS, Valérie, 2004. *Extraction sur phase solide pour échantillonnage de micropolluants*. 2004. Éditions techniques de l'ingénieur.

DESAUZIERS, Valérie, 2009. *Analyse des COV en traces dans l'air*. 2009. Éditions techniques de l'ingénieur.

DETCHEBERRY, M., DESTRAC, P., MASSEBEUF, S., BAUDOUIN, O., GERBAUD, V., CONDORET, J. -S. et MEYER, X. -M., sous presse. Thermodynamic modeling of the condensable fraction of a gaseous effluent from lignocellulosic biomass torrefaction. In : *Fluid Phase Equilibria*. sous presse. DOI 10.1016/j.fluid.2015.09.025.

DETCHEBERRY, M., DESTRAC, P., MEYER, X. -M. et CONDORET, J. -S., 2015. Phase equilibria of aqueous solutions of formaldehyde and methanol: Improved approach using UNIQUAC coupled to chemical equilibria. In : *Fluid Phase Equilibria*. 25 avril 2015. Vol. 392, p. 84‑94. DOI 10.1016/j.fluid.2015.02.011.

DI BLASI, Colomba et LANZETTA, Mario, 1997. Intrinsic kinetics of isothermal xylan degradation in inert atmosphere. In : *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 1997. Vol. 40, p. 287–303.

DIRECTION GÉNÉRALE DE L'ÉNERGIE ET DU CLIMAT, 2015. *Panorama énergies-climat* [en ligne]. Paris. Ministère de l'Écologie, du Développement durable et de l'Énergie. [Consulté le 10 septembre 2015]. Disponible à l'adresse : http://www.developpement-

durable.gouv.fr/IMG/pdf/Panorama_energie_climat_2015_complet_mis_a_jour_le_26_aout_2015_2_.pdf.

DJOKIC, Marko R., DIJKMANS, Thomas, YILDIZ, Guray, PRINS, Wolter et VAN GEEM, Kevin M., 2012. Quantitative analysis of crude and stabilized bio-oils by comprehensive two-dimensional gas-chromatography. In : *Journal of Chromatography A*. 28 septembre 2012. Vol. 1257, n° 0, p. 131‑140. DOI 10.1016/j.chroma.2012.07.035.

DOASSANS-CARRÈRE, Nicolas, MULLER, Sébastien et MITZKAT, Martin, 2014. REVE — a new industrial technology for biomass torrefaction: pilot studies. In : *Fuel Processing Technology*. octobre 2014. Vol. 126, p. 155‑162. DOI 10.1016/j.fuproc.2014.04.026.

DUFOUR, Anthony, 2007. *Optimisation de la production d'hydrogène par conversion du méthane dans les procédés de pyrolyse/gazéification de la biomasse*. Thèse de doctorat. Nancy : Institut National Polytechnique de Lorraine.

DUPONT, Capucine, COMMANDRE, Jean-Michel, OULD MARRAKCHY, El Khalil, NOCQUET, Timothée, VERNE-TOURNON, Christèle, DA SILVA PEREZ, Denilson, LABALETTE, Françoise et ROUSSET, Patrick, 2011. Torrefaction behaviour of various biomass types: kinetics of solid mass loss and release of volatiles. In : *tcbiomass*. Chicago. 2011.

E-ENERGY MARKET, 2014. Topell Energy files for bankruptcy of pilot plant due to uncertainty about SDE+. In : *E-Energymarket.com* [en ligne]. 15 septembre 2014. [Consulté le 1 octobre 2015]. Disponible à l'adresse : https://www.e-energymarket.com/detail/topell-energy-files-for-bankruptcy-of-pilot-plant-due-to-uncertainty-about-sde.

EIBNER, Simon, BROUST, François, BLIN, Joël et JULBE, Anne, 2015. Catalytic effect of metal nitrate salts during pyrolysis of impregnated biomass. In : *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. mai 2015. Vol. 113, p. 143‑152. DOI 10.1016/j.jaap.2014.11.024.

EL HAGE, Roland, 2010. *Prétraitement du miscanthus x giganteus : vers une valorisation optimale de la biomasse lignocellulosique*. Thèse de doctorat. Nancy : Université Nancy-I.

ELLIOTT, Douglas C., BILLER, Patrick, ROSS, Andrew B., SCHMIDT, Andrew J. et JONES, Susanne B., 2015. Hydrothermal liquefaction of biomass: Developments from batch to continuous process. In : *Bioresource Technology*. février 2015. Vol. 178, p. 147‑156. DOI 10.1016/j.biortech.2014.09.132.

FAGERNÄS, Leena, KUOPPALA, Eeva et ARPIAINEN, Vesa, 2015. Composition, Utilization and Economic Assessment of Torrefaction Condensates. In : *Energy & Fuels*. 21 mai 2015. Vol. 29, n° 5, p. 3134‑3142. DOI 10.1021/acs.energyfuels.5b00004.

FAHMI, R., BRIDGWATER, A. V., DONNISON, I., YATES, N. et JONES, J. M., 2008. The effect of lignin and inorganic species in biomass on pyrolysis oil yields, quality and stability. In : *Fuel*. juin 2008. Vol. 87, n° 7, p. 1230‑1240. DOI 10.1016/j.fuel.2007.07.026.

FENGEL, Dietrich et WEGENER, Gerd, 1983. *Wood: chemistry, ultrastructure, reactions*. Berlin : Walter de Gruyter. ISBN 978-3-11-083965-4.

FENG, Yongshun et MEIER, Dietrich, 2015. Extraction of value-added chemicals from pyrolysis liquids with supercritical carbon dioxide. In : *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. mai 2015. Vol. 113, p. 174‑185. DOI 10.1016/j.jaap.2014.12.009.

FERNANDEZ, Xavier, FILIPPI, Jean-Jacques et JEANVILLE, Maud, 2011. *Chromatographie en phase gazeuse à deux dimensions : GC-GC et GCxGC*. 10 décembre 2011. Éditions techniques de l'ingénieur. P1489

GARCIA-PEREZ, M., CHAALA, A., PAKDEL, H., KRETSCHMER, D. et ROY, C., 2007. Characterization of bio-oils in chemical families. In : *Biomass and Bioenergy*. avril 2007. Vol. 31, n° 4, p. 222‑242. DOI 10.1016/j.biombioe.2006.02.006.

GHIASI, Bahman, KUMAR, Linoj, FURUBAYASHI, Takaaki, LIM, C. Jim, BI, Xiaotao, KIM, Chang Soo et SOKHANSANJ, Shahab, 2014. Densified biocoal from woodchips: Is it better to do torrefaction before or after densification? In : *Applied Energy*. 1 décembre 2014. Vol. 134, p. 133‑142. DOI 10.1016/j.apenergy.2014.07.076.

GIEC, 2014. *Climate change 2014: synthesis report. Contribution of working groups I, II and III to the fifth assessment report of the intergovernmental panel on climate change*. Genève, Suisse : GIEC. ISBN 978-92-9169-143-2.

GILBERT, P., RYU, C., SHARIFI, V. et SWITHENBANK, J., 2009. Effect of process parameters on pelletisation of herbaceous crops. In : *Fuel*. août 2009. Vol. 88, n° 8, p. 1491‑1497. DOI 10.1016/j.fuel.2009.03.015.

GLASSER, W.G. et GLASSER, H.R., 1981. The evaluation of lignin's chemical structure by experimental and computer simulation techniques. In : *Paperi ja Puu*. 1981. Vol. 63, n° 2, p. 71‑83.

GONZÁLEZ-PEÑA, Marcos M. et HALE, Michael D.C., 2009. Colour in thermally modified wood of beech, Norway spruce and Scots pine. Part 1: Colour evolution and colour changes. In : *Holzforschung*. 1 janvier 2009. Vol. 63, n° 4. DOI 10.1515/HF.2009.078.

GOOD, J., VENTRESS, L., KNOEF, H., ZIELKE, U., LYCK HANSEN, P., VAN DE KAMP, W., DE WILD, P., CODA, S., VAN PAASEN, S., KIEL, Jaap, SJÖSTRÖM, Krister, LILIEDAHL, T., UNGER, Ch., NEEFT, J., SUOMALAINEN, M. et SIMELL, P., 2005. *Sampling and analysis of tar and particles in biomass producer gases - technical report* [en ligne]. juillet 2005. S.l. : TarWeb. [Consulté le 1 septembre 2015]. Disponible à l'adresse : http://www.eeci.net/results/pdf/Technical-Report-version-3_8-final.pdf.

GOVIN, Alexandre, 2004. *Aspects physico-chimiques de l'interaction bois-ciment - Modification de l'hydratation du ciment par le bois*. Thèse de doctorat. Saint-Étienne : École des mines de Saint-Étienne.

GUO, Wendi, LIM, C. Jim, BI, Xiaotao, SOKHANSANJ, Shahab et MELIN, Staffan, 2013. Determination of effective thermal conductivity and specific heat capacity of wood pellets. In : *Fuel*. janvier 2013. Vol. 103, p. 347‑355. DOI 10.1016/j.fuel.2012.08.037.

HAKKOU, Mohammed, PÉTRISSANS, Mathieu, GÉRARDIN, Philippe et ZOULALIAN, André, 2006. Investigations of the reasons for fungal durability of heat-treated beech wood.

In : *Polymer Degradation and Stability*. février 2006. Vol. 91, n° 2, p. 393‑397. DOI 10.1016/j.polymdegradstab.2005.04.042.

HEIDARI, Aghdas, STAHL, Ralph, YOUNESI, Habibollah, RASHIDI, Alimorad, TROEGER, Nicole et GHOREYSHI, Ali Asghar, 2014. Effect of process conditions on product yield and composition of fast pyrolysis of Eucalyptus grandis in fluidized bed reactor. In : *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 25 juillet 2014. Vol. 20, n° 4, p. 2594‑2602. DOI 10.1016/j.jiec.2013.10.046.

IEA BIOENERGY, 2014. *IEA bioenergy Task42 Biorefining*. Wageningen. IEA Bioenergy.

JENDOUBI, N., 2011. *Mécanismes de transfert des inorganiques dans les procédés de pyrolyse rapide de la biomasse. Impacts de la variabilité des ressources lignocellulosiques sur la qualité des bio-huiles.* Thèse de doctorat. Nancy : Institut National Polytechnique de Lorraine.

JENDOUBI, N., BROUST, F., COMMANDRÉ, J.M., MAUVIEL, G., SARDIN, M. et LÉDÉ, J., 2011. Inorganics distribution in bio oils and char produced by biomass fast pyrolysis: The key role of aerosols. In : *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. septembre 2011. Vol. 92, n° 1, p. 59‑67. DOI 10.1016/j.jaap.2011.04.007.

JENSEN, Anker, DAM-JOHANSEN, Kim, WÓJTOWICZ, Marek A. et SERIO, Michael A., 1998. TG-FTIR study of the influence of potassium chloride on wheat straw pyrolysis. In : *Energy & Fuels*. 1998. Vol. 12, n° 5, p. 929–938.

KALIYAN, Nalladurai et VANCE MOREY, R., 2009. Factors affecting strength and durability of densified biomass products. In : *Biomass and Bioenergy*. mars 2009. Vol. 33, n° 3, p. 337‑359. DOI 10.1016/j.biombioe.2008.08.005.

KAMBO, Harpreet Singh, 2014. *Energy densification of lignocellulosic biomass via hydrothermal carbonization and torrefaction*. Thèse de MSc. Guelph : University of Guelph.

KANAUJIA, Pankaj K., SHARMA, Y. K., AGRAWAL, U. C. et GARG, M. O., 2013. Analytical approaches to characterizing pyrolysis oil from biomass. In : *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. janvier 2013. Vol. 42, p. 125‑136. DOI 10.1016/j.trac.2012.09.009.

