

Université de Lorraine

Ecole Doctorale : Ressource Procédé Produits Environnement

Habilitation à Diriger les Recherches

Présentée par :

Patrick ROUSSET

(Chercheur, Cirad, Département Persyst, Unité de Recherche BioWooEB)

Pyrolyse Basse Température de Biomasses Lignocellulosiques pour une Co-valorisation Energie/Matière

Soutenance prévue publiquement le 23 juin 2014

(Manuscrit provisoire)

Composition du jury :

Rapporteurs:

Dr. **DIRION Jean-Louis**, Centre de Recherche d'Albi en génie des Procédés des Solides Divisés, de l'Energie et de l'Environnement - UMR CNRS 5302

Dr. **FROMENT Karine**, Laboratoire des Technologies de la Biomasse, CEA, Grenoble

Dr. **GEANTET Christophe**, Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon (IRCELYON), UMR 5256 CNRS/Université Lyon 1.

Examineurs :

Pr. **GERARDIN Philippe**, Laboratoire d'Etude et de Recherche sur le Matériaux Bois, Université de Lorraine, Nancy.

Pr. **MARIAS Frédéric**, LaTEP/ Ecole Nationale Supérieure en Génie des Technologies Industrielles / Université de Pau et des Pays de l'Adour.

Pr. **PETRISSANS Mathieu**, Laboratoire d'Etude et de Recherche sur le Matériaux Bois, Université de Lorraine, Nancy.

Pr. **TADRIST Lounes**, Institut Universitaire des Systèmes Thermiques Industriels, UMR 95 CNRS/Université Aix-Marseille.

Invités :

Dr **Waldir QUIRINO**, Laboratoire des Produits Forestiers, SFB, Brasilia, Brésil

Pr. Emérite **ZOULALIAN André**, Laboratoire d'Etude et de Recherche sur le Matériaux Bois, Université de Lorraine, Nancy.

Sommaire

SOMMAIRE	2
PARTIE A. PRESENTATION DU CANDIDAT - CV - CARRIERE PROFESSIONNELLE.....	5
I - CURRICULUM VITAE DETAILLEE	5
II - ACTIVITES DE RECHERCHE	6
II.1 – BILAN DES ACTIVITES	6
II.2 - ENCADREMENT DOCTORAL ET SCIENTIFIQUE.....	8
II.3 - PARTICIPATION A UN JURY DE THESE DE DOCTORAT ET DE DRT.....	12
II.4 – RAYONNEMENT SCIENTIFIQUE.....	13
A- Expertise journaux internationaux	13
B - Organisation de congrès et d'écoles	13
C - Expertises industrielles.....	14
II.5 - ACTIVITE DE VALORISATION ET DE TRANSFERT	14
II.6 - COLLABORATIONS NATIONALES ET INTERNATIONALES	18
III - PRODUCTION SCIENTIFIQUE	19
IV - ACTIVITES D'ENSEIGNEMENT.....	23
PARTIE B. DEVELOPPEMENT DES ACTIVITES DE RECHERCHE.....	25
0 – PREAMBULE : LES LIGNES DIRECTRICES DE MES ACTIVITES DE RECHERCHE : LA SCIENCE AU SUD.....	26
I – INTRODUCTION	27
I.1- COMPRENDRE LE SYSTEME ENERGETIQUE : VERS UNE UTILISATION DE LA BIOMASSE ?.....	27
I.2 - QUELLES SONT LES LIMITES DE LA BIOMASSE COMME SOURCE D'ENERGIE ?	28
I.3 – UNE SOLUTION, LE PRETRAITEMENT DE LA BIOMASSE ?.....	29
I.4 – QUELLES TECHNOLOGIES POUR CONVERTIR LA BIOMASSE EN ENERGIE?.....	30
I.4.1 – Vers une interaction ressources / procédés.....	30
I.4.2 – La torréfaction : une réponse au prétraitement de la biomasse ?.....	32
II – LES PROCEDES DE TORREFACTION	34
II.1 – PRIORITES DE RECHERCHE/MATURITE DES TECHNOLOGIES	35
II.2 – PRIORITES DE RECHERCHE VISANT L'EFFICIENCE DU SYSTEME ENERGETIQUE	40

III – CONTRIBUTION A LA COMPREHENSION DES MECANISMES REACTIONNELS PAR UNE APPROCHE CHIMIQUE ET	
MODELE	42
III.1 – L’APPROCHE CHIMIQUE	43
III.2 – L’APPROCHE MODELE	47
IV – VALEUR AJOUTEE DE LA BIOMASSE TORREFIEE	51
IV.1 – HYGROSCOPICITE	52
IV.2 – ANALYSE ELEMENTAIRE ET IMMEDIATE	52
IV.3 – DENSITE ENERGETIQUE.....	53
IV.4 – FRIABILITE.....	56
V - LES CO-PRODUITS DE LA TORREFACTION.....	59
V.1 - LES CONDENSABLES	59
V.2 - LES INCONDENSABLES	61
VI – CONCLUSIONS	62
PARTIE C. DEVELOPPEMENT DE DEUX ACTIONS DE RECHERCHE	64
I – INTRODUCTION.....	65
II – INFLUENCE DE LA TORREFACTION SUR LA FRIABILITE ET LA FLUIDISATION DE LA BIOMASSE	66
II.1- INTRODUCTION.....	66
II.2 – MESURE DE LA DISTRIBUTION GRANULOMETRIQUE DURANT LA FLUIDISATION	67
II.2.1 – Méthodologie	67
II.2.2 – Principaux résultats	68
II.2.3 – A retenir de cette pré-étude	74
II.3 – ETUDE DU COMPORTEMENT DE LA BIOMASSE TORREFIE DURANT LA FLUIDISATION	74
II.3.1 – Méthodologie	74
II.3.2 – Principaux résultats	76
II.3.3 – A retenir de cette pré-étude	82
III – MECANISMES DE FORMATION DES CO-PRODUITS DE LA TORREFACTION	83
III.1- INTRODUCTION.....	83
III.2- METHODOLOGIE	85
III.3- PRINCIPAUX RESULTATS.....	88
III.3.1 – Bilan matière	88
III.3.2 – Analyses élémentaires des biomasses natives	90
III.3.3 – Analyses immédiates et chimiques des biomasses natives	91
III.3.4 – Analyses thermogravimétriques	99

II.3.5 – A retenir de cette pré-étude	101
---	-----

PARTIE D. PERSPECTIVES DE RECHERCHE.....102

I - QUELS BILANS SUR CES TRAVAUX?103

II – PERSPECTIVES DE RECHERCHE103

II.1 – PREAMBULE 103

II.2 – REFLEXION GLOBALE 104

II.3 – VALORISATION ENERGIE/MATIERE : UNE DEMARCHE COMMUNE 105

II.4 – VALORISATION ENERGIE / MATIERE : DES OBJECTIFS SPECIFIQUES 106

II.4.1 – Développement d’un procédé de torrefaction continu 106

II.4.2 – Développement d’une modélisation adaptée..... 107

II.4.3 – Elaboration de biomasses fragilisées..... 108

II.4.4 - Production des Condensables..... 110

II.5 – AUTRES PERSPECTIVES 113

II.5.1 – Biomatériaux issus de la pyrolyse lente 113

II.5.1 –Evaluation des performances environnementales des systèmes biomasse 115

III – CONCLUSION.....116

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....119

PARTIE A. PRESENTATION DU CANDIDAT - CV - CARRIERE PROFESSIONNELLE

I - CURRICULUM VITAE DETAILLEE

Patrick ROUSSET

Né le 31 janvier 1967, marié, deux enfants

Nationalité française

CIRAD – UPR BioWooEB 114 - TA B 10/16

73, Rue Jean François Breton

34398 Montpellier Cedex

Tel. 04 67 61 59 05 / Fax : 04 67 61 59 00

patrick.rousset@cirad.fr

—Position administrative

actuelle —————

1992 Entrée au CRTS-LP (Montpellier) comme technicien supérieur

1994 Entrée au Cirad (Montpellier) comme technicien supérieur

1999 Statut chercheur au Cirad

2004-2014 Chercheur en mobilité géographique au Brésil, Brasilia

Depuis 2014 Chercheur en mobilité géographique en Thaïlande, Bangkok

—Formation —————

2004	Doctorat en Sciences Forestières et du Bois Ecole Nationale du Génie Rural des Eaux et des Forêts, Nancy
1999	DEA Sciences Alimentaires Université des sciences et techniques du Languedoc, Montpellier 2
1998	Ingénieur en Biochimie-Biologie agro-industrielle Conservatoire National des Arts et Métiers, Montpellier
1990	Diplôme de qualicien – Industries Alimentaires Centre Régional de Transfert de Technologie, Auch
1989	DUT Industries Agro-alimentaires Institut Universitaire de Technologie, Dijon
1988	DEUG B Sciences de la Nature et de la Vie Université des sciences et techniques du Languedoc, Montpellier 2

II - ACTIVITES DE RECHERCHE

II.1 – Bilan des activités

Ma formation universitaire s'est déroulée à Montpellier, Dijon et Nancy. Après un premier cycle en science de la nature et de la vie à Montpellier (1986-1988), j'ai opté pour un cursus court et technique en intégrant l'IUT de Dijon (1989). Le DUT m'a ouvert les portes du laboratoire de fractionnement du centre régional de transfusion sanguine de Montpellier (1990-1992) où je me suis spécialisé dans la purification des protéines d'origine plasmatique, fonction nécessitant une connaissance rigoureuse des bonnes pratiques de laboratoire ainsi que des techniques de purification par chromatographie. Durant ces deux années, j'ai commencé une formation continue au Centre National des Arts et Métiers et obtenu un diplôme d'ingénieur en biochimie-biologie agro-industrielle en 1998.

Entre temps, j'ai intégré l'Unité de Transformation et de Valorisation des Bois (URTVB) du

Cirad Montpellier (**1994**) comme technicien de laboratoire pour me spécialiser sur les procédés de transformation thermochimique de la biomasse lignocellulosique. Cette période a été importante car ma formation de base n'intégrait pas ces techniques d'analyses propres au secteur énergétique. J'ai été promu cadre en 1999 après l'obtention de mon DEA de l'Université des Science et Technique du Languedoc à Montpellier. Le stage de DEA, portant sur l'étude des transferts de masse dans le bois traité thermiquement, s'est déroulé à l'ENSAM Montpellier et à l'ENGREF Nancy, respectivement dans les laboratoires des Professeurs Stéphane Guilbert et Patrick Perré. Ce stage m'a permis de m'initier à la caractérisation physique, chimique et énergétique des bois torréfiés. Parallèlement, j'ai élargi mes activités à l'Outre Mer à partir de 1995 en coordonnant des sessions de formation d'une durée d'un mois en Afrique de l'Ouest (République de Côte d'Ivoire) de 1995 à 1998. Cette période a été également riche en expertises industrielles (environ une dizaine), essentiellement orientées sur l'analyse des émissions gazeuses des unités de production de charbon de bois car notre laboratoire est un des rares à être accrédité par les DRIRE pour mener ces activités spécifiques.

En 2000, le Cirad m'a offert l'opportunité de réaliser une thèse en collaboration entre le LERMAB de Nancy (Laboratoire d'Etudes et de Recherche sur le Matériau Bois) sous la direction du Pr. Patrick Perré et l'école de mathématique de l'Université Technologique du Queensland (QUT) en Australie sous la co-direction du Pr. Ian W. Turner. Cette thèse m'a notamment permis de me sensibiliser à la complexité des mécanismes de la thermochimie en phase hétérogène solide/gaz. Ces quatre années (**2000-2004**) de formation à la recherche m'ont appris la rigueur scientifique, l'autonomie, l'art de communiquer sur des sujets difficiles, savoir planifier et structurer ses activités et enfin transmettre un savoir tout en sachant écouter et communiquer avec son entourage. Durant ces 4 années de préparation du doctorat, j'ai mené en parallèle des activités de recherche inhérentes au laboratoire, comme la participation à différents projets internationaux. Cette période riche sur le plan professionnel a conforté ma volonté de poursuivre mon activité de chercheur.

Après mon doctorat, en **2004**, j'ai intégré l'équipe du Laboratoire des Produits Forestiers (LPF) de l'Institut Brésilien de l'Environnement et des Ressources Naturelles Brésilien (IBAMA). En plus de ma fonction de chercheur, j'ai dû gérer une toute autre fonction, celle de représentant de l'UR Biomasse Énergie à l'étranger et dans une moindre mesure des activités du Cirad dans le domaine de l'énergie, nouvel axe stratégique. Depuis maintenant 9

ans (2004-2013), je coordonne des projets nationaux et internationaux, je participe au réseau scientifique brésilien, je co-encadre et encadre des doctorants et assure chaque année des cours à l'Université de Brasilia (UnB). Cette période d'expatriation, initialement accès sur de l'appui technique aux institutions Brésiliennes et en Amérique Latine, s'est orientée progressivement vers une fonction plus académique avec un recentrage de mes activités vers la connaissance et la production scientifique (14 publications). Un de mes objectifs était d'étudier les mécanismes de dégradation de la biomasse lignocellulosique sous l'effet de la chaleur (basse température, pyrolyse ménagée).

Afin de bien appréhender les relations entre la structure et les propriétés du bois, de part la complexité du produit, il était impératif d'adopter une approche pluridisciplinaire de la problématique. Quel est le rôle des composés chimiques dans la structuration du bois naturel ? Quels sont les implications des conditions opératoires sur la dégradation des propriétés du bois naturel au cours du traitement thermique ? Comment expliquer par le modèle à l'échelle de la microparticule et de la macroparticule les transferts de masse et d'énergie ? Ce besoin permanent de pluridisciplinarité (procédé, énergétique, chimie, biochimie, physico-chimie, modélisation etc.) entraîne certes une certaine dispersion mais également enrichit un chercheur.

Depuis janvier 2014, je suis basé en Thaïlande à Bangkok où j'ai intégré l'équipe de recherche de la Joint Graduate School of Energy and Environment (JGSEE), à l'Université Technologique King Mongkut (KMUTT). Dans le cadre de la stratégie internationale du Cirad, une de mes activités sera de créer un dispositif prioritaire de recherche en partenariat fondé sur des projets scientifiques établis entre les partenaires nationaux ou régionaux et le Cirad.

II.2 - Encadrement doctoral et scientifique

J'ai, depuis mon doctorat, co-encadré et participé aux travaux de nombreux étudiants. Les noms et les sujets de recherche sont détaillés ci-après. Le bilan des encadrements et co-encadrements est de 2 doctorants, 4 étudiants de Master Recherche et de 8 étudiants élève-ingénieur. Les activités scientifiques que j'ai pu développer se sont concrétisées par plusieurs communications présentées lors de congrès Internationaux, des publications, ainsi que par le développement de l'activité pyrolyse au sein de l'UPR 114 du Cirad.

— *Encadrements*

et Co-encadrements —————

— *Doctorat* —————

- Septembre 2014 **Thèse de Doctorat, Université de Brasilia/Nancy**
-Decembre 2017 Lucélia Macedo (Co-encadrement JM Commandré, Cirad)
Bourse Brésilienne du programme « Science sans Frontière »
Optimisation paramétrique de la torréfaction : application aux biomasses tropicales
- Mars 2012 **Thèse de Doctorat, cotutelle entre l'Université de Brasilia (Brésil)**
-Mars 2015 **et l'Institut International d'Ingénierie de l'Eau et de l'Environnement (Burkina Faso)**
Eric Serge NAOUMI (Co-encadrement Joel Blin, Cirad)
Bourse AIRD
Optimisation paramétrique de la pyrolyse en vue d'améliorer la réactivité des charbons végétaux comme agents réducteurs : application aux biomasses tropicales.
- Janvier 2009 **Thèse de Doctorat, Université de Brasilia**
- Juin 2013 Thiago Oliveira RODRIGUES
Bourse Capes/Petrobras
Evaluation de l'impact environnemental de la production de Bio-oil à partir de sciure issues de la première transformation en Amazonie

— *Master Recherche et Ingénieur* —————

- Mars 2014 **MASTER RECHERCHE JGSEE/KMUTT (Thaïlande)**
- Décembre 2016 **Mécanique - Université de Brasilia**

Somsak SUKSUNWACHIRAKULL

Influence des inorganiques sur la production de condensables durant la torréfaction de la biomasse

Janvier 2013
- Juillet 2014

MASTER RECHERCHE Faculté de Technologie – Département Forestier - Université de Brasilia

Jessica BORGES

Corrélation entre les paramètres opérationnels et les rendements en condensables issus de la torréfaction de biomasses lignocellulosiques.

Janvier 2011
- Décembre 2012

MASTER RECHERCHE Faculté de Technologie – Département Mécanique - Université de Brasilia

Iury COLATO

Développement d'une thermobalance fonctionnant sous pression pour l'étude de la carbonisation

Janvier 2011
- Décembre 2012

MASTER RECHERCHE Faculté de Technologie – Sciences Forestières - Université de Brasilia

Lucelia MACEDO

Torréfaction de cinq espèces de biomasse à croissance rapide pour la production de condensables

Janvier 2007
- Février 2009

MASTER RECHERCHE Faculté de Technologie - Sciences Forestières - Université de Brasilia

Cristiano FIGUEIREDO

Carbonisation du bois sous pression

Janvier 2007
- Février 2009

MASTER RECHERCHE Faculté de Technologie - Sciences Forestières - Université de Brasilia

Thiago RODRIGUES

Effet de la torréfaction sur les propriétés énergétiques de la biomasse

- Aout 2011
- Décembre 2011
- INGENIEUR Faculté de Technologie - Sciences Forestières**
Université de Brasilia
Karina Oliveira
Influence de la torréfaction sur la fluidisation de la biomasse
- Janvier 2010
- Décembre 2010
- INGENIEUR Faculté de Technologie – Département Mécanique**
Université de Brasilia
Iury COLATO
Conception d'un réacteur ATG sous pression
- Janvier 2009
- Décembre 2009
- INGENIEUR Faculté de Technologie - Sciences Forestières**
Université de Brasilia
Clarissa AGUIAR
Amélioration des propriétés énergétiques du bambou par la torréfaction
- Mai 2009
- Octobre 2009
- INGENIEUR Energie et Environnement**
INSA Lyon
Thomas PETITHUGUENIN
Etude expérimentale de la fluidisation a froid de la biomasse
- Juin 2009
- Décembre 2009
- INGENIEUR Faculté de Technologie - Département Méca-**
tronique - Université d'Uberlândia
Daniel CUNHA
Construction d'un réacteur de torréfaction avec ATG
- Juin 2008
- Juin 2009
- INGENIEUR Faculté de Technologie - Département Méca-**
tronique - Université de Brasilia
Cristiano REZENDE
Instrumentation d'un réacteur de torréfaction et création d'une interface Labview

- Octobre 2005 **INGENIEUR Sciences Forestières**
- Juin 2006 **Université de Brasilia –**
Fabiana FONSECA
Caractérisation physiques, mécaniques et chimiques de briquettes
torréfiées sous pression
- Juin 2005 **INGENIEUR Mécanique - Electronique**
- Juin 2006 **Université de Brasilia**
Pedro HORTA
Développement d'un réacteur de laboratoire travaillant sous pression
pour l'étude des modifications thermochimique de la biomasse

II.3 - Participation à un jury de thèse de doctorat et de DRT

— Doctorat —

- 2009 **Thèse de Doctorat, Université de Viçosa, MG, Br**
Pedro Christo BRANDÃO
Bourse CNPq
Production de bois durable et d'électricité dans une communauté isolée
Vila Ceu do Mapia

— DRT —

- 2011 **Mémoire de DRT, Université Joseph Fourier de Grenoble**
Charlotte MARTY
Adaptation et optimisation à la torréfaction de la technologie four à
plateaux développée par la société CMI

II.4 – Rayonnement scientifique

A- Expertise journaux internationaux

Je suis rapporteur pour les revues internationales listées ci-après dans le domaine du génie des procédés - énergétique. Les articles pour lesquels je suis sollicité traitent généralement de travaux de compréhension des transformations ou procédés de pyrolyse, à partir d'approche expérimentales et/ou numériques.

- Biomass & Bioenergy
- Bioresource Technology
- BioRessources
- Energy & Fuel
- Fuel Processing Technology
- International Journal of Chemical Reactor Engineering
- Journal of Analysis and Applied Pyrolysis
- Turkish Journal of Agriculture and Forestry
- Bois et Forêt des Tropiques

Depuis peu, j'ai rejoint l'Editorial Board of Frontiers in Bioenergy and Biofuel comm. Review Editor

B - Organisation de congrès et d'écoles

Organisateur du cours sur la pyrolyse de la biomasse de la 4^{ème} école de la combustion du Réseau National de la Combustion Brésilien (RNC), Belém, Pa, Brésil, 24 au 28 juin 2013 (25 intervenants, 100 étudiants).

Workshop : Procédés de production de charbon végétal pour la sidérurgie, 4 décembre 2007, Belém, Pa, Brésil - Membre du comité d'organisation (15 communications).

Symposium international africain sur la biomasse-énergie, "la biomasse énergie pour le développement et l'environnement, quelles perspectives pour l'Afrique ?", Abidjan 29 novembre au 2 décembre 1999 - Membre du comité d'organisation.

Organisation des sessions de formation à la valorisation énergétique de la biomasse lignocellulosique, Bingerville, Côte d'Ivoire (25 étudiants et 10 professeurs/session) 1996, 1997, 1998.

C - Expertises industrielles

Société Braco – Analyse des émissions gazeuses issues de la carbonisation de la biomasse, Sete Lagos, MG, Brésil (2008-2011).

Groupe Braskem – Etude du potentiel de la torrefaction pour la production de condensables, São Paulo, SP, Brésil (2010).

China National Bluestar (group) Co., Mise en œuvre d'une unité de carbonisation industrielles, Lanzhou Company Silicon Material Plant , Tianshui, China(2010).