KANITSKAYA, L. V., ROKHIN, A. V., KUSHNAREV, D. F. et KALABIN, G. A., 1998. Chemical structure of wheat dioxane lignin studied by 1H and 13C NMR spectroscopy. In : *Polymer science. Series A, Chemistry, physics*. 1998. Vol. 40, n° 5, p. 459‑463.

KARLSSON, Josefine, 2013. *Evaluation of Torrefaction Pilot Plant in Klintehamn, Gotland*. Lund. Department of chemical engineering, Lund University.

KHAZRAIE SHOULAIFAR, Tooran, DEMARTINI, Nikolai, KARLSTRÖM, Oskar et HUPA, Mikko, sous presse. Impact of organically bonded potassium on torrefaction: Part 1. Experimental. In : *Fuel*. sous presse. DOI 10.1016/j.fuel.2015.06.024.

KIEL, Jaap, ZWART, Robin et VERHOEFF, Fred, 2012. Status of ECN torrefaction technology. In : *IWBTE*. Albi. 10 mai 2012.

KLEINSCHMIDT, C.P., 2011. Overview of international developments in torrefaction. In : *IEA Bioenergy torrefaction workshop*. 2011.

KOPPEJAN, Jaap, SOKHANSANJ, Shahab, MELIN, Staffan et MADRALI, Sebnem, 2012. *Status overview of torrefaction technologies*. Paris. Agence internationale de l'énergie.

LACHANCE, Michel, 2011. Les extractibles forestiers : c'est quoi ? Pourquoi en parler ? In : *Colloque « Les extractibles forestiers : voie d'avenir pour l'industrie »*. Trois-Rivières. 15 mars 2011.

LEBOUTTE, Didier et COTTENIER, Gauthier, 2011. Industrial solution for biomass torrefaction. In : *Annual meeting of the RHC platform's biomass panel*. Valladolid. 18 octobre 2011.

L'ECHO, 2015. 4Energy Invest éponge ses pertes. In : *Echo.be* [en ligne]. 15 septembre 2015. [Consulté le 1 octobre 2015]. Disponible à l'adresse : http://www.lecho.be/entreprises/energie/4Energy_Invest_eponge_ses_pertes.9675992-3020.art?ckc=1.

LEHTO, Jani, OASMAA, Anja, SOLANTAUSTA, Yrjö, KYTÖ, Matti et CHIARAMONTI, David, 2014. Review of fuel oil quality and combustion of fast pyrolysis bio-oils from lignocellulosic biomass. In : *Applied Energy*. 1 mars 2014. Vol. 116, p. 178‑190. DOI 10.1016/j.apenergy.2013.11.040.

LESEC, James, 1994. *Chromatographie par perméation de gel - Chromatographie d'exclusion stérique*. 10 avril 1994. Éditions techniques de l'ingénieur.

LIU, Zaiyou et PHILLIPS, John B., 1991. Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography using an On-Column Thermal Modulator Interface. In : *Journal of Chromatographic Science*. 6 janvier 1991. Vol. 29, n° 6, p. 227‑231. DOI 10.1093/chromsci/29.6.227.

LOHMANN, Jürgen, JOH, Ralph et GMEHLING, Jürgen, 2001. From UNIFAC to Modified UNIFAC (Dortmund). In : *Industrial & Engineering Chemistry Research*. février 2001. Vol. 40, n° 3, p. 957‑964. DOI 10.1021/ie0005710.

LUDWIG, Ernest E., 2001. *Applied process design for chemical and petrochemical plants*. Houston : Gulf Publishing Company.

MCGRAW, Gerald W., HEMINGWAY, Richard W., INGRAM, Leonard L., CANADY, Catherine S. et MCGRAW, William B., 1999. Thermal Degradation of Terpenes: Camphene, Δ-3-Carene, Limonene, and α-Terpinene. In : *Environmental Science & Technology*. novembre 1999. Vol. 33, n° 22, p. 4029‑4033. DOI 10.1021/es9810641.

MCKENDRY, Peter, 2002a. Energy production from biomass (part 1): overview of biomass. In : *Bioresource Technology*. mai 2002. Vol. 83, n° 1, p. 37‑46. DOI 10.1016/S0960-8524(01)00118-3.

MCKENDRY, Peter, 2002b. Energy production from biomass (part 2): conversion technologies. In : *Bioresource Technology*. mai 2002. Vol. 83, n° 1, p. 47‑54. DOI 10.1016/S0960-8524(01)00119-5.

MEDIC, Dorde, DARR, Matthew, SHAH, Ajay et RAHN, Sarah, 2012. Effect of Torrefaction on Water Vapor Adsorption Properties and Resistance to Microbial Degradation of Corn Stover. In : *Energy & Fuels*. 19 avril 2012. Vol. 26, n° 4, p. 2386‑2393. DOI 10.1021/ef3000449.

MEIER, Dietrich, VAN DE BELD, Bert, BRIDGWATER, Anthony V., ELLIOTT, Douglas C., OASMAA, Anja et PRETO, Fernando, 2013. State-of-the-art of fast pyrolysis in IEA bioenergy member countries. In : *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. avril 2013. Vol. 20, p. 619‑641. DOI 10.1016/j.rser.2012.11.061.

MEULLEMIESTRE, Alice, 2014. *Valorisation des déchets de la filière « bois » en deux étapes : isolation des molécules extractibles puis fabrication de charbon actif : cas du pin maritime*. Thèse de doctorat. La Rochelle : Université de La Rochelle.

MOHAN, Dinesh, PITTMAN, Charles U. et STEELE, Philip H., 2006. Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review. In : *Energy & Fuels*. mai 2006. Vol. 20, n° 3, p. 848‑889. DOI 10.1021/ef0502397.

NACHENIUS, R. W., VAN DE WARDT, T. A., RONSSE, F. et PRINS, W., 2015a. Residence time distributions of coarse biomass particles in a screw conveyor reactor. In : *Fuel Processing Technology*. février 2015. Vol. 130, p. 87‑95. DOI 10.1016/j.fuproc.2014.09.039.

NACHENIUS, R. W., VAN DE WARDT, T. A., RONSSE, F. et PRINS, W., 2015b. Torrefaction of pine in a bench-scale screw conveyor reactor. In : *Biomass and Bioenergy*. août 2015. Vol. 79, p. 96‑104. DOI 10.1016/j.biombioe.2015.03.027.

NISHIMURA, Osamu et MIHARA, Satoru, 1990. Investigation of 2-hydroxy-2-cyclopenten-1-ones in roasted coffee. In : *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 1 avril 1990. Vol. 38, n° 4, p. 1038‑1041. DOI 10.1021/jf00094a027.

NOCQUET, Timothée, 2012. *Torréfaction du bois et de ses constituants : expériences et modélisation des rendements en matières volatiles*. Thèse de doctorat. Grenoble : Institut National Polytechnique de Toulouse.

OHLIGER, Andreas, FÖRSTER, Malte et KNEER, Reinhold, 2013. Torrefaction of beechwood: a parametric study including heat of reaction and grindability. In : *Fuel*. février 2013. Vol. 104, p. 607‑613. DOI 10.1016/j.fuel.2012.06.112.

ORGANISATION DES NATIONS UNIES, 2015. *World population prospects*. New York. ONU.

OUEST-FRANCE, 2015. Areva. Environ 50 licenciements dans la branche énergie renouvelable. In : *Ouest-France.fr* [en ligne]. 15 juin 2015. [Consulté le 15 septembre 2015]. Disponible à l'adresse : http://www.ouest-france.fr/areva-des-licenciements-secs-en-cours-selon-les-syndicats-3484636/.

PACH, M., ZANZI, R. et BJÖRNBOM, E., 2002. Torrefied biomass a substitute for wood and charcoal. In : *6th Asia-Pacific International Symposium on Combustion and Energy Utilization*. Kuala Lumpur : Universiti Teknologi Malaysia. 2002. p. 20–22.

PANDAY, Prabodh, 2006a. *Transfert en changement de phase - condensation en situations particulières*. avril 2006. Éditions techniques de l'ingénieur. BE8239

PANDAY, Prabodh, 2006b. *Transfert en changement de phase - condensation sur des surfaces lisses*. janvier 2006. Éditions techniques de l'ingénieur. BE8238

PATWARDHAN, Pushkaraj R., SATRIO, Justinus A., BROWN, Robert C. et SHANKS, Brent H., 2010. Influence of inorganic salts on the primary pyrolysis products of cellulose. In : *Bioresource Technology*. juin 2010. Vol. 101, n° 12, p. 4646‑4655. DOI 10.1016/j.biortech.2010.01.112.

PENG, J. H., BI, X. T., SOKHANSANJ, S. et LIM, C. J., 2013. Torrefaction and densification of different species of softwood residues. In : *Fuel*. septembre 2013. Vol. 111, p. 411‑421. DOI 10.1016/j.fuel.2013.04.048.

PHANPHANICH, Manunya et MANI, Sudhagar, 2011. Impact of torrefaction on the grindability and fuel characteristics of forest biomass. In : *Bioresource Technology*. janvier 2011. Vol. 102, n° 2, p. 1246‑1253. DOI 10.1016/j.biortech.2010.08.028.

PIERRE, Floran, 2011. *Traitement thermique du bois en vue de sa valorisation énergétique: effet de l'intensité de traitement sur la composition chimique, les propriétés énergétiques et la résilience mécanique*. Thèse de doctorat. Paris : AgroParisTech.

PIMCHUAI, Anuphon, DUTTA, Animesh et BASU, Prabir, 2010. Torrefaction of agricultural residue to enhance combustible properties. In : *Energy & Fuels*. 2010. Vol. 24, n° 9, p. 4638‑4645. DOI 10.1021/ef901168f@proofing.

POLLARD, Anthony, 2009. *Comparison of bio-oil produced in a fractionated bio-oil collection system*. Thèse de MSc. Ames, Iowa : Iowa State University.

PRINS, Mark J., 2005. *Thermodynamic analysis of biomass gasification and torrefaction*. Thèse de doctorat. Eindhoven : Technische Universiteit Eindhoven,.

REPELLIN, Vincent, 2006. *Optimisation des paramètres durée et température d'un traitement thermique du bois. Modifications des propriétés d'usage du bois en relation avec les modifications physico- chimiques et ultrastructurales occasionnées par le traitement thermique*. Thèse de doctorat. Saint-Étienne : École des mines de Saint-Étienne.

RIBA, Marie-Louise, TSIROPOULOS, Nicolas et TORRES, Liberto, 1988. Efficiency of adsorption-desorption of volatile compounds : Application to isoprene on Tenax GC. In : *Journal of Chromatography A*. 1988. Vol. 437, p. 139‑146. DOI 10.1016/S0021-9673(00)90377-7.

RICHARDS, Geoffrey N., 1987. Glycolaldehyde from pyrolysis of cellulose. In : *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. janvier 1987. Vol. 10, n° 3, p. 251‑255. DOI 10.1016/0165-2370(87)80006-2.

ROUESSAC, Francis et ROUESSAC, Annick, 2000. Chapitre 4 : chromatographie ionique. In : *Analyse chimique - Méthodes et techniques instrumentales modernes*. 5ème édition. Paris : Dunod.

ROUSSEAU, Valentina-Mihaela, 2012. *Préparation et évaluation de nouveaux catalyseurs recyclables pour la cuisson papetière*. Thèse de doctorat. Bordeaux : Université Bordeaux 1.