Groupe Ferropem, Essais de carbonisation de Eusideroxylon zwageri en laboratoire et caractérisation des charbons pour une utilisation industrielle, Indonésie, (2008).

GT2 Engenheiros Associados Ltda, Evaluation of the VSE business plan on gazeification, São Paulo, SP, Brésil (2010).

II.5 - Activité de valorisation et de transfert

Depuis mon arrivée au Service Forestier Brésilien (SFB), j'ai proposé et coordonné de nombreux projets de recherche contractuels généralement financés par des bailleurs publics. Ils m'ont permis entre autres de financer les travaux de recherche des étudiants.

Le montage et la gestion de projets constitue un point important des activités du Cirad, dont le statut d'EPIC (Etablissement Public à Caractère Industriel et Commercial) impose l'appel à des financements externes pour pérenniser son modèle économique. De plus, les activités de recherche que je mène nécessitent la mise en place de moyens expérimentaux et analytiques coûteux en termes d'investissement et de maintenance. Par ailleurs, la gestion de ces projets de recherche depuis mon arrivée au Brésil il y a 10 ans, nous a permis de positionner fortement les activités en biomasse énergie au sein du SFB. Cette forte collaboration a permis de construire un nouveau bâtiment dédié à la « Biomasse Energie ». Enfin, cette activité

contractuelle régulière a rassuré nos directions respectives quant à notre positionnement scientifique et a orienté les choix stratégiques de l'établissement en matière de recrutement local, avec 2 chercheurs et 2 techniciens embauchés dans la thématique du génie des procédés.

Je liste ci-dessous les principaux projets en partenariat avec le Brésil et plus récemment avec la Thaïlande:

➤ **Thailand International Development Cooperation Agency (2014 – 2017)**

Developpement of biomass utilization for suistanable energy security in Thailand

Lieu : Thaïlande

Partenaires thaïlandais : KU, KMUTT/JGSEE

Coordination : Cirad/KU

L'objectif principal est de contribuer au développement durable de la Thaïlande. Les objectifs plus spécifiques sont :

- Évaluer le potentiel de la biomasse au niveau national
- Développer, tester et recommander des technologies la production d'électricité dans les zones rurales
- Évaluer la faisabilité de l'utilisation du biochar dans l'agriculture pour l'amélioration de la fertilité des sols
- Participer à la mise en place d'un réseau franco-thaïlandais sur la bioénergie en partenariat avec d'autres universités thaïlandaises et sous l'égide du Fonds de Recherche Thaïlandais.

➤ **Agence brésilienne de Coopération (2004 – 2013)**

Pré-conditionnement de la biomasse par pyrolyse rapide pour une application biocarburants ou biocombustibles : Concept de la bio raffinerie

Lieu : Brésil

Partenaires brésiliens : SFB

Coordination : Cirad/SFB

L'objectif principal consiste notamment à valider le concept d'un procédé de pyrolyse rapide,

- dont les huiles produites répondent aux limites de spécifications requises pour leur transport et leur valorisation
- de haut rendement massique en bio-huiles

- suffisamment polyvalent pour accepter des ressources d'origines différentes et en particulier les ressources identifiées comme les plus prometteuses sur le plan national.

➤ **Projet européen BEPINET (2005-2009)**

Biomass Energy Platforms Implementation for Training in Latin America - Network

Lieu : Brésil, Equateur, Pérou

Financement : UE

Partenaires brésiliens : SFB, UFPA, INIAP, UNAS

Coordination : Cirad

Création d'un réseau sur les bioénergies en Amérique Latine.

➤ **Projet TORREFAZ (2010-2013)**

Développement d'un réacteur de torréfaction continu

Lieu : Brésil

Financement : CNPq (Brésil)

Partenaire Brésiliens : Université de Brasilia (UnB)

Coordination : Université de Brasilia (UnB)/Faculté de technologie/Mécanique

Projet finançant essentiellement des bourses d'études et de la mobilité de chercheurs.

➤ **Projet CO-FIRING (2013-2017)**

Production et utilisation des fines de biomasse en co-combustion avec du charbon minéral pour l'industrie sidérurgique.

Lieu : Brésil

Financement : FAPESPA et Vale (Brésil)

Partenaire Brésiliens : Universidade Federal do Pará (UFPA), Instituto de Tecnologia (ITEC)

Partenaire français: Revtech (France)

Coordination: UFPA

Ce projet a pour objectif d'étudier le prétraitement de la biomasse par torréfaction avant mélange avec du coke et injection à la base des hauts fourneaux. Le Cirad doit développer un réacteur de torréfaction continue de 50kg/h. Nous avons monté un partenariat avec une entreprise française Revtech spécialisée dans les fours vibrants, technologie que nous avons retenue.

➤ **Projet NEXTREE (2010-2013)**

Création d'un Noyau d'EXcellence en génomique forestière

Lieu : Brésil

Financement : Fondation d'Appui à la Recherche (FAP)

Partenaire Brésiliens : Entreprise Brésilienne de Recherche Agricole (EMBRAPA),
Université de Brasilia, Service Forestier brésilien (SFB)

Coordination : EMBRAPA

Analyser par NIRS les bois et les charbons correspondant d'espèces natives brésiliennes et développer une méthode de discrimination.

➤ **Projet de Coopération Allemande (2012-2016)**

Adaptation et diffusion des techniques pour une utilisation énergétique des résidus forestiers.

Appui à la gestion des forêts publiques pour une production durable.

Lieu : Brésil

Financement : Coopération allemande (KFW)

Partenaire Brésiliens : Service Forestier Brésilien (SFB)

Coordination : SFB

Ce projet financé par la coopération allemande avec un budget conséquent (15M€) a pour objectif d'appuyer le SFB dans la mise en place des concessions forestières. 1M€ est consacré à la valorisation énergétique des résidus forestier avec l'équipement du laboratoire énergie du SFB et la mise en place d'une plate forme de démonstration en Amazonie (BR163). Le Cirad est le partenaire principal de ce projet.

➤ **Projet GESFORCOM/BIOENERGELEC (2007-2013)**

GesForCom et Bioenergelec: Gestion communale, gestion communautaire et développement local : vers une co-gestion décentralisée des ressources forestières.

Lieu : Brésil et Madagascar

Financement : Union Européenne - Ligne forêt tropicale

Partenaire Brésiliens : Engetherm

Coordination : Cirad

Le Cirad avec l'appui de la PME brésilienne Engetherm a développé des centrales à vapeur pouvant produire jusqu'à 100kwe et alimenter en électricité plusieurs villages à Madagascar.

II.6 - Collaborations nationales et internationales

- Laboratoire Biomasse/Energie de la Joint Graduate School on Energy & Environnement (JGSEE) , Bangkok, Thaïlande // Pr Nakorn Worasuwannarak. Coopération bilatérale entre le Cirad et la JGSEE/KMUTT depuis le 1^{er} janvier 2014 dans le cadre d'un projet approuvé par la coopération scientifique thaïlandaise (TICA)
- Laboratoire des Produits Forestiers, Service Forestier Brésilien, Brasilia, Brésil // Dr W. Quirino. Coopération Bilatérale entre le Cirad et le LPF depuis 2004 dans le domaine de la valorisation énergétique de la biomasse par torréfaction et densification.
- Laboratoire de Mécanique, Université Fédérale du Para, EBMA, Belém, Brésil // Pr M. Nogueira. Coopération Bilatérale entre le Cirad et EBMA depuis 2006 dans le domaine de la valorisation énergétique de la biomasse par gazéification et combustion.
- Faculté de Technologie, Université Nationale de Brasilia, Département Forestier et Département de Mécanique, Brasilia, Brésil // Pr A. Vale et Pr A. Pires. Coopération Bilatérale entre le Cirad et l'UnB depuis 2005 dans le domaine de la valorisation énergétique de la biomasse et depuis 2010 en Analyse de Cycle de Vie (ACV)
- Faculté de Technologie, Université de Viçosa, Département Forestier, Viçosa, Brésil // Pra Cassia Carneiro. Coopération Bilatérale entre le Cirad et UFV depuis 2009 dans le domaine de la valorisation énergétique de la biomasse par densification et carbonisation.
- Laboratoire de Mécanique, Université de Campinas, Sao Paulo, Brésil // Pr W. Bizzot. Coopération Bilatérale entre le Cirad et UFV depuis 2011 dans le domaine de la valorisation énergétique de la biomasse par pyrolyse rapide.
- Center for Renewable Carbon, University of Tennessee, Knoxville, USA // Pr N. Labbé. Coopération entre le Cirad et CRC depuis 2012 dans le domaine de la valorisation énergétique de la biomasse par torréfaction.
- Laboratoire de Mécanique et Energétique, Université Nationale Agraire La Molina, Lima, Pérou // Pr J. Callé. Coopération entre le Cirad et UNALM en 2010 dans le domaine de la gazéification.
- 2IE - Institut International d'Ingénierie de l'Eau et de l'Environnement, Ouagadougou, Burkina-Faso. Laboratoire Biomasse Energie.
- The Joint Graduate of Energy and Environment - Center of Excellence on Energy Technology and Environment (CEE), Bangkok, Thaïlande.

III - PRODUCTION SCIENTIFIQUE

Ma production depuis ma thèse se résume de la façon suivante :

- Journaux référencés : 13 dont 10 en tant qu'auteur principal, dans 12 revues internationales référencées différentes
- Journaux non référencés : 2
- Chapitre d'ouvrage : 4
- Communications congrès: 22 dont 14 en tant que conférencier et 3 posters

► Publications journaux référencés ◀

- [P013] **P. ROUSSET**, K FERNANDES, A. VALE, L. MACEDO, A. BENOIST, Change in Particle Size Distribution of Torrefied Biomass during Cold Fluidization – **Energy** 51(2013) 71-77- **IF 3,651**
- [P012] **P. ROUSSET**, C. AGUIAR, G. VOLLE, J. ANATACLETO, M. SOUZA, "Torrefaction of babassu: A potential utilization pathway," **BioResources** 8 (1) (2013) 358-370 – **IF 1,301**
- [P011] **P. ROUSSET**, T. PETITHUGUENIN, W. QUIRINO, A.C. AZEVEDO - Cold Fluidization of Torrefied Biomass, **Fuel** 102 (2012) 256–263- **IF 4,059**
- [P010] **P. ROUSSET**, L. MACEDO, J.M. COMMANDRE, A. MOREIRA, Biomass Torrefaction Under Different Oxygen Concentrations and its Effect on the Composition of the Solid By-Product, **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis** 96 (2012) 86–91 – **IF 2,56**
- [P09] **P. ROUSSET**, C. AGUIAR, N. LABBE, J.M. COMMANDRE, Torrefaction of bamboo to enhance combustible properties, **Bioresource Technology** 102 (2011) 8225–8231- **IF 4,75**
- [P08] **P. ROUSSET**, A. PIRES, A. ZABLOWSKI, T. RODRIGUES, Global Warming Potential of Eucalyptus Wood Charcoal Briquettes Life Cycle, **Journal of Cleaner Production** 19 (2011) 1647-1653- **IF 3,398**