ROYER, Mariana, HOUDE, Robert, VIANO, Yannick et STEVANOVIC, Tatjana, 2012. Non-wood Forest Products Based on Extractives - A New Opportunity for the Canadian Forest Industry Part 1: Hardwood Forest Species. In : *Journal of Food Research*. 28 mai 2012. Vol. 1, n° 3. DOI 10.5539/jfr.v1n3p8.

RTV OOST, 2013. Stramproy Green Steenwijk failliet. In : *RTVOost.nl* [en ligne]. 7 mai 2013. [Consulté le 15 septembre 2015]. Disponible à l'adresse : http://www.rtvoost.nl/nieuws/default.aspx?nid=163405&cat=1.

SALEH, Suriyati Binti, HANSEN, Brian Brun, JENSEN, Peter Arendt et DAM-JOHANSEN, Kim, 2013. Influence of Biomass Chemical Properties on Torrefaction Characteristics. In : *Energy & Fuels*. 19 décembre 2013. Vol. 27, n° 12, p. 7541‑7548. DOI 10.1021/ef401788m.

SCANLON, James T. et WILLIS, Donald E., 1985. Calculation of flame ionization detector relative response factors using the effective carbon number concept. In : *Journal of Chromatographic Science*. 1985. Vol. 23, n° 8, p. 333–340.

SCHOLZE, B et MEIER, D, 2001. Characterization of the water-insoluble fraction from pyrolysis oil (pyrolytic lignin). Part I. PY–GC/MS, FTIR, and functional groups. In : *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. juin 2001. Vol. 60, n° 1, p. 41‑54. DOI 10.1016/S0165-2370(00)00110-8.

SFETSAS, Themistoklis, MICHAILOF, Chrysa, LAPPAS, Angelos, LI, Qiangyi et KNEALE, Brian, 2011. Qualitative and quantitative analysis of pyrolysis oil by gas chromatography with flame ionization detection and comprehensive two-dimensional gas chromatography with time-of-flight mass spectrometry. In : *Journal of Chromatography A*. 27 mai 2011. Vol. 1218, n° 21, p. 3317‑3325. DOI 10.1016/j.chroma.2010.10.034.

SHANG, Lei, AHRENFELDT, Jesper, HOLM, Jens Kai, BACH, Lars Stougaard, STELTE, Wolfgang et HENRIKSEN, Ulrik B., 2014. Kinetic model for torrefaction of wood chips in a pilot-scale continuous reactor. In : *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. juillet 2014. Vol. 108, p. 109‑116. DOI 10.1016/j.jaap.2014.05.010.

SHANG, Lei, AHRENFELDT, Jesper, HOLM, Jens Kai, BARSBERG, Søren, ZHANG, Rui-zhi, LUO, Yong-hao, EGSGAARD, Helge et HENRIKSEN, Ulrik B., 2012. Intrinsic kinetics and devolatilization of wheat straw during torrefaction. In : *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 11 décembre 2012. n° 0. DOI 10.1016/j.jaap.2012.12.010.

SHIMADZU, non daté. Introduction to LC-MS Part1 : SHIMADZU (Shimadzu Corporation). In : *Shimadzu Corporation* [en ligne]. non daté. [Consulté le 16 juillet 2015]. Disponible à l'adresse : http://www.shimadzu.com/an/lcms/support/intro/lib/lctalk/46/46intro.html.

SIMON, Valérie, RIBA, Marie-Louise, WALDHART, Ana et TORRES, Liberto, 1995. Breakthrough volume of monoterpenes on Tenax TA: influence of temperature and concentration for α-pinene. In : *Journal of Chromatography A*. 9 juin 1995. Vol. 704, n° 2, p. 465‑471. DOI 10.1016/0021-9673(95)00213-7.

SJÖSTRÖM, Eero, 1993. *Wood Chemistry: Fundamentals and Applications*. San Diego : Gulf Professional Publishing. ISBN 978-0-12-647481-7.

SOCIETE.COM, 2013. BIO 3D applications. In : *Societe.com* [en ligne]. 16 novembre 2013. [Consulté le 1 octobre 2015]. Disponible à l'adresse : http://www.societe.com/societe/bio-3d-applications-435219951.html.

STAŠ, Martin, KUBIČKA, David, CHUDOBA, Josef et POSPÍŠIL, Milan, 2014. Overview of Analytical Methods Used for Chemical Characterization of Pyrolysis Bio-oil. In : *Energy & Fuels*. 16 janvier 2014. Vol. 28, n° 1, p. 385‑402. DOI 10.1021/ef402047y.

STELTE, Wolfgang, CLEMONS, Craig, HOLM, Jens K., SANADI, Anand R., AHRENFELDT, Jesper, SHANG, Lei et HENRIKSEN, Ulrik B., 2011. Pelletizing properties of torrefied spruce. In : *Biomass and Bioenergy*. novembre 2011. Vol. 35, n° 11, p. 4690‑4698. DOI 10.1016/j.biombioe.2011.09.025.

STEVANOVIC, Tatjana, 2011. Les extractibles forestiers : solutions pour développer des marchés. In : *Symposium forestier, congrès 2011*. La Tuque. 9 novembre 2011.

STRAMPROY GREEN, 2012. *90.000 tons bioCoal torrefaction plant - Stramproy Green - Steenwijk, The Netherlands* [en ligne]. Steenwijk : 2012. [Consulté le 15 septembre 2015]. Disponible à l'adresse : https://www.youtube.com/watch?v=IzkYQImsc5s.

STRANDBERG, Martin, OLOFSSON, Ingemar, POMMER, Linda, WIKLUND-LINDSTRÖM, Susanne, ÅBERG, Katarina et NORDIN, Anders, 2015. Effects of temperature and residence time on continuous torrefaction of spruce wood. In : *Fuel Processing Technology*. juin 2015. Vol. 134, p. 387‑398. DOI 10.1016/j.fuproc.2015.02.021.

SUN, Lian-Ming, MEUNIER, Francis et BARON, Gino, 2005. *Adsorption - Procédés et applications*. 10 décembre 2005. Éditions techniques de l'ingénieur. J2731

TEIXEIRA, Gabriel, 2012. *Gazéification de charbon de granules de bois: comportement thermochimique et mécanique d'un lit fixe continu*. Thèse de doctorat. Montpellier : Institut National Polytechnique de Toulouse.

TESSINI, Catherine, MÜLLER, Niels, MARDONES, Claudia, MEIER, Dietrich, BERG, Alex et VON BAER, Dietrich, 2012. Chromatographic approaches for determination of low-molecular mass aldehydes in bio-oil. In : *Journal of Chromatography A*. 6 janvier 2012. Vol. 1219, p. 154‑160. DOI 10.1016/j.chroma.2011.10.093.

TESSINI, Catherine, VEGA, Mario, MÜLLER, Niels, BUSTAMANTE, Luis, VON BAER, Dietrich, BERG, Alex et MARDONES, Claudia, 2011. High performance thin layer chromatography determination of cellobiosan and levoglucosan in bio-oil obtained by fast pyrolysis of sawdust. In : *Journal of Chromatography A*. 17 juin 2011. Vol. 1218, n° 24, p. 3811‑3815. DOI 10.1016/j.chroma.2011.04.037.

TRANCHANT, Jean, 1996. *Chromatographie en phase gazeuse*. 1996. Éditions techniques de l'ingénieur.

TRATTNER, Klaus, 2014. Andritz torrefaction technologies. In : *4th Central European biomass conference*. Graz. janvier 2014.

TUMBALAM GOOTY, Akhil, 2012. *Fractional condensation of bio-oil vapors*. Thèse de MSc. London, Ontario : University of Western Ontario.

TUMULURU, Jaya Shankar, SOKHANSANJ, Shahab, HESS, J. Richard, WRIGHT, Christopher T. et BOARDMAN, Richard D., 2011. REVIEW: A review on biomass torrefaction process and product properties for energy applications. In : *Industrial Biotechnology*. 1 octobre 2011. Vol. 7, n° 5, p. 384‑401. DOI 10.1089/ind.2011.7.384.

TUMULURU, J., SOKHANSANJ, Shahab, WRIGHT, C. et KREMER, Timothy, 2012. GC analysis of volatiles and other products from biomass torrefaction process. In : *Advanced Gas Chromatography - Progress in Agricultural, Biomedical and Industrial Applications*. Rijeka : InTech. p. 211–234. ISBN 978-953-51-0298-4.

UNDRI, Andrea, ABOU-ZAID, Mamdouh, BRIENS, Cedric, BERRUTI, Franco, ROSI, Luca, BARTOLI, Mattia, FREDIANI, Marco et FREDIANI, Piero, 2015. A simple procedure for chromatographic analysis of bio-oils from pyrolysis. In : *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. juillet 2015. Vol. 114, p. 208‑221. DOI 10.1016/j.jaap.2015.05.019.

UNION EUROPÉENNE, 2009. Directive 2009/28/CE du Parlement européen et du Conseil du 23 avril 2009 relative à la promotion de l'utilisation de l'énergie produite à partir de sources renouvelables. In : *Journal officiel de l'Union européenne*. Strasbourg, 5 juin 2009.

VAN DER STELT, M.J.C., GERHAUSER, H., KIEL, J.H.A. et PTASINSKI, K.J., 2011. Biomass upgrading by torrefaction for the production of biofuels: A review. In : *Biomass and Bioenergy*. octobre 2011. Vol. 35, n° 9, p. 3748‑3762. DOI 10.1016/j.biombioe.2011.06.023.

VAN ESSENDELFT, D. T., ZHOU, X. et KANG, B. S. -J., 2013. Grindability determination of torrefied biomass materials using the Hybrid Work Index. In : *Fuel*. mars 2013. Vol. 105, p. 103‑111. DOI 10.1016/j.fuel.2012.06.008.

VASSILEV, Stanislav V., BAXTER, David, ANDERSEN, Lars K. et VASSILEVA, Christina G., 2010. An overview of the chemical composition of biomass. In : *Fuel*. mai 2010. Vol. 89, n° 5, p. 913‑933. DOI 10.1016/j.fuel.2009.10.022.

VASSILEV, Stanislav V., BAXTER, David, ANDERSEN, Lars K., VASSILEVA, Christina G. et MORGAN, Trevor J., 2012. An overview of the organic and inorganic phase composition of biomass. In : *Fuel*. avril 2012. Vol. 94, p. 1‑33. DOI 10.1016/j.fuel.2011.09.030.

VIANI, R., MÜGGLER-CHAVAN, F., REYMOND, D. et EGLI, R. H., 1965. Sur la composition de l'arôme de café [1]. In : *Helvetica Chimica Acta*. 1 janvier 1965. Vol. 48, n° 7, p. 1809‑1815. DOI 10.1002/hlca.19650480743.

VOINOT, Damien, 2007. *Caractérisation des composés organiques volatils issus du séchage du bois. Application au chêne rouge et au pin gris.* Thèse de MSc. Québec : Université Laval.

WANG, Congwei, PENG, Jianghong, LI, Hui, BI, Xiaotao T., LEGROS, Robert, LIM, C. J. et SOKHANSANJ, Shahab, 2013. Oxidative torrefaction of biomass residues and densification of torrefied sawdust to pellets. In : *Bioresource Technology*. janvier 2013. Vol. 127, p. 318‑325. DOI 10.1016/j.biortech.2012.09.092.

WANNAPEERA, Janewit, FUNGTAMMASAN, Bundit et WORASUWANNARAK, Nakorn, 2011. Effects of temperature and holding time during torrefaction on the pyrolysis behaviors of woody biomass. In : *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. septembre 2011. Vol. 92, n° 1, p. 99‑105. DOI 10.1016/j.jaap.2011.04.010.