- [P07] **P. ROUSSET**, C. FIGUEIREDO, M. SOUZA, W. QUIRINO, Pressure Effect on the Quality of Eucalyptus Wood Charcoal for the Steel Industry: A Statistical Analysis Approach", *Fuel Processing Technology* 92 (2011) 1890-1897- **IF 2,816**
- [P06] **P. ROUSSET**, F. DAVRIEUX, L. MACEDO, P. PERRE, Characterization of the torrefaction of beech wood using nirs ; combined effect of temperature and duration, *Biomass and Bioenergy*, 35 (1219-1226) 2011- **IF 2,975**
- [P05] I. W. TURNER, **P. ROUSSET**, R. REMOND, P. PERRE, An experimental and theoretical investigation of the thermal treatment of wood (*Fagus sylvatica* L.) in the range 200-260 °C, *International Journal of Heat and Mass Transfer*,(2010) vol. 53, no4, pp. 715-725 – **IF 2,315**
- [P04] F. DAVRIEUX, **P. ROUSSET**, T. PASTORE, L. MACEDO, W. QUIRINO, Discrimination of native wood charcoal by infrared spectroscopy, *Quimica. Nova*, (2010) Vol. 33, No. 5, 1093-1097 - **IF 0,744**
- [P03] **P. ROUSSET**, C. LAPIERRE, C. POLLET, W. QUIRINO, P. PERRE, Effect of severe thermal treatment on spruce and beech wood lignins. *Annals of Forest Science*, (2009), 66 (1) – **IF 1,44**
- [P02] **P. ROUSSET**, I.W. TURNER, A. DONNOT, P. PERRE. Choix d'un modèle de pyrolyse ménagée du bois à échelle de la microparticule en vue de la modélisation macroscopique. *Annals of Forest Science*, (2006) 63 (2) - **IF 1,44**
- [P01] **P. ROUSSET**, P. PERRE, P. GIRARD. Modification of mass transfer properties in poplar wood (*P. robusta*) by a thermal treatment at high temperature. *Holz als Roh- und Werkstoff*, (2004), 62: 113-119- **IF 0,888**

► **Publications dans des journaux non référencés** ◀

- [PnR02] T. RODRIGUES, **P. ROUSSET**, A. VALE, F. BROUST, Biooleo, uma alternative pra valorização energética da biomassa, *Revista brasileira de ENERGIA*, 17 (2) (2011) 39-58
- [PnR01] T. RODRIGUES, **P. ROUSSET**, Properties of *Eucalyptus grandis*, *Revista Cerne* Lavras, v. 15, n. 4, , out./dez. 2009

► **Chapitres d'ouvrages** ◀

- [Ch04] **P. ROUSSET**, L. MACEDO, Pré-traitement de la biomasse pour une utilisation énergétique – évolution des technologies de torréfaction - in fourth School of Combustion, Bélem (Pa), Brazil (2013)
- [Ch03] D. BALLERINI, L. BOURNAY, F. BROUST, **P. ROUSSET**, S. HIS, E. MARTY, X. MONTAGNE, J.M. SEILER, Titre du chapitre : "La transformation de la biomasse par voie thermochimique" version française et anglaise, Auteurs : - pp 217-296 ; Titre de l'ouvrage : "Les biocarburants. Répondre aux défis énergétiques et environnementaux des transports" D. Ballerini - IFPEN Publications, Editions TECHNIP, Paris, (2011), version française et anglaise.
- [Ch02] **P. ROUSSET**, T. RODRIGUES, Torrefaction como preconditionamento da biomassa para uso energetico : Estado da arte in Second School of Combustion, São Jose dos campos (SP), Brazil (2009)
- [Ch01] **P. ROUSSET**, G. VAITILINGOM, C. BEDROSSIAN. Guide technique des oléagineuses brésiliennes pour la production de biocarburants, version française et espagnole (2008).

► Communications orales avec actes ◀

Internationales

- [COI-A08] T. RODRIGUES, A. BENOIST, A. C. PIRES, **P. ROUSSET**, LCA of logs extracted by forest management in Amazonian rainforests, 5th, *International Conference on Life Cycle Assessment, Mendoza, Argentine, (2013)*
- [COI-A07] **P. ROUSSET**, Course on Biomass-to-Energy Technologies, Torrefaction of biomass, *The Franco-Thai Summer School on Bio-Energy Technology and Assessment (BETA), JGSEE, KMUTT, Bangkok, Thailand, (2012)*
- [COI-A06] T. RODRIGUES, A. PIRES, **P. ROUSSET**, Life cycle assessment of three scenarios of charcoal production in the eastern Amazon, *CILCA, Bio IV Conferencia Internacional de Análisis de Ciclo de Vida, Coatzacoalcos, Veracruz, México, (2011)*
- [COI-A05] C. DUPONT, J.M. COMMANDRE, L. PISTOLET, C. VERNE-TOURNON, D. DA SILVA PEREZ, F. LABALETTE, **P. ROUSSET**, Torrefaction behaviour of various biomass types: kinetics of solid mass loss and release of volatiles, *19th European Biomass Conference and Exhibition, Berlin (2011)*.

- [COI-A04] J.M. COMMANDRE, **P. ROUSSET**, G. LESUEUR, A. LEBOEUF, L. CHAFCHAOUNI, Torrefaction of biomass: influence of operating conditions on products, *WasteEng, Beijing, (2010)*
- [COI-A03] T. RODRIGUES, **P. ROUSSET**, A. PIRES, Assessment of the potential use of forest residues generated in the Brazilian rainforest for charcoal production. *18th European Biomass Conference in Lyon, Fr (2010)*.
- [COI-A02] **P. ROUSSET**, C. FIGUEIREIDO, Statistical analysis of the pressure effect on the charcoal quality for steel industry - *17th European Biomass Conference in Hamburg, Germany (2009)*.
- [COI-A01] **P. ROUSSET**, Proyecto BEPINET. Seminario taller sobre energia da biomassa: Promoviendo el uso de fuentes de Energía de Biomasa en el Ecuador”, *Puyo, Equador (2007)*.

Nationales

- [CO-A14] **P. ROUSSET**, Tratamento termico da biomassa: Forum Biomassa enrgia, Viçosa, MG, Br. (2012)
- [CO-A13] T. RODRIGUES, A. PIRES, **P. ROUSSET**, Avaliação do ciclo de vida como ferramenta para avaliação ambiental de sistemas bioenergeticos (Analyse du cycle de vie comme outil d'évalutaion environnemental des procédés énergétiques), *VIII Congresso Brasileiro de Planejamento Energético, Curitiba, Br (2012)*.
- [CO-A12] J. B. BRAGA, T. PASTORE, A. AZEVEDO, A. DA COSTA, L. GUIMARAES, V. CORADIN, **P. ROUSSET**, E. TAKAHASHI, J. LIMA, D. GRATTAPAGLIA, Near infrared spectroscopy (NIRS) as a tool to discriminate the source Eucalyptus species of solid wood samples, *IUFRO Eucalyptus, Porto Seguro, Brazil (2011)*.
- [CO-A11] C. DUPONT, T. NOCQUET, L. PISTOLET, J. DA COSTA JUNIOR, C. VERNETOURNON, D. DA SILVA PEREZ, F. LABALETTE, **P. ROUSSET**, Kinetic modelling of various biomass types durinG torrefaction and char steam gasification, *42nd French Conference on Calorimetry and Thermal Analysis, Tours, France (2011)*.
- [CO-A10] C. AGUIAR, **P. ROUSSET**, Importance of torrefaction process for conditioning of bamboo for biomass gazeification, *Segundo Seminário da Rede Brasileira do Bambu – RBB: consolidação e perspectivas: Rio Branco, Acre, Br (2010)*.

- [CO-A09] **P. ROUSSET**, Bases conceituais da ação do calor na madeira. *Seminário Franco Brasileiro sobre Tratamento Térmico de Biomassa, workshop Brésil-France: Coopération en Sciences Agraires/Forestières (2009)*
- [CO-A08] **P. ROUSSET**, Torrefaction como acondicionamento da biomassa para uso energético, *1er Congresso Brasileiro sobre Florestas Energéticas, Belo-Horizonte, MG, Brasil (2009)*
- [CO-A07] **P. ROUSSET**, Condicionamento da Biomassa através do processo de Torrefação para injeção na Gaseificação: aspectos fundamentais: *Congresso Internacional de bioenergia. Curitiba, Paraná, Brasil (2008).*
- [CO-A06] **P. ROUSSET**, Tecnologias Eficientes de Carbonização em Uso na Europa in Processos de Produção de Carvão Vegetal com Aplicação na Indústria do Aço, *Bélem, Pa, Brasil (2007).*
- [CO-A05] **P. ROUSSET**, A Visão do CIRAD sobre a biomassa em siderurgia /Novos processos de carvoejamento em desenvolvimento. XXXVII Seminário sobre REDUÇÃO DE MINÉRIO DE FERRO e MATÉRIAS PRIMAS. Painel sobre a Indústria da Gusa – Produtores Independentes, Salvador, Ba, Brésil (2007).
- [CO-A04] T. RODRIGUES, **P. ROUSSET**, Florestas Energéticas: As florestas cultivadas como opção para a produção de carvão. Congresso Internacional de Agroenergia e Biocombustíveis, Teresina, PI, Brasil (2007).
- [CO-A03] **P. ROUSSET**. Estado da arte das tecnologias da carbonização desenvolvidas na Europa. Conferencia Internacional de Agroenergia, *Londrina, PR, Brasil (2006).*
- [CO-A02] **P. ROUSSET**, O carvão vegetal (CV), um produto do passado? FIOCRUZ III Forum Ciencia e Sociedad de Brasília O homen no Cerrado:Énergie, *Brasilia, DF, Brasil (2006).*
- [CO-A01] **P. ROUSSET**, Seminário prática, logística, gerenciamento e estratégias para o sucesso da conversão da matéria lenhosa em carvão vegetal para uso na metalurgia e indústria. Estado da arte das tecnologias da carbonização desenvolvidas na Europa. *Belo horizonte, MG, Brasil (2006).*

IV - ACTIVITES D'ENSEIGNEMENT

J'ai réalisé des interventions dans plusieurs Universités d'Amérique Latine et dans le Réseau National de la Combustion brésilien (RNC) de 2005 à 2013. Mon expérience pédagogique

porte surtout sur les enseignements des procédés de transformation thermochimique de la biomasse, la pyrolyse et les transferts de matière et de chaleur en milieu poreux. J'ai pu m'adresser à un public varié :

- Ingénieurs, Masters et Doctorants de le Faculté de Technologie – Département Science Forestières de l'Université de Brasilia (UnB) – 2005 à 2013- 40h/an
- Ingénieurs, Masters et doctorants du Laboratoire de Mécanique de l'Université Fédérale du Para (UFPA) – 2010- 10h/an
- Master Recherche de le Faculté de Mécanique – Département Thermique et fluides de l'Université de Campinas (Unicamp) – 2009- 8h/an
- Ingénieurs, Masters et doctorants de différentes universités lors de l'école d'été organisée par le RNC – 2006 et 2013- 4h/an
- Ingénieurs, Masters et doctorants de le Faculté de Technologie – Université Agraire de la Selva (Unas), Tingomaria, Pérou – 2008-10h/an
- Ingénieurs et Masters de le Faculté de Technologie – département mécanique de l'Ecole Polytechnique de Chimborazo (Espoch), Equateur – 2008- 8h/an

Au total ce sont plus de 300 heures d'enseignement sur 9 années.