WEILAND, J. J. et GUYONNET, R., 2003. Study of chemical modifications and fungi degradation of thermally modified wood using DRIFT spectroscopy. In : *Holz als Roh- und Werkstoff*. 2 avril 2003. Vol. 61, n° 3, p. 216‑220. DOI 10.1007/s00107-003-0364-y.

WESTERHOF, Roel J. M., BRILMAN, D. Wim F., GARCIA-PEREZ, Manuel, WANG, Zhouhong, OUDENHOVEN, Stijn R. G., VAN SWAAIJ, Wim P. M. et KERSTEN, Sascha R. A., 2011. Fractional Condensation of Biomass Pyrolysis Vapors. In : *Energy & Fuels*. 21 avril 2011. Vol. 25, n° 4, p. 1817‑1829. DOI 10.1021/ef2000322.

WILÉN, Carl, JUKOLA, Perttu, JÄRVINEN, Timo, SIPILÄ, Kai, VERHOEFF, Fred, KIEL, Jaap et VALTION TEKNILLINEN TUTKIMUSKESKUS, 2013. *Wood torrefaction: pilot tests and utilisation prospects*. Espoo : VTT. ISBN 978-951-38-8046-0.

WU, Yi-min, ZHAO, Zeng-li, LI, Hai-bin et HE, Fang, 2009. Low temperature pyrolysis characteristics of major components of biomass. In : *Journal of Fuel Chemistry and Technology*. août 2009. Vol. 37, n° 4, p. 427‑432. DOI 10.1016/S1872-5813(10)60002-3.

YAN, Wei, ACHARJEE, Tapas C., CORONELLA, Charles J. et VÁSQUEZ, Victor R., 2009. Thermal pretreatment of lignocellulosic biomass. In : *Environmental Progress & Sustainable Energy*. 2009. Vol. 28, n° 3, p. 435‑440. DOI 10.1002/ep.10385.

ZANZI VIGOUROUX, Rolando, TITO FERRO, Daria, TORRES, Alejandro, BEATON SOLER, Pedro et BJÖRNBOM, Emilia, 2004. Biomass torrefaction. In : *2nd World Conf. on Biomass for Energy, Industry and Climate Protection*. Rome : ETA-Florence, WIP-Munich. 2004. p. 859‑862.

ZHENG, Anqing, ZHAO, Zengli, CHANG, Sheng, HUANG, Zhen, HE, Fang et LI, Haibin, 2012. Effect of Torrefaction Temperature on Product Distribution from Two-Staged Pyrolysis of Biomass. In : *Energy & Fuels*. 17 mai 2012. Vol. 26, n° 5, p. 2968‑2974. DOI 10.1021/ef201872y.

ANNEXES

“What they need is a union.”
-Beadie Russell

Annexes

Annexe A

Les teneurs en éléments inorganiques (mg.kg^{-1} sec) des échantillons de pin, frêne, miscanthus et paille de blé étudiés dans Aligator et Vibrato sont rassemblées dans le **Tableau A.1**. Le protocole de mesure de ces teneurs est détaillé en **Annexe B**.

Tableau A.1. Teneurs en éléments inorganiques (mg.kg^{-1} sec) du pin, frêne, miscanthus et paille de blé.

Élément	Unité	Pin	Frêne	Miscanthus	Paille de blé
Cl		305	466	543	2014
S		515	608	525	1432
Al		350	204	65	280
As		0,22	<0,10	<0,10	<0,1
Ca		2128	8792	2539	4082
Cd		<0,40	<0,40	<0,40	<0,40
Cr		1,2	1	1,2	4
Fe		288	146	91	297
Mg		597	606	329	736
P	mg.kg^{-1} base	75	257	291	1248
Hg	sèche	0,08	0,07	<0,05	<0,11
K		590	2663	3364	8823
Mn		42	16	70	59
Ni		<1,50	<1,50	<1,50	<1,5
Na		57	56	56	326
Pb		2,3	0,66	<0,50	6
Ti		50	15	6,8	33
Zn		15	6,6	6,3	31
B		4,7	14,1	<1,5	<1,5
Si		2074	985	7009	25226

Annexe B

Protocole de mesure de la composition élémentaire CHN d'un échantillon solide ou liquide

La mesure de la composition élémentaire CHN suit la norme XP CEN/TS 15104, à partir d'un analyseur élémentaire (Elementar, vario MACRO cube).

La masse d'échantillon nécessaire est de 50 à 300 mg au maximum. L'échantillon est introduit dans un four à environ 960 °C dans un flux d'oxygène. La combustion de l'échantillon entraîne la formation de CO_2, H_2O, NOx, SOx. Les NOx sont réduits en N_2 dans un tube de réduction. Les SOx sont piégés en formant des liaisons avec le tungstène présent dans le tube et ne sont pas quantifiés par cette méthode. N_2est ensuite dirigé vers un détecteur à conductivité thermique qui permet de le quantifier. Enfin, CO_2 et H_2O sont piégés sur un tamis sur un tamis moléculaire avant d'être dirigés tour à tour vers le détecteur et être ainsi quantifiés.

Protocole de mesure du taux d'humidité d'un échantillon solide

La mesure du taux d'humidité suit la norme AFNOR XP CEN/TS 14774-3.

La masse d'échantillon de solide nécessaire est de 1 g. L'échantillon, placé dans un récipient ouvert, est séché dans une étuve à 105 °C et maintenu à cette température jusqu'à ce que sa masse soit constante (à 1 mg près).

Le taux d'humidité $\tau_{humidité}$ est calculé suivant l'**équation (1)**.

$$\tau_{humidit\ é} = \frac{m_{humide} - m_{sec}}{m_{humide} - m_{récipient}} \times 100 \qquad (1)$$

Où :

m_{humide}	masse du récipient et de l'échantillon avant séchage	g
m_{sec}	masse du récipient et de l'échantillon après séchage	g
$m_{récipient}$	masse du récipient vide	g

Protocole de mesure du taux de matières volatiles d'un échantillon solide

La mesure du taux de matières volatiles suit la norme XP CEN/TS 15148.

La masse d'échantillon nécessaire est de 1 g. L'échantillon est disposé dans un creuset en alumine fermé qui est placé dans un four à 900 °C pendant 7 min. Le taux d'humidité de cet échantillon doit, en parallèle, être déterminé. Le taux de matières volatiles τ_{MV} de l'échantillon est calculé suivant l'**équation (2)**.

$$\tau_{MV} = \left(\frac{m_{avant} - m_{apr\,ès}}{m_{avant} - m_{creuset}} \times 100 - \tau_{humidit\,é}\right) \times \frac{100}{100 - \tau_{humidit\,é}} \quad (2)$$

Où :

m_{avant}	masse du récipient et de l'échantillon avant chauffage	g
$m_{après}$	masse du récipient et de l'échantillon après chauffage	g
$m_{creuset}$	masse du creuset en alumine vide	g

Protocole de mesure du taux de cendres d'un échantillon solide

La mesure du taux de cendres suit la norme AFNOR XP CEN/TS 14775.

La masse d'échantillon nécessaire est de 1 g. L'échantillon est chauffé sous air jusqu'à une température de 550 ± 10 °C. Il est maintenu à cette température jusqu'à obtention d'une masse constante. Le taux d'humidité de cet échantillon doit, en parallèle, être déterminé. Le taux de cendres $\tau_{cendres}$ est calculé à partir de la masse de résidu obtenue après calcination, d'après l'**équation (3)**.

$$\tau_{cendres} = \frac{m_{avant} - m_{creuset}}{m_{apr\,ès} - m_{creuset}} \times 100 \times \frac{100}{100 - \tau_{humidit\,é}} \quad (3)$$

Où :

m_{avant}	masse du récipient et de l'échantillon avant calcination	g
$m_{après}$	masse du récipient et de l'échantillon après calcination	g
$m_{creuset}$	masse du creuset en porcelaine	g

Détermination du taux de carbone fixe par calcul

Le taux de carbone fixe de l'échantillon est déterminé par calcul après mesures du taux d'humidité, de matières volatiles et de cendres, d'après l'**équation (4)**.

$$\tau_{CF} = 100 - \tau_{MV} - \tau_{cendres} \quad (4)$$

Détermination du pouvoir calorifique inférieur d'un échantillon solide

La détermination du pouvoir calorifique inférieur d'un échantillon solide suit la norme XP CEN/TS 14918.

La masse d'échantillon nécessaire est de 0,5 à 0,8 g. La mesure est réalisée à l'aide d'une bombe calorimétrique (1108) et d'un calorimètre (Parr 6200).

Le biocombustible est brûlé en présence d'oxygène à haute pression dans une bombe calorimétrique.

Le pouvoir calorifique supérieur déterminé à volume constant, se calcule à partir de l'élévation de la température de l'eau contenue dans le vase calorimétrique, compte tenu des réactions chimiques secondaires et éventuellement des pertes thermiques.

La capacité de chaleur efficace du calorimètre est déterminée dans des expériences d'étalonnage par la combustion de l'acide benzoïque dans les mêmes conditions opératoires.

Le pouvoir calorifique inférieur sur base sèche $PCI_{anhydre}$ se détermine par le calcul à partir du PCS, suivant l'**équation (5)**.

$$PCI_{anhydre} = PCS_{anhydre} - (212{,}2 \times \tau_{hydrogène}) \quad (5)$$

Où :

$PCS_{anhydre}$	pouvoir calorifique supérieure de l'échantillon sur base sèche	$MJ.kg^{-1}$ sec
$\tau_{hydrogène}$	teneur en hydrogène de l'échantillon	% m/m sec

Protocole de détermination des teneurs en éléments inorganiques d'un échantillon solide

La méthode de détermination des teneurs dépend de l'élément à doser.

La détermination des teneurs en Cl et S suit la norme NF EN 14582. Elle est réalisée par chromatographie à échange d'ions.

La détermination des teneurs en Al, Ca, Fe, Mg, P, K, Na et Ni suit la norme NF EN 15290. Quant à la détermination des teneurs en As, Cd, Cr, Hg, Mn, Ni, Pb, Zn, elle suit la norme NF EN 15297. L'étape de minéralisation de l'échantillon par digestion acide assistée par micro-ondes est également décrite dans ces normes.

Les teneurs en Al, Ca, Fe, Mg, P, K, Na, Ti et Si sont ensuite mesurées par ICP-AES. Les teneurs en As, Cd, Cr, Ni, Mn, Pb, Zn et B sont mesurées par ICP-MS.

Annexe C

Calcul du temps caractéristique de torréfaction dans Aligator

La constante cinétique de torréfaction $k_{torréf}$ est calculée à partir de conditions expérimentales de la littérature. Celle-ci varie donc en fonction de la température, du temps de séjour, de la nature de la biomasse, des dimensions du réacteur, et du modèle cinétique utilisé.