PARTIE B. DEVELOPPEMENT DES ACTIVITES DE RECHERCHE

0 – PREAMBULE : LES LIGNES DIRECTRICES DE MES ACTIVITES DE RECHERCHE : LA SCIENCE AU SUD

Les recherches menées au sein de mon Unité de Recherche « BioWooEB » se situent pleinement dans un des axes prioritaires du CIRAD « Innover pour des valorisations durables de la biomasse à des fins non alimentaires ». Elles concourent à optimiser différentes voies de valorisations technologiques de cortèges de biomasses ligneuses locales et ce prioritairement au profit des populations rurales et périurbaines des régions tropicales et méditerranéennes.

Nous cherchons à comprendre les origines de la variabilité des diverses propriétés physiques, chimiques et structurales de la biomasse ligneuse afin d'en tirer profit dans l'affectation des ressources puis la déconstruction de la matière en vue de l'élaboration de matériaux d'ingénierie et de bio composites pour les régions chaudes, de conversions thermochimiques (torréfaction, carbonisation, gazéification, combustion en moteur), de séparation-extraction (molécules bio sourcées d'intérêt).

D'une manière récurrente, nous nous préoccupons des incidences de la variabilité des ressources sur les procédés de conversion/transformation/séparation ainsi que sur la qualité des produits obtenus (matériaux, produits torréfiés, charbon, gaz, huile de pyrolyse, bioproduits extractibles) en vue d'opérer les meilleures mises en adéquation biomasse/procédés et biomasse/produits.

C'est dans ce contexte qu'après mon doctorat, en 2004, j'ai intégré l'équipe du Laboratoire des Produits Forestiers (LPF) de l'Institut Brésilien de l'Environnement et des Ressources Naturelles Brésilien (IBAMA). Un de mes objectifs étant d'étudier les mécanismes de dégradation de la biomasse lignocellulosique sous l'effet de la chaleur.

Ce document d'HDR concerne uniquement une partie de mes recherches portant sur le prétraitement de la biomasse par les procédés thermochimiques et plus spécifiquement la pyrolyse basse température ou torréfaction. Il est constitué d'une succession de questionnements/réponses qui ont orienté mes recherches scientifiques durant ces 10 dernières années. Bien que la science n'ait théoriquement pas de frontière, mes activités de recherche et d'expertise ont été en partie dictées par mon positionnement géographique au Brésil.

I – INTRODUCTION

1.1- Comprendre le système énergétique : vers une utilisation de la biomasse ?

Les enjeux environnementaux actuels sont liés au contexte énergétique mondial qui a subi de profondes mutations ces dernières années. Comme le souligne l'économiste Thierry Brechet (Brechet 2007) « l'histoire ressert rarement les mêmes plats », le contexte énergétique, à l'aube de ce siècle, n'a plus rien à voir avec celui des trente dernières années. Il se caractérise par deux facteurs clés :

- des tensions géopolitiques croissantes sur les marchés énergétiques, due à la raréfaction de la ressource,
- des exigences environnementales, sociales et économiques croissantes.

Une dynamique soucieuse d'abord de développement économique est ainsi confrontée à une autre dynamique qui tend à réduire fortement les émissions de CO₂. En 2011, L'Agence Internationale de l'Energie (AIE) a publié les scénarios « Blue Map » élaborés pour diviser les émissions de CO₂ par deux d'ici 2050 (Agency 2010).

Un recours accru aux énergies renouvelables (EnR), avec à chaque fois les limitations propres à chacune de ces filières, serait-il une partie de la solution ?

Ces énergies ont pour principales caractéristiques d'être inépuisables, d'avoir un faible impact sur l'environnement et sont généralement accessibles en quantité limitée, dans un endroit et pour un instant donné. Leur développement doit prendre en compte la diversité des filières et des acteurs. Parmi ses projections volontaristes et ambitieuses, l'AIE considère la Biomasse comme une des sources d'énergie renouvelable à fort potentiel et viable. La production d'énergie électrique à l'aide de biomasse dans le monde représente environ 1800 watts par seconde, soit 596 Teragawatts heures par an. L'électricité biomasse devrait atteindre 86 GW en 2021, ce qui en ferait la 4ème source d'énergie électrique sur le plan mondial. L'agence prévoit un triplement de son utilisation d'ici 2050. Des progrès voire des ruptures technologiques, fondés sur une recherche d'excellence et coordonnée, est indispensable pour construire la route entre le mixte énergétique actuel et celui que l'on peut anticiper pour notre société à l'horizon 2050.

Quel rôle devra alors jouer la biomasse ?

La production mondiale de biomasse lignocellulosique est estimée à 146 milliards de tonnes par an, soit 1000 pétawatts-heures (10^{15}Wh)¹ ou 8 fois la consommation énergétique mondiale. Toute cette biomasse n'est bien entendu pas exploitable, seule une infime fraction est utilisée pour la production d'énergie. Cette fraction représente 14% de l'énergie mondiale selon l'institut Pike Research. Elle serait la quatrième source d'énergie après le charbon, le pétrole et le gaz. Elle se présente sous la forme gazeuse (biogaz), liquide (biocarburant) et solide (bois, charbon). Cette source d'énergie renouvelable neutre en carbone si elle est gérée durablement constitue un élément de solution dans la lutte contre l'effet de serre. Il faut bien entendu prendre en compte l'énergie dépensée au cours de sa transformation pour la production de chaleur, d'électricité, de carburant pour les transports, par combustion, par fermentation ou par distillation.

La biomasse lignocellulosique a longtemps été la principale source d'énergie de nos sociétés, et l'est encore dans les pays émergents pour un usage essentiellement domestique. Son utilisation dans le secteur industriel a cependant fortement augmenté durant ces dernières années dans l'ensemble des pays. On cite souvent le Brésil comme une référence dans la promotion des EnR. Ce pays a réalisé de lourds investissements dans la production de biocarburants (alcool/biodiesel) évitant l'équivalent de 80 millions de tonnes de CO₂ ces 7 dernières années (Union Européenne 2010).

1.2 - Quelles sont les limites de la biomasse comme source d'énergie ?

Une des principales limites de l'utilisation de la biomasse comme source d'énergie est très probablement son hétérogénéité : diversité des approvisionnements, hétérogénéité en qualité (composition chimique, teneur en humidité) mais aussi hétérogénéité morphologique (dispersion en classe de taille de forme, etc.).

Comparée aux combustibles fossiles elle a, sous sa forme non-traitée, une faible densité énergétique et une humidité élevée, deux caractéristiques qui mettent à mal sa compétitivité. Sa faible densité apparente augmente significativement les coûts de transport. Sa haute teneur en humidité affecte son pouvoir calorifique et ses qualités de stockage. Elle doit être généralement séchée au préalable à toute utilisation comme source d'énergie. Ses formes

¹ Le watt-heure est l'unité de mesure d'énergie correspondant à la quantité produite en 1 heure par une machine

irrégulières et une distribution de taille de particules très hétérogènes compliquent les systèmes d'alimentation des procédés thermochimiques et limite les phénomènes de transfert. Son broyage peut être une solution d'homogénéisation en classe de taille, mais ce procédé très énergivore rend la balance économique difficilement envisageable. D'autre part la biomasse est riche en oxygène et donc mal adaptée aux conversions thermochimiques. Tous ces inconvénients réduisent considérablement sa compétitivité par rapport aux autres énergies fossiles et impactent négativement son efficacité énergétique.

1.3 – Une solution, le prétraitement de la biomasse ?

Compte tenu des problèmes liés aux caractéristiques limitantes de la biomasse brute citées ci dessus, son prétraitement apparaît comme une étape clé dans le développement des nouvelles filières de valorisation. Il permet de s'affranchir de certains verrous et d'améliorer l'efficacité énergétique du procédé final. Il peut être chimique, thermique ou mécanique (Mosier, Wyman et al. 2005). Toutes ces techniques ont pour point commun de modifier les propriétés physiques, structurales et chimiques de la biomasse (Mousdale 2008) par une altération de paroi cellulaire entraînant une altération graduelle des principaux composés (cellulose, lignine et hémicelluloses) en fonction de l'intensité du traitement (Sierra, Smith et al. 2008) (**Figure 1**).

Malgré de nombreux travaux engagés dans le développement de nouvelles technologies de prétraitement de la biomasse, l'Ademe (ADEME 2011), dans sa feuille de route sur les biocarburants avancés, identifie l'étape de prétraitement comme un verrou technologique des transformations de la biomasse lignocellulosique.

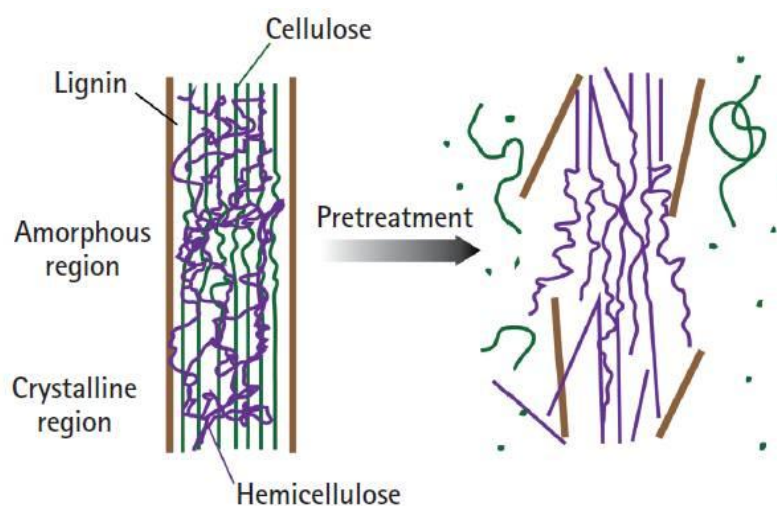


Figure 1 : Modification chimique et physique de la biomasse après prétraitement thermique (Hsu 1996).

1.4 – Quelles technologies pour convertir la biomasse en énergie?

Comme le souligne Froment dans son rapport d'étude sur la valorisation énergétique de la biomasse (Froment 2013), il est important de situer les procédés de transformation de la biomasse dans le contexte énergétique, même si ces considérations s'écartent des aspects thermodynamiques et physico-chimiques. Elle cite une étude très complète (Seiler and Hohwiller 2010) qui a confirmé l'intérêt technique et économique des procédés mais montre que la concurrence est encore en faveur du fossile, et donc qu'un engagement de développement de la filière par les « décideurs » est une décision politico-économique qui repose sur des aspects non-techniques (taxe CO₂ par exemple,...).

J'ai donc centré ma démarche sur la recherche de trajectoires fortement contrastées, permettant d'évaluer pour chacune d'entre elles les conditions nécessaires, les implications économiques, sociétales, environnementales et bien évidemment les besoins en termes de recherche et développement, au cœur des préoccupations de mes partenaires du Sud et du Cirad.