Nous avons choisi le modèle de Prins (2005), car celui-ci est réalisé à l'échelle laboratoire en analyseur thermogravimétrique, sur un échantillon de feuillu finement broyé (entre 0,7 et 2 mm), à une vitesse de chauffe de 10 °C.min^{-1}, et un débit de gaz vecteur N_2 de 20 mL.min^{-1}. Ces conditions opératoires sont donc assez similaires à celles des expériences menées dans Aligator.

$$\tau_{torr\,éf} = \frac{1}{k_{torr\,éf}} \tag{3.1}$$

$$k_{torr\,éf} = A_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_A}{R \cdot T}\right) \tag{6}$$

Où :

$A_0 = 24\,800$	facteur pré-exponentiel	s^{-1}
$E_A = 75\,976$	énergie d'activation	J.mol^{-1}
$R = 8{,}314$	constante des gaz parfaits	J.mol^{-1}.K^{-1}

Calcul du temps caractéristique de transfert par convection externe

Le temps caractéristique du transfert par convection τ_{conv} est calculé d'après l'**équation(3.2)**, rappelée ci-dessous.

$$\tau_{conv} = \frac{\rho_{lit} \cdot Cp_{lit} \cdot D}{h} \tag{3.2}$$

Dans le cas d'un lit de biomasse ayant la forme d'un cylindre de hauteur h_{lit} et de diamètre $\emptyset_{int}$ = 26 mm, la dimension caractéristique est définie comme le rapport entre le volume V_{lit} et la surface S_{lit} :

$$V_{lit} = \frac{\pi \cdot \emptyset_{int}^2}{4} \times h_{lit} \tag{7}$$

$$S_{lit} = \pi \cdot \emptyset_{int} \cdot h_{lit} \tag{8}$$

$$\rightarrow D = \frac{\emptyset_{int}}{4} = 0{,}0065\ m \tag{9}$$

Le coefficient de transfert par convection est ensuite calculé suivant les équations suivantes :

$$h = \frac{D \cdot \lambda_{gaz}}{Nu} \tag{10}$$

Où :

λ_{gaz} = 3,974/4,161/4,286 10^{-2}*	conductivité thermique du gaz vecteur	W.m^{-1}.K^{-1}
Nu	nombre de Nusselt	-

Dans le cas d'un écoulement laminaire, le nombre de Nusselt peut être calculé suivant l'équation suivante, à partir des nombres de Reynolds *Re* et de Prandtl *Pr* :

$$Nu = 2 + 0{,}6 \cdot Re^{1/2} \cdot Pr^{1/3} \quad (11)$$

$$\text{Où : } Re = \frac{\rho_{gaz} \cdot v_{gaz} \cdot d_{part}}{\mu_{gaz}} \quad (12)$$

$$\text{Et : } Pr = \frac{\mu_{gaz} \cdot Cp_{gaz}}{\lambda_{gaz}} \quad (13)$$

Où :

ρ_{gaz} = *0,652/0,617/0,595**	masse volumique du gaz vecteur	kg.m^{-3}
v_{gaz} = *0,0033/0,0035/0,0036**	vitesse du gaz vecteur	m.s^{-1}
μ_{gaz} = *2,691/2,789/2,860.10^{-5}**	viscosité dynamique du gaz vecteur	Pa.s
Cp_{gaz} = *1070*	capacité thermique massique du gaz vecteur	J.kg^{-1}.K^{-1}
d_{part} = *0,001*	diamètre moyen d'une particule	m

* λ_{gaz}, ρ_{gaz}, v_{gaz}, μ_{gaz} sont donnés à 250/280/300 °C.

Calcul du temps caractéristique de transfert par rayonnement

Le temps caractéristique du transfert par rayonnement τ_{ray} est calculé d'après l'**équation (3.3)**, rappelée ci-dessous.

$$\tau_{ray} = \frac{\rho_{lit} \cdot Cp_{lit} \cdot D}{\omega \cdot \sigma \cdot (T_{gaz} + T_{lit}) \cdot (T_{gaz}^2 + T_{lit}^2)} \quad (3.3)$$

Où :

ρ_{lit} = *231*	masse volumique apparente du lit (frêne)	kg.m^{-3}
Cp_{lit} = *1173* **	capacité thermique massique du lit	J.kg^{-1}.K^{-1}
D	dimension caractéristique	m
ω = *0,9*	émissivité du bois	-
σ = *5,670.10^{-8}*	constante de Stefan-Boltzmann	W.m^{-2}.K^{-4}
T_{gaz}	température du gaz	K
T_{lit}	température du lit	K

**(Guo et al., 2013)

On suppose que la température du lit est égale à la température du gaz.

Calcul du temps caractéristique de transfert par conduction

Le temps caractéristique de transfert par conduction τ_{cond} est calculé d'après l'**équation(3.4)**, rappelée ci-dessous.

$$\tau_{cond} = \frac{\rho_{lit} \cdot Cp_{lit} \cdot D^2}{\lambda_{lit}} \quad (3.4)$$

Où :

$\lambda_{lit} = 0,155$ *	conductivité thermique du lit	$W.m^{-1}.K^{-1}$

* (Guo et al., 2013)

Calcul des temps caractérisques des transferts thermiques dans Vibrato

La méthode de calcul des temps caractéristiques des transferts thermiques dans Vibrato est identique à celle utilisée pour les expériences dans Aligator.

On considère cette fois un lit de biomasse de hauteur constante. Les données physiques utilisées sont détaillées dans le **Tableau C.1**.

Tableau C.1. Données physiques nécessaires aux calculs des temps caractéristiques de torréfaction et de transferts thermiques dans Vibrato.

$A_0 = 1,20.10^9$*	facteur pré-exponentiel	s^{-1}
$E_A = 124\ 000$*	énergie d'activation	$J.mol^{-1}$
$\rho_{lit} = 249$	masse volumique apparente du lit (frêne)	$kg.m^{-3}$
$Cp_{lit} = 1173$	capacité thermique massique du lit	$J.kg^{-1}.K^{-1}$
$D = 0,005$	dimension caractéristique	m
$h = 20,6$	coefficient de transfert par convection	$W.K^{-1}.m^{-2}$
$\lambda_{gaz} = 4,598.10^{-2}$	conductivité thermique du gaz vecteur	$W.m^{-1}.K^{-1}$
$\rho_{gaz} = 0,548$	masse volumique du gaz vecteur	$kg.m^{-3}$
$v_{gaz} = 0,0110$	vitesse du gaz vecteur	$m.s^{-1}$
$\mu_{gaz} = 2,950.10^{-5}$	viscosité dynamique du gaz vecteur	Pa.s
$Cp_{gaz} = 1070$	capacité thermique massique du gaz vecteur	$J.kg^{-1}.K^{-1}$
$d_{part} = 0,002$	diamètre moyen d'une particule	m
$\omega = 0,9$	émissivité du bois	-
$\sigma = 5,670.10^{-8}$	constante de Stefan-Boltzmann	$W.m^{-2}.K^{-4}$
$T_{gaz} = 350$	température du gaz	K
$T_{lit} = 350$	température du lit	K

* (Colin, 2014, p. 148)

Annexe D

Méthode d'analyse des gaz incondensables

La méthode d'analyse des gaz incondensables par micro-GC est détaillée dans le **Tableau D.1.** Les gammes de concentration mesurée et les gammes d'étalonnage sont détaillées dans le **Tableau D.2**.

Tableau D.1. Méthode d'analyse des gaz incondensables par micro-GC

Colonne	Gaz vecteur	Température de colonne	Température de l'injecteur	Pression de la colonne	Gaz analysés
Molsieve 5Å	Ar	130 °C	110 °C	150 kPa	N_2, O_2, H_2, CO, CH_4
Poraplot Q	He	50 °C	110 °C	150 kPa	CO_2, CH_4, C_2H_4, C_2H_6

Tableau D.2. Gammes de concentration mesurée et gammes d'étalonnage des gaz incondensables

	N_2	O_2	CO_2, CO	H_2	CH_4
Gamme mesurée	40-99 %	0-6 %	<40 %	<0,1 %	<0,1 %
Gamme d'étalonnage	6-100 %	0,5-6 %	0,5-30 %	0,01-30 %	0,1-15 %

La concentration des gaz mesurés peut varier fortement suivant leur dilution dans N_2. Lors des essais menés sur Aligator, les gaz sont fortement dilués, et beaucoup plus faiblement sur Vibrato. L'étendue de la gamme d'étalonnage peut être affinée en sélectionnant uniquement les points d'intérêt de la gamme.

Calcul des rendements en gaz incondensables pour les essais menés sur Aligator

Les rendements en gaz incondensables sont déterminés à partir de la composition volumique mesurée par la micro-GC.

D'abord, le débit volumique de chaque gaz est calculé suivant l'équation **(14)** à partir du débit de N_2. Le volume de chaque gaz produit est ensuite calculé par intégration par rapport au temps. La masse de chaque gaz produit est ensuite calculée à partir du volume molaire suivant l'équation **(15)**. Le rendement en gaz est enfin obtenu en calculant le rapport entre la masse de gaz et la masse de biomasse initiale.

$$\dot{V}_i = \dot{V}_{total} \times \frac{v_i}{100} = \dot{V}_{N2} \times \frac{100}{v_{N2}} \times \frac{v_i}{100} \quad (14)$$

$$m_i = V_i \times \frac{M_i}{V_m} \quad (15)$$

Où :

$\dot{V}_i$	débit volumique d'un gaz i	L.min^{-1}
v_i	fraction volumique d'un gaz i	% v/v
m_i	masse d'un gaz i produit	g
V_i	volume d'un gaz i produit	L
M_i	masse molaire d'un gaz i	g.mol^{-1}
V_m	volume molaire des gaz (CNTP)	L.mol^{-1}

Calcul des rendements en gaz incondensables pour les essais menés sur Vibrato

Le calcul des rendements en gaz incondensables pour Vibrato ne nécessite pas l'utilisation de N_2 comme traceur.

La composition volumique des gaz est mesurée par micro-GC. L'essai étant réalisé en régime permanent, cette composition volumique varie peu. La fraction volumique de chaque gaz est moyennée. D'autre part, le volume total de gaz incondensables V_{total} est mesuré par un compteur. Ces deux données permettent de calculer le volume total de chaque gaz produit, suivant l'équation **(16)**. La masse de chaque gaz produit est ensuite calculée suivant l'équation **(15)**. Le rendement en gaz est enfin obtenu en calculant le rapport entre la masse de gaz et la masse de biomasse initiale.

$$V_i = V_{total} \times \frac{v_i}{100} \quad (16)$$

Annexe E

Les spécifications et paramètres des méthodes d'injection en GC-MS, GC-GC et HPLC-MS sont détaillés dans les tableaux suivants.

Tableau E.1. Spécifications de la GC-MS et paramètres de la méthode d'injection

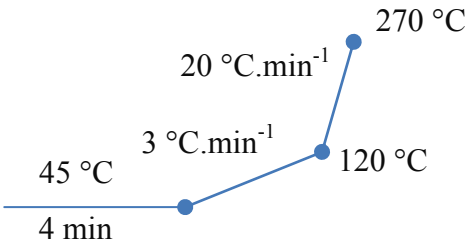
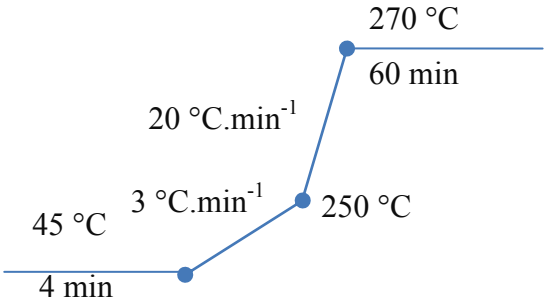
Chromatographe en phase gazeuse	Agilent 6890
Colonne capillaire	Agilent DB1701, 60 m*0,25 mm*0,25 µm, 14 % cyanopropyl-phenyl 86 % PDMS
Détecteur	Spectromètre de masse Agilent 5975
Logiciel de contrôle	MSD Chemstation
Température d'injection	250 °C
Volume d'injection	1 µL
Split ratio de l'injecteur	1:10
Programme de température en mode split	
Programme de température en mode splitless	
Gaz vecteur	He, 1,9 mL.min^{-1}
Température de la ligne de transfert	270 °C
Mode d'ionisation	Impact électronique
Énergie d'ionisation	70 eV
Température de la source d'ion	230 °C
Température du quadripôle	150 °C