1.4.1 – Vers une interaction ressources / procédés

Les principales options pour convertir la biomasse peuvent être classées en trois catégories (**Figure 2**) : biochimique, mécanique et thermochimique. Nous ne retiendrons que la voie

thermochimique (torréfaction, pyrolyse, gazéification, et combustion) car elle est au cœur des compétences scientifiques de l'unité depuis plus de 15 ans et représente l'enjeu majeur de mes activités. Les objectifs scientifiques globaux visent la compréhension de ces procédés afin de répondre à la question de recherche suivante :

Quel est l'influence des conditions opératoires et des propriétés de la matière première sur les mécanismes mis en jeu, sur les cinétiques des réactions et sur la nature des produits (solides, liquides, gazeux) formés?

S'agissant de génie des procédés les réponses à cette question font appel à d'autres questions de recherche, d'ordres méthodologique et analytique, à savoir :

- Quels modèles expérimentaux et numériques reproduisent au mieux les mécanismes mis en jeu dans les procédés de valorisation thermochimique ? La réponse vient par la mise au place de réacteurs expérimentaux originaux (lit fixe continu, lit vibrant, pyrolyse catalytique et sous pression, etc.) et de modèles numériques (séchage et pyrolyse d'une particule isolée, etc.)
- Quelles sont les caractéristiques physico-chimiques des produits issus de ces procédés ? Il s'agit ici essentiellement d'analyse physico-chimique des solides carbonés, et des gaz produits.

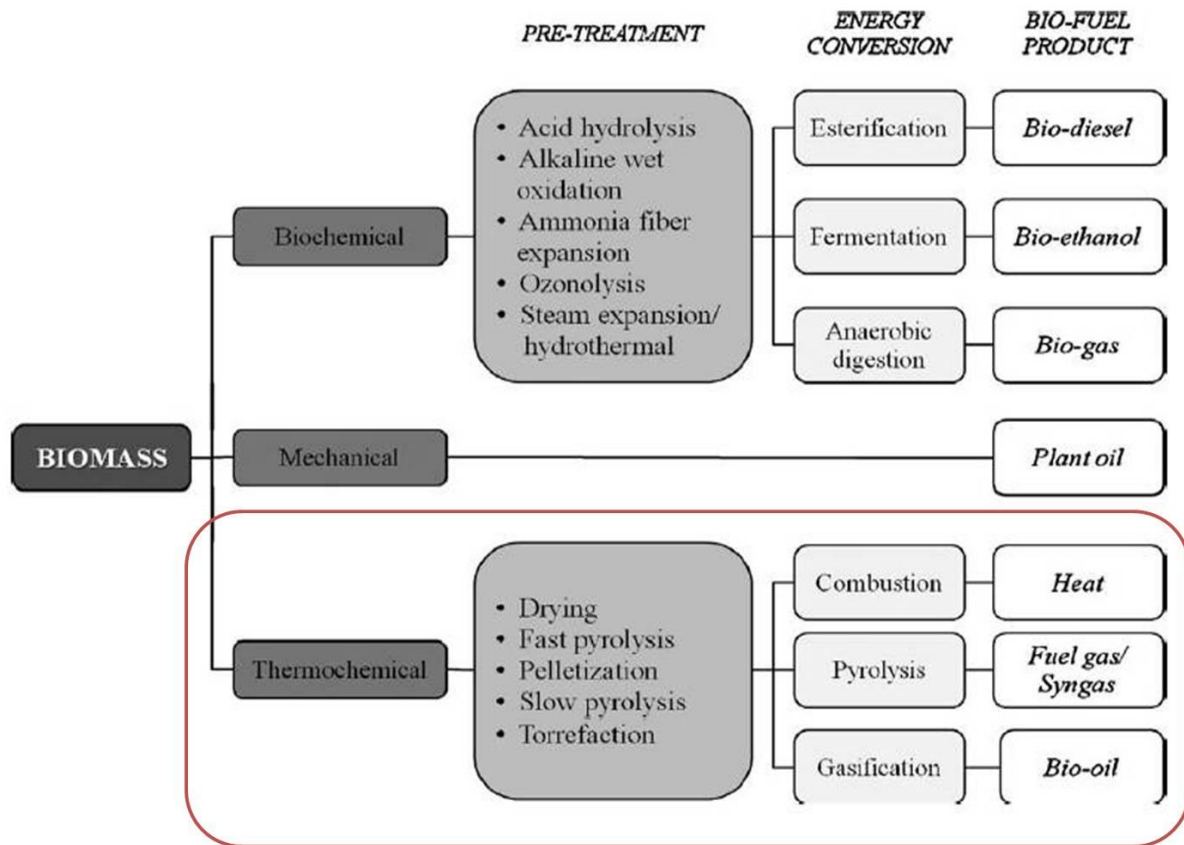


Figure 2 : Différentes voies de conversion de la biomasse (Chew and Doshi 2011).

La production d'énergie ou de vecteurs énergétiques restant un enjeu majeur porté par mes travaux, j'ai essayé d'élargir le champ d'application des procédés de conversion thermochimique à celui des matériaux (charbon actif, charbon réducteur, biochar) et des molécules chimiques issues des procédés de pyrolyse (chap. 2).

1.4.2 – La torréfaction : une réponse au prétraitement de la biomasse ?

La torréfaction de la biomasse est considérée depuis quelques années comme la voie la plus prometteuse pour la densification énergétique de la ressource lignocellulosique en témoigne le nombre de projets de recherche et de publications.

Mais pourquoi tant d'intérêt et de motivation pour ce procédé ?

Si j'ai choisi de consacrer une large part de mes activités de recherche à la torréfaction durant ces dernières années, c'est que ce procédé constitue l'un des principaux verrous technologiques pour la production à grande d'échelle de bio-combustibles ou de bio-carburant et aucune application industrielle continue de grande capacité n'existe à l'heure actuelle. En

effet, la conversion de la biomasse cellulosique en énergie et/ou en molécules de synthèse passe par plusieurs étapes successives, qui ont aujourd'hui des niveaux de maturité technologique différents. Cependant, la diversité de la biomasse rend difficile l'étape de conversion. C'est pourquoi les efforts portent actuellement sur les étapes de prétraitement de la biomasse pour augmenter l'efficacité des procédés de transformation, c'est ce qu'on appelle l'adéquation entre ressources et procédés. En produisant un solide dont les propriétés se rapprochent de celles du charbon, la torréfaction permet d'obtenir une biomasse plus facile à broyer, plus dense en énergie et qui offrira plus d'homogénéité dans la qualité du produit final. Par ailleurs, un autre intérêt de ce procédé vient de la présence dans les matières condensables de molécules chimiques valorisables (vaniline, formaldéhyde, acide formique,...), susceptible à terme d'améliorer la rentabilité économique de la filière.

L'intérêt pour la torrefaction est d'autant plus visible que l'Université Fédérale du Para associée et la société Vale² nous ont demandé de développer une technologie susceptible de torréfier en continue jusqu'à 1t/h de biomasse destinée à être injectée en co-combustion avec du coke dans les hauts fourneaux. La plupart des projets actuels ont recours à des technologies qui, pour la majorité, sont à un stade de développement encore éloigné d'une mise sur le marché. Dans ce projet, j'ai identifié une technologie nouvelle (**Figure 4**) basée sur un principe connu (lit vibrant). L'avenir nous le dira mais il semble que cette technologie devrait offrir les performances nécessaires pour un déploiement industriel. Mon apport personnel dans ce projet repose essentiellement sur la prise en compte des aspects thermodynamiques, matériaux et physico-chimie renforcés par les travaux menés pendant mon doctorat sur la modélisation des mécanismes réactionnels mise en jeu durant la pyrolyse de la biomasse.

De manière générale, il apparaît indispensable aujourd'hui d'envisager des synergies de valorisation énergie/matière au sein des mêmes procédés, afin d'améliorer les performances économiques et environnementales de ceux-ci. L'optimisation de la torréfaction s'intègre à cette démarche. En effet, le produit de la torréfaction est un biocombustible solide, utilisé notamment dans les filières Biomass-to-Liquid ou en co-combustion, et les coproduits associés, en particulier condensables, sont aujourd'hui vus comme des effluents pénalisants, à

² **Vale** ou **Companhia Vale do Rio Doce (CVRD)** est une entreprise minière multinationale et aussi l'un des plus grands opérateurs logistiques du Brésil. Fondé en 1942, Vale est devenue leader dans la production et l'exportation du minerai de fer. Elle est aussi un producteur d'envergure mondiale de nickel, manganèse, alliage de fer, cuivre, bauxite, potasse, kaolin, alumine et aluminium.

traiter et apportant au mieux un appoint d'énergie au procédé. Plus globalement, mes recherches portent sur :

- Le développement d'une nouvelle technologie de torréfaction continue,
- l'analyse chimique ainsi que la détermination de la réactivité des solides produits par torréfaction
- l'amélioration de la compréhension de la formation des espèces gazeuses,
- la détermination des propriétés mécaniques et les propriétés d'écoulement des solides torréfiés en relation avec la dispersion granulométrique,
- La valorisation chimique des co-produits.

II – LES PROCÉDES DE TORREFACTION

Les recherches sur la pyrolyse basse température de la biomasse font l'objet depuis plusieurs décennies de nombreuses études. Les premiers travaux connus ont été réalisés en France dans les années 1930 pour la génération de gaz de synthèse, dans les années 1980 pour la production de thermo-réducteur et dans les années 1990 pour la production de bois matériaux. D'ailleurs l'histoire de la thématique « torréfaction de la biomasse » au Cirad a commencé dans les années 70 (ex CTFT³) et depuis l'institut tient une place importante dans le paysage français et international en recherche sur les voies thermochimiques.

L'idée de prétraitement de la biomasse appliquée aux filières énergétiques a encouragé ces dernières années les développeurs de technologies à proposer de nouveaux concepts. Leur exploitation industrielle est donc toute récente et ce n'est que récemment que l'on a scientifiquement étudié cette question. On peut alors se demander : Quand la torréfaction sera-t-elle économiquement viable ? Seulement quand la technologie sera capable de traiter différentes biomasses sans distinction pour obtenir un produit stable et homogène (Batidzirai, Migno et al. 2013)

Avant de lister les technologies émergentes ou encore en développement, donnons d'abord une définition de la torréfaction : C'est une forme lente de pyrolyse dont l'objectif consiste à assécher, fragiliser et hydrofuger la biomasse en la chauffant dans un environnement inerte à une température de 200 à 300 °C (Shen, Gu et al. 2010; Rousset and Macedo 2012). On

³ Centre Technique Forestier Tropical

pourra retrouver dans la littérature les appellations pyrolyse ménagée, douce, lente ou encore basse température.

II.1 – Priorités de recherche/maturité des technologies

Différentes conceptions de réacteurs existants sont actuellement testés au stade industriel, d'autres en sont encore au stade du laboratoire. Quels que soient leurs degrés de maturité, ils doivent transformer la biomasse par thermodégradation en absence d'oxygène, supporter les niveaux de température requis, être étanches aux gaz, contrôler les réactions exothermiques locales, éviter les condensations des goudrons et enfin être efficaces en termes de consommation énergétique.