Tableau E.2. Spécifications de la GC-GC et paramètres d'injection

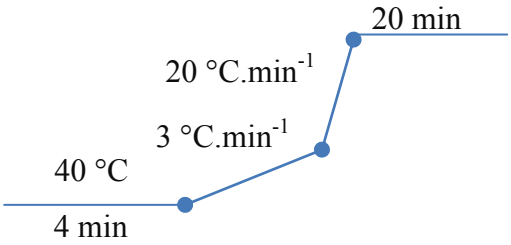
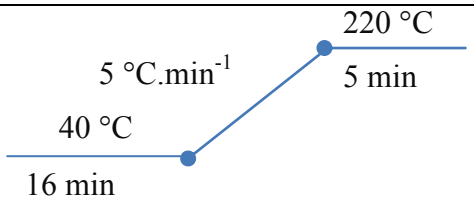
Chromatographe	Shimadzu GC-2010
Colonnes capillaires	1. 30 m*0,25 mm*0,25 µm, 5 % diphényl-95 % PDMS 2. 30 m*0,25 mm*0,25 µm, 70 % cyanopropylpolysilphénylène-siloxane
Détecteurs	1. Détecteur à ionisation de flamme 2. Spectromètre de masse Shimazdu QP2010
Volume d'injection	1 µL
Programme de température colonne 1	
Programme de température colonne 2	
Modes d'ionisation	Impact électronique (EI) et ionisation chimique (CI)
Énergie d'ionisation en EI	70 eV
Gaz réactant en CI	CH_4

Tableau E.3. Spécifications de la HPLC-MS et paramètres d'injection

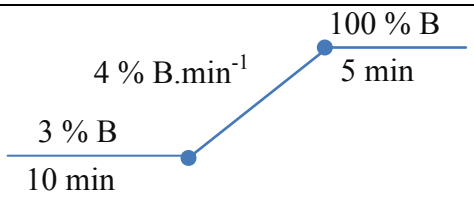
Appareil	ThermoFisher Scientific
Colonne capillaire	Luna PFP2 Phenomenex, 150 mm*2 mm*3 µm, pentafluorophényl
Température de colonne	40 °C
Volume d'injection	10 µL
Solvants	A : H_2O et acide formique (0,1 %) B : acétonitrile
Gradient de solvants	
Débit	200 µL.min^{-1}
Modes d'ionisation	Ionisation par électronébulisation (ESI) positive et négative
Mode d'activation	Dissociation par collision haute énergie (HCD)
Analyseur de masse	Orbitrap
Technique de fragmentation	MS-MS en mode AIF (*all-ion fragmentation*)

Tableau E.4. Liste des molécules étalonnées en GC-MS

Mix 1	CAS	Temps de rétention (min)	Masse molaire (g/mol)	Ion cible	LQ en SIM (mg/L)	Limite sup. étalonnage
Pyridine	110-86-1	11,277	79	79	4	200
2-methylpyridine	109-06-8	14,112	93,1	93	1	200
1-R-α-pinene	7785-70-8	16,755	136,1	93	1	200
Phenylethyne	536-74-3	17,083	102,1	102	1	200
Styrene	100-42-5	17,284	104,1	104	1	200
2-cyclopenten-1-one	930-30-3	17,971	82	82	1	200
1-acetyloxy-2-propanone	592-20-1	21,089	116,1	43	1	200
Indene	95-13-6	25,942	116,1	116	1	200
3-methyl-2-cyclopenten-1-one	2758-18-1	25,951	96,1	96	1	200
2-methylindene	2177-47-1	31,737	130,1	130	1	200
Quinoline	91-22-5	37,852	129,1	129	1	200
Isoquinoline	119-65-3	39,162	129,1	129	1	200
Hydroquinone	123-31-9	49,186	110	110	1	200
Levoglucosan	498-07-7	57,636	162,1	60	200	1000

Mix 2	CAS	Temps de rétention	Masse molaire (g/mol)	Ion cible	LQ en SIM (mg/L)	Limite sup. étalonnage
Phenol	108-95-2	30,560	94	94	1	200
2-methoxyphenol	90-05-1	31,257	124,1	124	1	200
2-methylphenol	95-48-7	32,840	108,1	108	1	200
4-methylphenol	106-44-5	34,544	108,1	108	2	200
3-methylphenol	108-39-4	34,610	108,1	108		200
2-isopropoxyphenol	4812-20-8	34,825	152,1	110	1	200
2-methoxy-4-methylphenol	93-51-6	36,094	138,1	138	1	200
2,4-dimethylphenol	105-67-9	36,699	122,1	122	1	200
3,4-dimethylphenol	95-65-8	39,688	122,1	122	1	200
4-ethyl-2-methoxyphenol	2785-89-9	39,891	152,1	137	1	200
2-methoxy-4-vinylphenol	7786-61-0	42,314	150,1	150	1	200
Eugenol	97-53-0	43,444	164,1	164	1	200
2,6-dimethoxyphenol	91-10-1	44,725	154,1	154	1	200
Isoeugenol	97-54-1	47,872	164,1	164	1	200
1-naphthalenol	90-15-3	54,784	144,1	144	1	200
2-naphthalenol	135-19-3	55,578	144,1	144	1	200

Mix 3	CAS	Temps de rétention	Masse molaire (g/mol)	Ion cible	LQ en SIM (mg/L)	Limite sup. étalonnage
2,5-dimethylfuran	625-86-5	8,007	96,1	96	1	200
Furfural	98-01-1	18,087	96	96	1	200
2-furanmethanol	98-00-0	20,543	98	98	1	200
Benzofuran	271-89-6	23,874	118	118	1	200
5-methyl-2-furancarboxaldehyde	620-02-0	25,232	110	110	1	200
5-hydroxymethylfurfural	67-47-0	44,214	126	97	10	200

Mix 4	CAS	Temps de rétention	Masse molaire (g/mol)	Ion cible	LQ en SIM (mg/L)	Limite sup. étalonnage
Naphthalene	91-20-3	33,838	128,1	128	1	200
1-methylnaphthalene	90-12-0	38,922	142,1	142	1	200
2-methylnaphthalene	91-57-6	39,744	142,1	142	1	200
Acenaphthylene	208-96-8	46,717	152,1	152	1	200
Acenaphthene	83-32-9	47,410	154,1	153	1	200
Fluorene	86-73-7	51,710	166,1	166	1	200
Phenanthrene	85-01-8	59,769	178,1	178	1	200
Anthracene	120-12-7	60,093	178,1	178	1	200
Fluoranthene	206-44-0	69,548	202,1	202	1	200
Pyrene	129-00-0	71,158	202,1	202	1	200
Benzo(a)anthracene	56-55-3	79,937	228,1	228	1	200
Chrysene	218-01-9	80,246	228,1	228	1	200
Benzo(b)fluoranthene	205-99-2	91,325	252,1	252	1	200
Benzo(k)fluoranthene	207-08-9	91,772	252,1	252	1	200
Benzo(a)pyrene	50-32-8	95,330	252,1	252	1	200
Benzo(g,h,i)perylene	191-24-2	119,360	276,1	276	1	200
Dibenzo(a,h)anthracene	53-70-3	121,277	278,1	278	1	200
Indeno(1,2,3-c,d)pyrene	193-39-5	125,755	276,1	276	1	200

Mix 5	CAS	Temps de rétention	Masse molaire (g/mol)	Ion cible	LQ en SIM (mg/L)	Limite sup. étalonnage
Benzene	71-43-2	6,652	78,1	78	2	200
Toluene	108-88-3	10,346	92,1	91	1	200
Ethylbenzene	100-41-4	14,854	106,1	91	1	200
(m+p)-xylene	108-38-3 / 106-42-3	15,255	106,1	91	2	200
o-xylene	95-47-6	16,740	106,1	91	1	200

Mix 6	CAS	Temps de rétention	Masse molaire (g/mol)	Ion cible	LQ en SIM (mg/L)	Limite sup. étalonnage
Formaldéhyde	50-00-0	3,351	30	29	50	10000
Acétaldehyde	75-07-0	3,569	44	44	50	10000
Méthanol	67-56-1	3,806	32	31	200	10000
Acide formique	64-18-6	6,864	46	46	100	10000
Glycolaldéhyde	141-46-8	7,302	120	31	50	5000
Acide acétique	64-19-7	8,677	60	60	50	10000
1-hydroxy-2-propanone	116-09-6	10,243	74	43	50	10000
Acide propionique	79-09-4	13,516	74	74	50	10000
1-hydroxy-2-butanone	5077-67-8	14,726	88,1	57	50	10000

Mix 0	CAS	Temps de rétention	Masse molaire (g/mol)	Ion cible	LQ en SIM (mg/L)	Limite sup. étalonnage
LAC	113781-13-8	39,869	144	43	2	200
DGP	4451-30-3	41,447	144	69	15,76	788
3-methyl-1,2-cyclopentanedione	765-70-8	28,774	112,1	112	1	200

Annexe F

Tableau F.1. Liste des molécules identifiées par GC-MS et GC-GC

Molécule	Formule brute	Numéro CAS	Temps de rétention (min)	Indice de rétention	Biomasses				Techniques de récupération et d'analyse
Furan, 2-methyl-	C5H6O	534-22-5	5,217	?	P				Tenax TA, Carbotrap B
2,3-Butanedione	C4H6O2	431-03-8	5,886	?	P				SPME uniquement
Furan, 2,5-dimethyl-	C6H8O	625-86-5	7,563	739	P				Tenax TA uniquement
1,6-Heptadien-4-ol ou Butanoic acid, 2-propenyl ester	C7H12O	2883-45-6 ou 2051-78-7	20,14	835	P				GC-GC
Furan,3-méthyl-	C5H6O	930-27-8	12,885	883	P				SPME uniquement
Succindialdehyde	C4H6O2	638-37-9	16,333	954	P	F	M	PB	Condensation
2-Furanone, 2,5-dihydro-3,5-dimethyl-	C6H8O2	-	30,9	958	P				GC-GC
Camphene	C10H16	79-92-5	17,241	972	P				Tenax TA, Carbotrap B
Acide butanoïque	C4H8O2	107-92-6	17,7	982		F	M	PB	Condensation
2-Pentanone, 4-hydroxy-4-methyl-	C6H12O2	123-42-2	18,002	988	P	F	M	PB	Condensation
beta-pinène	C10H16	127-91-3	18,827	1004	P				SPME, Tenax TA, Carbotrap B
Thuja-2,4(10)-diene	C10H14	36262-09-6	19,041	1008	P				SPME, Tenax TA, Carbotrap B
beta-myrcene	C10H16	123-35-3	19,837	1024	P				Tenax TA
alpha-phellandrene	C10H16	99-83-2	20,465	1036	P				Tenax TA, Carbotrap B
Acetylfuran	C6H6O2	1192-62-7	21,011	1047	P	F	M	PB	Condensation
alpha-terpinene	C10H16	99-86-5	21,141	1050	P				Tenax TA, Carbotrap B
Limonene ou D-limonene	C10H16	138-86-3 ou 5989-27-5	21,629	1059	P				SPME, Tenax TA, Carbotrap B
beta-phellandrene	C10H16	555-10-2	22,032	1067	P				SPME, Tenax TA, Carbotrap B
o-cymene ou p-cymene	C10H14	527-84-4 ou 99-87-6	22,512	1077	P				SPME
gamma-terpinene	C10H16	99-85-4	23,317	1093	P				Carbotrap B
2-cyclopenten-1-one,2-hydroxy-	C5H6O2	10493-98-8	23,51	1096	P	F	M	PB	SPME