Quels sont les principaux défis que devront lever les concepteurs de nouvelles technologies?

1. Adapter la technologie à une matière première variable physiquement, mécaniquement et chimiquement : Le traitement thermique doit être une technologie polyvalente, facile à utiliser et capable de traiter différentes biomasses. On constate que les principales technologies en développement ou présentes sur le marché traitent essentiellement des copeaux de bois (Rodrigues and Rousset 2009). A l'inverse, les résidus agricoles ou les coques, dues à leur morphologie et à leur faible densité apparente, sont difficiles à traiter. C'est un des challenges de la recherche actuelle que d'adapter des technologies à cette variété de biomasse essentiellement présente dans les pays en développement (paille de riz, tige de coton, bambou, coque de fruits, etc.). Nous avons menés plusieurs travaux montrant la pyrolyse basse température comme nouvelle voie de valorisation de certaines de ces biomasses (Rousset, Aguiar et al. 2011; Rousset, Aguiar et al. 2013).
2. Valider le procédé à l'échelle industrielle : Le saut technologique depuis le laboratoire au pilote industriel est souvent mal appréhendé. Il faut tenir compte des rendements énergétiques, de la qualité des produits et bien entendu des coûts de production.
3. Assurer une qualité constante du produit : les technologies doivent être capables de fournir un produit homogène et reproductible.

Quels sont les avancées les plus innovantes depuis ces 10 dernières années ?

Le prétraitement thermique de la biomasse a été développé à l'aide de technologies bien connues et éprouvées, utilisées pour d'autres applications comme la combustion, le séchage ou la gazéification. Elles sont généralement classées dans trois familles :

- le procédé à lit fixe fermé qui est un système dans laquelle la biomasse particulaire est traité en batch. Ce procédé est généralement utilisé en laboratoire pour mener des études paramétriques.
- le procédé à lit fluidisé,
- le procédé à lit mobile,

Ces deux derniers étant des systèmes ouverts de traitement continu. On peut constater que les avancées les plus innovantes ont été réalisées dans la recirculation des gaz pour une amélioration de l'efficacité des transferts thermiques et massiques. Afin de rendre viable économiquement la procédé, les concepteurs prennent en compte la notion d'intégration thermique qui est la même pour tous les concepts (Kleinschmitt 2012), on en distingue trois types décrits (**Figure 3**) :

1. Recirculation des gaz de combustion pour la pyrolyse. la chaleur est transférée efficacement à la charge sans perte dans un échangeur. Un inconvénient majeur peut être la teneur élevée en O₂ dans les gaz de combustion si celle-ci est incomplète, ce qui peut réduire l'efficacité de transformation ou entraîner une combustion de la biomasse (risque d'incendie).
2. Recirculation direct des gaz de pyrolyse dans le procédé. La chaleur est transférée efficacement dans le réacteur car il n y a pas d'échangeur. Mais dans ce cas, il faut tenir compte du faible volume de gaz produit. Son point faible : le pouvoir calorifique et les composés organiques produits durant la torréfaction qui vont circuler dans le réacteur. Généralement, cette option s'accompagne d'un appoint en chaleur en utilisant la voie 1.
3. Recirculation de vapeur directement ou indirectement dans le réacteur. L'efficacité énergétique est limitée par la présence de vapeur dans les gaz qui seront donc difficilement inflammables. Les condensats seront également nombreux et provoqueront une corrosion rapide du réacteur.

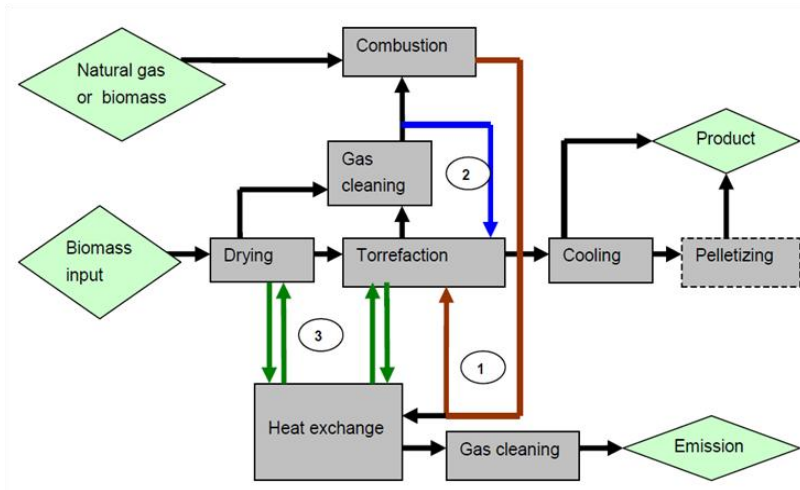


Figure 3 : Différentes options dans la récupération des gaz de torréfaction (Kleinschmitt 2012).

En 2012, l'IEA Bioenergy (IEA 2012) recensait plus de 50 initiatives de torréfaction réparties entre l'Europe et l'Amérique du Nord. De taille variable, depuis les pilotes de laboratoire d'un débit de biomasse de quelques $\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$ à ceux de démonstration dont le débit peut atteindre plusieurs tonnes. h^{-1} , ils sont basés sur des technologies diverses, parmi lesquelles les réacteurs de type four tournant (Torr-coal), four à vis (List, Foxcoal), four à soles (CMI-NESA, Wyssmont), four à plateau vibrant (Stramproy), four à lit mobile (ECN, Thermya), cyclones (Topell) ou four vertical vibrant et fonctionnent jusqu'à présent essentiellement avec du bois. Ces technologies utilisent l'un des 3 principes de recirculation des gaz décrits dans la **Figure 3**. Nous donnons dans le **Tableau 1**, et schématisée dans la **Figure 4**, une liste non exhaustive des principales technologies le plus souvent en cours de développement. La taille souvent réduite de ces entreprises novatrices et le manque de maturité des technologies présentées suffisent à expliquer les difficultés à commercialiser ces procédés. Le développement finalisé de ces technologies ne se fera qu'à travers l'appui technique et financier de grands groupes industriels. On peut citer par exemple Areva, le géant français du nucléaire, qui a récemment racheté la société Thermya pour commercialiser son four à lit mobile.

Technologies	Concepteurs
Séchoir à tambour rotatif	CDS (UK), Torr-Coal (NL), BIO3D (FR),
<i>Technologie robuste (+)</i>	EBES AG (AT), 4Energy Invest (BE),
<i>Technologie maîtrisée pour le séchage (+)</i>	BioEndev/ ETPC (SWE), Atmosclear S.A.
<i>Efficacité du transfert de chaleur (-)</i>	(CH), Andritz, EarthCare Products (USA)

<i>Produit homogène (-)</i>	
<i>Grande quantité de gaz nécessaire (+)</i>	
Réacteur à vis	BTG (NL),
<i>Technologie robuste (+)</i>	Biolake (NL),
<i>Extrapolation difficile (-)</i>	FoxCoal (NL),
<i>Adaptation aux différentes biomasses (-)</i>	Agri-tech Producers (US)
Four à sole multiples	
<i>Produit homogène (+)</i>	CMI-NESA® (BE),
<i>Extrapolation aisée (+)</i>	Wyssmont Turbo dryer® (USA)
<i>Adaptation aux différentes biomasses (-)</i>	
Cyclone	
<i>Extrapolation aisée (+)</i>	
<i>Contrôle du procédé (-)</i>	Topell Energy (Torbed®)(NL)
<i>Complexité de la conception (-)</i>	
<i>Temps de séjours des biomasses (+)</i>	
Four vertical (lit compact en mouvement)	
<i>Robustesse (+)</i>	Andritz/ECN BO2 pellets (NL),
<i>technologie polyvalente (+)</i>	Thermya Thorspyd ®(FR),
<i>circulation des gaz(-)</i>	Buhler (D)
<i>extrapolation difficile (-)</i>	
Séchoir à bande	Stramproy (NL),
<i>circulation des gaz(-)</i>	Agri-tech producers (USA),
<i>Extrapolation (+)</i>	Bioware (BR)
Lit vibrant vertical	
<i>Robustesse (+)</i>	
<i>technologie polyvalente (+)</i>	Revetech (FR) ⁴
<i>extrapolation facile (+)</i>	
<i>Energie électrique (-)</i>	

⁴ Cette société est partenaire du projet « Co-Firing » que je coordonne avec l'Ufpa et la société Vale pour la production de biomasses torréfiées à partir des résidus de scierie dont l'objectif est la co-combustion avec du coke dans les hauts fourneaux.

Tableau 1 : Technologies de torrefaction en R&D et leurs concepteurs.

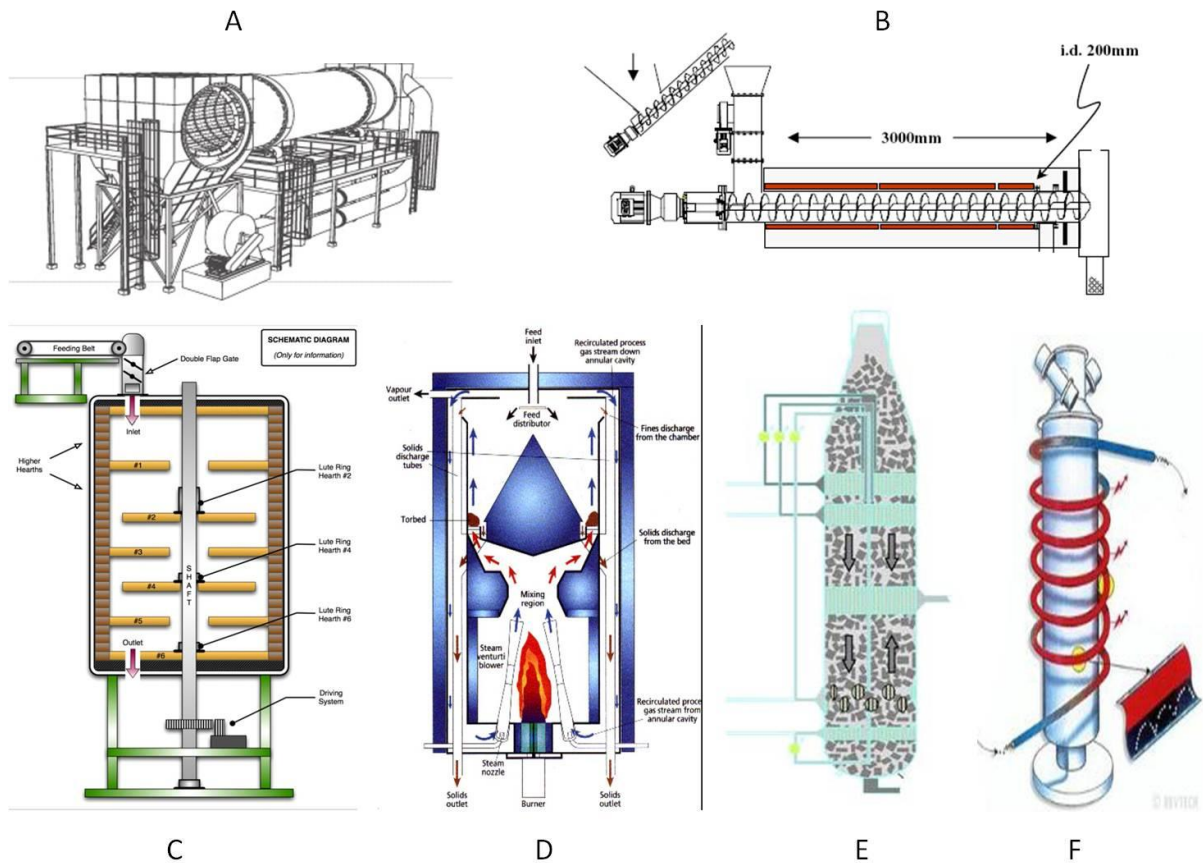


Figure 4 : Technologies de torrefaction : A- Séchoir à tambour rotatif ; B- Réacteur à vis ; C- Four à sole multiples ; D- Lit fluidisé ; E- Four vertical (lit compact en mouvement) ; F- Lit vibrant vertical