Molécule	Formule brute	Numéro CAS	Temps de rétention (min)	Indice de rétention	Biomasses				Techniques de récupération et d'analyse
1,2-cyclopentanedione	C5H6O2	3008-40-0	23,7	1100	P	F	M	PB	Condensation
5-methylfurfural	C6H6O2	620-02-2	24,468	1116	P	F			Condensation
2,3-pentanedione ou 2-Pentanone-3-methyl	C5H8O2 ou C6H12O	600-14-6 ou 565-61-7	24,675	1120	P	F	M	PB	Tenax TA
Terpinolene	C10H16	586-62-9	24,769	1122	P				SPME
2-butanone,1-(acetyloxy)-	C6H10O3	1575-57-1	24,903	1125	P	F	M	PB	Condensation
γ-Butyrolactone	C4H6O2	96-48-0	25,462	1136	P	F	M	PB	Condensation
Furan-2-carbonylchloride,tetrahydro-	C5H7ClO2	52449-98-6	25,64	1140		F	M	PB	Condensation
2-(5H)-furanone	C4H4O2	497-23-4	25,764	1142	P	F	M	PB	Condensation
alpha-pinene epoxide	C10H16O	1686-14-2	27,683	1181	P				SPME
cyclotene	C6H8O2	80-71-7	28,02	1188	P	F	M	PB	Condensation
Nonanal	C9H18O	124-19-6	28,464	1197	P				Condensation
p-cymenene	C10H12	1195-32-0	28,545	1199	P				SPME uniquement
exo-fenchol	C10H18O	22627-95-8	30,158	1233	P				Condensation
alpha-campholenal	C10H16O	4501-58-0	30,274	1235	P				Condensation
L-trans-pinocarveol	C10H16O	547-61-5	30,961	1250	P				SPME
beta-terpineol	C10H18O	138-87-4	31,521	1262	P				Condensation
cis-verbenol	C10H16O	1845-30-3	31,658	1265	P				SPME
terpinen-4-ol	C10H18O	562-74-3	32,079	1274	P				SPME
alpha-pinocarvone	C10H14O	30460-92-5	32,349	1279	P				SPME
2-cyclopenten-1-one,3-ethyl,2-hydroxy-	C7H10O2	21835-01-8	32,437	1281	P	F	M	PB	Condensation
Maltol	C6H6O3	118-71-8	32,674	1286	P	F	M	PB	Condensation

Molécule	Formule brute	Numéro CAS	Temps de rétention (min)	Indice de rétention	Biomasses				Techniques de récupération et d'analyse
iso-borneol ou endo-borneol	C10H14O	124-76-5 ou 507-70-0	32,989	1293	P				SPME
2-Hydroxy- γ -butyrolactone	C4H6O3	19444-84-9	33,3	1300	P	F	M	PB	Condensation
alpha-terpineol	C10H18O	98-55-5	33,601	1306	P				SPME
myrtenal	C10H14O	564-94-3	34,329	1323	P				SPME
levoglucosenone	C6H6O3	37112-31-5	34,768	1333	P				Condensation
2-pinen-4-one ou verbenone	C10H14O	80-57-9 ou 1196-01-6	36,576	1374	P				SPME
alpha-cubebene	C15H24	17699-14-8	36,745	1378	P				SPME
longipinene	C15H24	02/08/5989	36,993	1384	P				Condensation
cyclosativene	C15H24	22469-52-9	37,655	1399	P				SPME
ylangene	C15H24	14912-44-8	37,787	1402	P				Condensation
Phenol,3-ethyl-	C8H10O	620-17-7	37,82	1403			M	PB	Condensation
longicyclene	C15H24	1137-12-8	37,982	1407	P				Condensation
alpha-copaene	C15H24	3856-25-5	38,001	1407	P				SPME
2(3H)-Furanone, 5-acetyldihydro-	C6H8O3	29393-32-6	38,322	1415	P	F			Condensation
Longifolene	C15H24	475-20-7	39,846	1452	P				SPME, Tenax TA
caryophyllene	C15H24	87-44-5	40,75	1474	P				SPME
benzofuran,2,3-dihydro-	C8H8O	496-16-2	41,775	1498	P	F	M	PB	Condensation
alpha-caryophyllene	C15H24	6753-98-6	42,394	1514	P				Condensation
5-acetoxymethyl-2-furaldehyde	C8H8O4	10551-58-3	42,646	1520	P	F	M		Condensation
Phenol-2-methoxy-4-propyl-	C10H14O2	2785-87-7	42,682	1521	P	F			Condensation
gamma-muurolene	C15H24	30021-74-0	42,776	1524	P				SPME

Molécule	Formule brute	Numéro CAS	Temps de rétention (min)	Indice de rétention	Biomasses				Techniques de récupération et d'analyse
delta-cadinene	C15H24	483-76-1	44,604	1570	P				Condensation
L-calamenene	C15H22	483-77-2	45,599	1596	P				SPME
bornyl isovalerate	C15H26O2	76-50-6	45,901	1604	P				Condensation
Phenol, 2-methoxy-4-(1-propenyl)-,(E)-	C10H12O2	97-54-1	47	1633	P				Condensation
alpha-muurolene	C15H24	31983-22-9	47,004	1633	P				SPME uniquement
Vanilline	C5H8O3	121-33-5	47,8	1655	P	F	M	PB	Condensation
beta-cadinene	C15H24	523-47-7	48,004	1660	P				SPME uniquement
epizonarene	C15H24	41702-63-0	48,292	1668	P				SPME uniquement
Isovanillin	C8H8O3	621-59-0	48,4	1671	P	F	M	PB	Condensation
Naphthalene, 1,2,3,4,4a,7-hexahydro-1,6-dimethyl-4-(1-methylethyl)-	C15H24	16728-99-7	48,618	1677	P				SPME uniquement
(+)-Longicamphenylone	C14H22O	?	50,059	1716	P				Condensation
alpha-calacorene	C15H20	21391-99-1	50,265	1722	P				SPME uniquement
trans-isoeugenol	C10H12O2	5932-68-3	50,471	1728	P				SPME uniquement
3,4,5-trimethoxytoluene	C10H14O3	6443-69-2	50,55	1730		F	M	PB	Condensation
Benzoic acid, 4-hydroxy-3-methoxy-, methyl ester	C9H10O4	3942-74-6	50,9	1740	P				Condensation
Ethanone, 1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-	C9H10O3	498-02-02	51,055	1744	P	F	M		Condensation
4-hydroxybenzaldehyde	C7H6O2	123-08-0	52,338	1781			M		Condensation
Tyrosol	C8H10O2	501-94-0	52,548	1787		F			Condensation
3',5'-dimethoxyacetophenone	C10H12O3	39151-19-4	52,75	1792		F		PB	Condensation
Guaiacylacetone	C10H12O3	2503-46-0	53,009	1800	P	F	M		Condensation
6-hydroxy-hydrocoumarin	C9H8O3	2669-94-5	53,861	1825	P	F	M	PB	Condensation

Molécule	Formule brute	Numéro CAS	Temps de rétention (min)	Indice de rétention	Biomasses				Techniques de récupération et d'analyse
Caryophyllene oxide	C15H24O	1139-30-6	54,21		P				SPME uniquement
N-acetyltyramine	C10H13NO2	1202-66-0	55,977	1888	P				Condensation
Methoxyeugenol	C11H14O3	6627-88-9	57,543	1936		F	M	PB	Condensation
Homovanillic acid	C9H10O4	306-08-1	57,659	1939	P				Condensation
Syringaldehyde	C9H10O4	134-96-3	58,525	1966		F	M	PB	Condensation
Acetosyringone	C10H12O4	2478-38-8	60,886	?		F	M	PB	Condensation
Coniferaldehyde	C10H10O3	458-36-6	62,11	?	P	F	M		Condensation

P : pin ; F : frêne ; M : miscanthus : PB : paille de blé

Méthode de calcul des indices de rétention

Principe

L'indice de rétention est une grandeur caractérisant un composé plus générale que son temps de rétention. Ceci permet de suivre l'évolution dans le temps des colonnes, et aussi de faciliter l'identification de composés analysés dans des conditions chromatographiques différentes, et donc ayant des temps de rétention différents. En effet, les indice de rétention ne dépendent que de la phase stationnaire (ici Agilent DB1701) et non des conditions chromatographiques.

Méthode et calcul

Un mélange constitué de composés appartenant à une série homologue d'alcanes est injecté dans les conditions d'analyse habituellement utilisées. Ceci permet d'obtenir leurs temps de rétention.

L'échantillon à analyser est ensuite injecté.

L'indice de rétention $I_r(i)$ du composé *i* est enfin calculé à partir de l'équation suivante.

$$I_r(i) = 100 \times \left(n + \frac{t_r(i) - t_r(n)}{t_r(n+1) - t_r(n)} \right) \quad (17)$$

Où :

n	nombre d'atomes de carbone de l'alcane précédant le composé *i*	
$t_r(i)$	temps de rétention du composé *i*	min
$t_r(n)$ et $t_r(n+1)$	Temps de rétention des alcanes n et n+1 encadrant le composé *i*	min

Les alcanes, leur nombre de carbone et temps de rétention sont donnés dans le **Tableau F.2**.

Tableau F.2. Alcanes, formule brute, nombre de carbone et temps de rétention.

Molécule	Formule	Nombre de C	Temps de rétention
Heptane	C_7H_{16}	7	6,424
Octane	C_8H_{18}	8	9,309
Nonane	C_9H_{20}	9	13,627
Decane	$C_{10}H_{22}$	10	18,616
Undecane	$C_{11}H_{24}$	11	23,697
Dodecane	$C_{12}H_{26}$	12	28,601
Tridecane	$C_{13}H_{28}$	13	33,317
Tetradecane	$C_{14}H_{30}$	14	37,708
Pentadecane	$C_{15}H_{32}$	15	41,842
Hexadecane	$C_{16}H_{34}$	16	45,764
Heptadecane	$C_{17}H_{36}$	17	49,485
Octadecane	$C_{18}H_{38}$	18	53,026
Nonadecane	$C_{19}H_{40}$	19	56,391
Eicosane	$C_{20}H_{42}$	20	59,621

Annexe G

Le profil de température axial sur Vibrato à 300 °C à vide est représenté sur la **Figure G.1**.

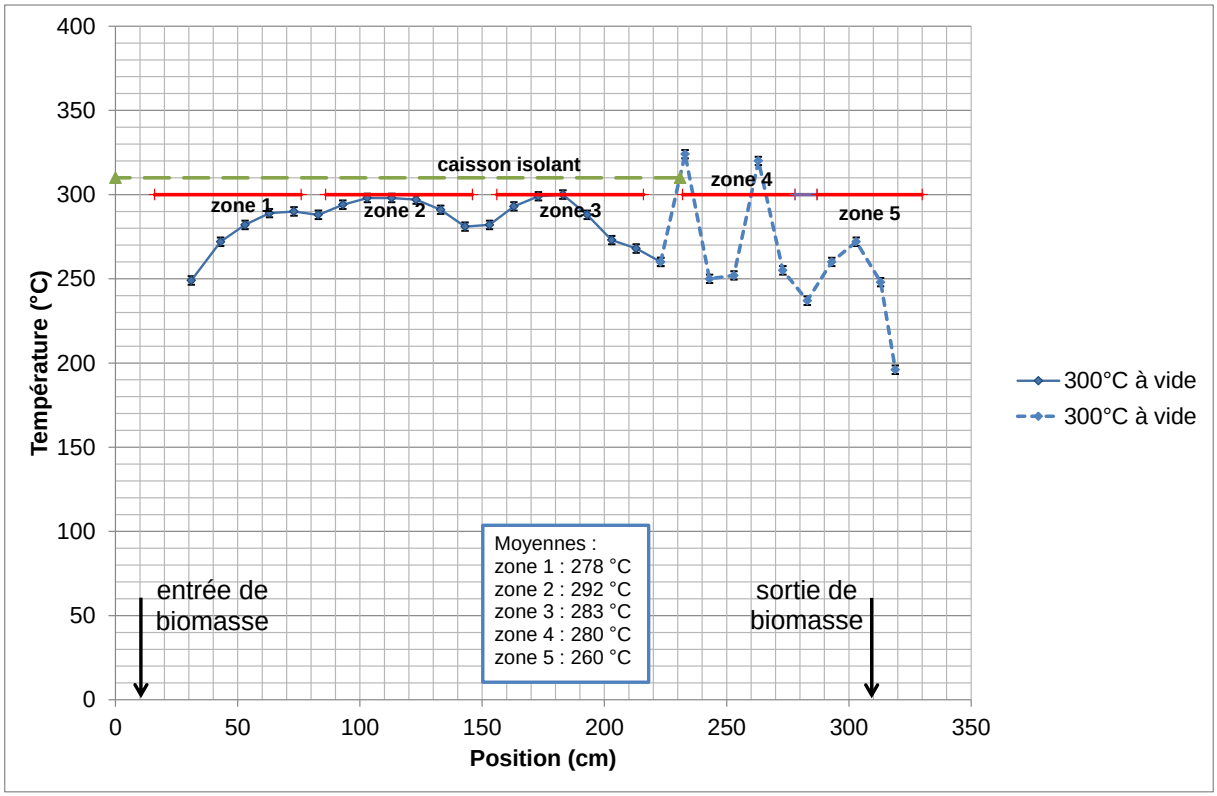


Figure G.1. Profil de température axial sur Vibrato à 300 °C à vide.

On constate que la température du réacteur est de 300 °C ± 5 % sur 120 cm, et 300 °C ± 10 % sur 200 cm. On constate que, dans le caisson isolant, la température est au maximum égal à la consigne, soit 300 °C. À l'extérieur du caisson, c'est-à-dire dans la zone 4, la variation de température est beaucoup plus grande qu'à l'intérieur du caisson. En effet, d'une part, l'isolation est moins efficace, et d'autre part, la zone 4 est régulée en puissance. Ce mode de régulation est peu précis. C'est pourquoi dans la suite des travaux, un thermocouple de régulation a été soudé en paroi du tube, il permet la régulation de la zone 4 avec un régulateur de type PID.

Annexe H

Les compositions chimiques des espèces condensables de chaque étage pour les expériences de torréfaction du pin, frêne, miscanthus et paille de blé sont détaillées dans le **Tableau H.1**.

Les compositions chimiques des espèces condensables de chaque étage pour les expériences de torréfaction de frêne à 350 °C pendant 6 min et à 300 °C pendant 12 min sont détaillées dans le **Tableau H.2**.

Tableau H.1. Composition chimique (% m/m) des espèces condensables de chaque étage de condensation pour les expériences de torréfaction à 300 °C pendant 20 min dans Vibrato.

Composition chimique (% m/m)	Pin 300 °C/20 min			Frêne 300 °C/20 min			Miscanthus 300 °C/20 min			PDB 300 °C/20 min		
	étage 1	étage 2	étage 3	étage 1	étage 2	étage 3	étage 1	étage 2	étage 3	étage 1	étage 2	étage 3
Eau	18,15	65,39	0,00	8,19	50,70	0,00	3,51	54,85	0,00	3,12	61,27	0,00
Acide acétique	6,53	8,35	NQ	8,68	13,02	27,09	5,91	11,29	26,07	6,70	9,49	12,42
Méthanol	NQ	2,45	4,76	NQ	3,32	12,37	NQ	1,90	4,45	NQ	2,75	4,14
1-hydroxy-2-propanone	3,93	2,58	NQ	2,09	2,54	1,30	2,14	3,70	8,42	0,93	6,17	6,02
Acétaldehyde	NQ	0,60	3,63	NQ	0,53	5,76	NQ	0,33	2,48	NQ	0,72	4,43
2-furanmethanol	1,57	0,53	0,04	2,78	0,59	1,56	2,66	1,15	3,19	1,75	1,15	2,89
1-hydroxy-2-butanone	0,41	0,39	NQ	1,25	1,52	0,69	1,69	2,49	1,98	1,74	2,26	NQ
Furfural	0,90	1,07	0,40	0,93	1,01	2,08	0,55	0,83	1,76	0,11	0,50	0,94
2-methoxy-4-vinylphenol	1,49	0,09	0,04	1,51	0,20	0,31	3,63	0,82	1,10	1,71	0,24	0,48
Glycolaldéhyde	2,38	0,79	NQ	0,90	0,59	NQ	0,26	1,81	1,73	NQ	1,83	NQ
2,6-dimethoxyphenol	0,07	0,02	NQ	3,50	0,31	0,44	2,18	0,18	0,24	1,45	0,12	0,15
Isoeugenol	2,09	0,09	0,03	2,36	0,17	NQ	1,20	0,11	0,12	0,43	0,02	0,03
Formaldéhyde	0,48	1,89	0,53	0,18	0,58	1,75	NQ	0,40	1,16	NQ	NQ	NQ
1-acetyloxy-2-propanone	0,57	0,28	NQ	0,73	0,42	0,79	0,90	0,69	1,24	0,56	0,63	1,01
Acide propanoïque	0,22	0,30	NQ	0,46	0,51	0,70	0,46	0,84	1,44	NQ	1,05	0,99
3-methyl-1,2-cyclopentanedione	0,66	0,14	NQ	1,11	0,14	0,23	1,10	0,16	0,40	NQ	0,39	0,41
2-methoxyphénol	0,52	0,16	0,03	0,75	0,20	0,28	0,94	0,31	0,67	0,71	0,16	0,43
Acide formique	0,46	0,52	NQ	NQ	0,68	NQ	0,36	0,98	NQ	NQ	NQ	NQ
DGP	0,62	0,05	NQ	0,37	0,18	0,30	NQ	0,15	0,14	NQ	0,32	0,29
LAC	2,70	0,10	NQ	NQ	0,14	NQ	NQ	NQ	NQ	NQ	NQ	NQ
Levoglucosan	0,55	0,15	NQ	0,14	0,15	NQ	0,04	0,10	0,13	0,50	0,14	NQ
4-ethyl-2-methoxyphénol	0,16	0,02	0,01	0,42	0,06	0,07	0,51	0,08	0,12	0,32	0,03	0,06
Autres espèces quantifiées	1,22	0,42	0,03	0,80	0,40	0,35	0,95	0,46	0,78	1,18	0,38	0,68
Fraction non quantifiée	54,31	13,62	90,51	62,84	22,03	43,92	71,00	16,39	42,39	78,78	10,39	64,64

NQ : non quantifiable

Tableau H.2. Composition chimique (% m/m) des espèces condensables de chaque étage de condensation pour les expériences de torréfaction de frêne à 300 °C pendant 12 min et 350 °C pendant 6 min, dans Vibrato.

	Frêne 300 °C/12 min			Frêne 350 °C/6 min		
Composition chimique (% m/m)	étage 1	étage 2	étage 3	étage 1	étage 2	étage 3
Eau	6,73	56,86	0,00	5,96	60,07	0,00
Acide acétique	7,84	12,99	29,38	5,51	11,15	9,70
Méthanol	NQ	3,05	8,16	NQ	2,78	3,85
1-hydroxy-2-propanone	1,40	1,69	1,48	0,96	1,28	0,53
Acétaldehyde	NQ	0,60	2,98	NQ	0,56	3,37
2-furanmethanol	1,73	0,45	1,27	1,15	0,39	0,43
1-hydroxy-2-butanone	1,18	1,03	0,88	0,43	0,48	0,14
Furfural	0,77	0,98	1,98	0,49	0,76	0,72
2-methoxy-4-vinylphenol	1,55	0,20	0,33	2,36	0,14	0,10
Glycolaldéhyde	0,57	0,67	0,76	0,50	0,95	0,41
2,6-dimethoxyphenol	2,46	0,19	0,38	2,16	0,13	0,11
Isoeugenol	3,14	0,22	0,36	2,27	0,11	0,06
Formaldéhyde	0,20	0,75	1,98	0,16	0,94	1,44
1-acetyloxy-2-propanone	0,56	0,32	0,59	0,36	0,22	0,21
Acide propanoïque	0,34	0,44	0,77	0,20	0,31	0,20
3-methyl-1,2-cyclopentanedione	0,71	0,09	0,20	0,48	0,08	0,09
2-methoxyphénol	0,46	0,14	0,23	0,22	0,10	0,09
Acide formique	NQ	0,89	NQ	NQ	0,84	NQ
DGP	0,46	0,11	0,20	0,50	0,09	0,05
LAC	NQ	0,10	NQ	NQ	0,03	NQ
Levoglucosan	0,12	0,10	NQ	0,13	0,10	NQ
4-ethyl-2-methoxyphénol	0,10	0,03	0,04	0,07	0,01	0,01
Autres espèces quantifiées	0,57	0,32	0,37	0,55	0,24	0,15
Fraction non quantifiée	69,12	17,79	47,65	75,54	18,25	78,34

NQ : non quantifiable

Doctorat de l'Université Fédérale Toulouse Midi-Pyrénées
Délivré par l'Institut National Polytechnique de Toulouse
École doctorale MEGeP
Spécialité : génie des procédés et de l'environnement
Date de soutenance : 16 novembre 2015
LÊ THÀNH Kim

Espèces condensables issues de torréfaction de biomasses lignocellulosiques : caractérisation aux échelles laboratoire et pilote

La torréfaction est un traitement thermique opéré entre 200 et 300 °C en atmosphère inerte améliorant certaines propriétés de la biomasse, afin d'utiliser celle-ci comme biocombustible. Nos travaux portent spécifiquement sur la caractérisation des espèces condensables produites en torréfaction, aux échelles laboratoire et pilote. En laboratoire, des échantillons de pin, frêne, miscanthus et paille de blé ont été torréfiés à 250, 280 et 300 °C en réacteur à lit fixe. Les espèces condensables ont ensuite été analysées par GC-MS, GC-GC et HPLC-MS. Cette analyse a permis d'identifier une centaine d'espèces, dont une vingtaine, quantifiée, représente 77 % des condensables. À l'échelle pilote, un réacteur continu a été conçu, amélioré et caractérisé pour torréfier quelques $kg.h^{-1}$ de biomasse. Un système de récupération multi-étagée des condensables a été développé. Des essais de torréfaction ont montré que les fractions condensées présentent des compositions chimiques différentes.

Mots-clefs : torréfaction ; biomasse ; condensables ; chromatographie ; adsorption
Cirad, UPR114 BioWooEB
73 rue Jean-François BRETON / 34398 MONTPELLIER CEDEX5 / FRANCE

Condensable species released by torrefaction of lignocellulosic biomass: characterisation at pilot and laboratory scales

Torrefaction is mild thermal treatment carried out between 200 and 300 °C, in an inert atmosphere, improving properties of biomass, in order to use it as a biocombustible. This study focuses on the characterisation of the condensable species released during torrefaction, at laboratory and pilot scale. In the laboratory, some samples of pine, ash wood, miscanthus and wheat straw were torrefied at 250, 280 and 300 °C in a fixed bed reactor. The condensable species were analysed by GC-MS, GC-GC and HPLC-MS. Around a hundred of species were identified, including around twenty were quantified and represented 77 % of the condensable species. At pilot scale, a continuous reactor was designed, improved and characterised to treat several $kg.h^{-1}$ of biomass. A multi-step recovery system for the condensable species was developped. Torrefaction experiments showed that the condensed fractions had different chemical compositions.

Keywords: torrefaction; biomass; condensable species; chromatography; adsorption
Cirad, UPR114 BioWooEB
73 rue Jean-François BRETON / 34398 MONTPELLIER CEDEX5 / FRANCE