Tous ces concepts de réacteurs sont substantiellement différents en ce qui concerne les indicateurs de performance clés, tels que les transferts de chaleur, leur fiabilité mécanique, leur coût, leur robustesse, leur opérabilité, etc. Les résultats comparatifs d'une étude récente (IEA 2012) sont donnés dans le **Tableau 2**. On constate qu'aucune technologie ne répond positivement à l'ensemble des critères. La gestion des biomasses à basse densité comme les

pailles ou la formation de goudrons restent globalement problématique pour l'ensemble des technologies citées. La technologie Revetech, lit vertical vibrant chauffé par induction, étant en cours de test par l'équipe du projet, nous ne sommes pas encore en mesure de la comparer aux autres technologies.

technology / criteria	screw conveyer	rotary drum	rotary drum & microwave	multiple hearth furnace	moving bed	vibrating conveyer	Torbed reactor
process control	●●	●	●	●●	●	●	●
mixing of fuel	●	●●	●	●●	●	●●	●●
proven technology	●●	●	●	●●	●	●	●
tar formation and handling	●	●	●	●	●	●	●
quality of product	●	●	●	●●	●	●	●
capability of processing low density biomass	●	●	●	●	●	●	●
availability	●	●	●	●●	●	●	●
potential for up scaling	●●	●	●	●	●●	●	●●
foot print of equipment	●	●	●	●	●	●	●●
throughput	●	●	●	●	●	●	●●
conversion costs	●	●	●●	●●	●●	●	●

very good ●●
 good ●
 medium ●
 bad ●
 very bad ●●

source: M. Deutmeyer

Tableau 2 : Etude comparative de différentes technologies de torréfaction (IEA 2012)

II.2 – Priorités de recherche visant l'efficacité du système énergétique

Le coût des matières premières d'une part et d'autre part, celui de l'énergie thermique constituent, presque toujours, des postes déterminants dans l'évaluation du prix des produits que fabriquent les industriels de l'énergie. Voilà pourquoi il est essentiel de déterminer, avec le maximum de précision possible, toutes les consommations correspondantes. On donne, traditionnellement, à cette comptabilité le nom de bilans matière et thermique. Ces évaluations doivent être effectuées d'une part pendant la phase de conception de toute unité

qu'on envisage de construire, on parlera alors d'études préliminaires, et d'autre part durant le fonctionnement en régime permanent des équipements. La procédure qui permet de passer de l'idée de lancer la fabrication d'un produit nouveau à la réalisation est longue et complexe ; discuter les stratégies correspondantes dépasserait largement le cadre de ce travail. Nous nous sommes limités à un choix d'un principe de procédé, en analysant les phases principales et en déterminant les consommations matière et énergie.

Le bilan énergétique de la torréfaction dépend des caractéristiques et des performances des équipements et de la matière première. Généralement ces bilans sont réalisés à partir de données de laboratoire et non d'unités commerciales qui restent rares. La première analyse considère souvent que les performances qui ont été obtenues à l'échelle du laboratoire vont être conservées à l'échelle de la production industrielle, ce qui peut être une grave erreur. Si les conditions opératoires ont déjà été arrêtées, effectuer les bilans constitue un exercice relativement simple. Par contre, la question devient beaucoup plus complexe dès que les conditions opératoires comme la température, la durée du traitement, la vitesse de chauffe ne sont pas fixées. On retrouve dans la littérature plusieurs approximations qui peuvent porter à confusion. La mesure communément la plus utilisée est l'efficacité nette du procédé thermique, qui est le rapport entre la quantité d'énergie contenue dans la biomasse torréfiée et l'énergie totale fournie au système provenant du procédé et de ses périphériques sommée à l'énergie contenue dans la biomasse initiale. Elle se calcule selon l'équation :

$$\eta_{\text{net}} (\%) = [Q (\text{BT}) / (Q \text{ Process ext} + Q \text{ prétraitement} + Q \text{ périphériques} + Q \text{ biomasse})] \times 100$$

Avec :

Q BT : Energie contenue dans la biomasse torréfiée (kJ/kg biomasse sèche)

Q process ext. : Energie nécessaire pour conduire la torréfaction. Elle provient de source externe (électricité, gaz, fuel, etc.) ou interne avec la combustion des gaz de torréfaction (kJ/kg biomasse sèche)

Q prétraitement : Energie nécessaire à la préparation de la matière première comme le séchage, le tranchage, le broyage (kJ/kg biomasse sèche)

Q périphérique : Energie nécessaire au fonctionnement des périphériques comme les pompes, les convoyeurs, etc. (kJ/kg biomasse sèche)

Q biomasses : Energie contenue dans la biomasse non traitée (kJ/kg biomasse sèche)

La résolution des équations correspondantes peut être effectuée assez simplement. A noter que toutes les valeurs de quantité d'énergie sont exprimées en kJ/kg de biomasse sèche. Il est important de garder cette base cohérente pour le calcul. Il semblerait que les chiffres que l'on retrouve dans la littérature soient très élevés, entre 80 et 90% d'efficacité énergétique nette. Ils sont justifiés par le fait que l'énergie nécessaire au procédé est totalement compensée par la combustion des gaz de torréfaction et par une maximisation des paramètres (Bergman, Boersma et al. 2005).

Nous travaillons actuellement sur l'optimisation énergétique du procédé de torréfaction pour revisiter ces valeurs en tenant compte plus précisément des caractéristiques de chaque procédé, c'est-à-dire le système de chauffe mis en œuvre pour fournir l'énergie au process et à la préparation de la biomasse.

III – CONTRIBUTION A LA COMPREHENSION DES MECANISMES REACTIONNELS PAR UNE APPROCHE CHIMIQUE ET MODELE

L'objectif principal de la torréfaction est d'améliorer les qualités de la biomasse pour la rendre plus appropriée aux conversions thermochimiques. De nombreuses études ont montré qu'après torréfaction, la biomasse acquiert de nouvelles propriétés par rapport au produit initial (Van der Stelt, Gerhauser et al. 2011) :

- Structure fibreuse et résilience fortement réduites facilitant son broyage (Repellin, Govin et al. 2010; Phanphanich and Mani 2011),
- hydrophobie augmentée (Hakkou, Pétrissans et al. 2005; Acharjee, Coronella et al. 2011)
- densité énergétique augmentées limitant les impacts du transport et du stockage,
- distribution granulométrique améliorée facilitant l'alimentation dans les procédés,
- ratio O/C réduit (Inari, Pétrissans et al. 2009) facilitant sa combustion (Pentananunt, Rahman et al. 1990; Prins, Ptasinski et al. 2006)
- réactivité modifiée (Inari, Pétrissans et al. 2007) et taux de carbone fixe augmenté offrant une meilleure utilisation comme réducteur (Arias, Pevida et al. 2008).

Observer ces changements significatifs des propriétés physiques et chimiques de la biomasse est un exercice relativement facile, mais essayer de les comprendre fait appel à de nombreuses disciplines scientifiques souvent complexes. La suite de ce document montre comment durant

mes recherches, j'ai essayé de faire la jonction entre les connaissances fondamentales et les fruits de l'expérimentation.

L'étude des mécanismes apporte une aide inestimable à la compréhension et à la prévision des processus réactionnels. L'approche mécanistique permet d'expliquer et de prévoir à l'avance les résultats d'une réaction. Elle est indissociable des approches modèles. Durant la pyrolyse de la biomasse, les mécanismes réactionnels sont d'une extrême complexité et conduisent à une très large variété de produits (Dumarçay, Pétrissans et al. 2013). Malgré la multitude de travaux qui ont été réalisés dans ce domaine, il existe encore d'importantes zones d'ombre dans la compréhension de ces mécanismes. L'adéquation « ressource / procédé » étant un des enjeux principaux des recherches actuelles, les questions suivantes qui sont toujours d'actualité justifient pleinement la poursuite de mes travaux dans ce domaine :

- Quel est l'influence des paramètres de la torréfaction sur les réactions chimiques ?
- Comment évoluent les transferts couplés masse - énergie au niveau de la particule et dans l'ensemble de la charge ?
- Comment les mouvements de la biomasse dans les réacteurs à lit vibrant ou fluidisés affectent la qualité du produit torréfié ?
- Quel est le rôle des caractéristiques initiales (chimiques, physiques et structurelles) de la biomasse sur le produit final de la torréfaction ?

III.1 – L'approche chimique

Pour comprendre les réactions chimiques impliquées dans les processus thermochimique, nous donnons ci-après quelques éléments clés des principaux constituants polymériques de la biomasse à l'origine des produits de la torréfaction (**Figure 5**). Nous savons que le type de réseau polymérique formé par la lignine, la cellulose et les hémicelluloses aura des effets marqués sur les mécanismes de la réaction au cours du traitement thermique et par conséquent, aura une forte influence sur la qualité finale du produit (Chen and Kuo 2011).

Des travaux ont été menés sur la pyrolyse des hémicelluloses avec cependant moins d'attention que pour la cellulose. Plusieurs raisons sont invoquées telles que leur part minoritaire dans la composition de la biomasse, leurs structure chimiques variées et leur réactivité élevée dès 150°C et une décomposition complète au-delà de 300°C (Inari,

Pétrissans et al. 2007). Les hémicelluloses sont une classe de polymères très variés qui possèdent de nombreux monomères et de nombreux branchements différents. Elles sont principalement composées d'hétéropolysaccharides comme les hexoses (glucose, mannose et galactose) et les pentoses (xylose et arabinose). Elles ont une structure amorphe, ce qui en fait le constituant le plus fragile et le plus instable thermiquement de la paroi cellulaire. La nature et la proportion des hémicelluloses varient entre les différentes biomasses lignocellulosiques (bois de résineux, bois de feuillus) et non cellulosiques (pailles), paramètre qui aura un rôle déterminant durant le procédé. Plus la structure moléculaire est ramifiée et complexe, plus la température de dégradation sera élevée. Etant formé essentiellement par des groupes acétyle and méthyle, les hémicelluloses sont la principale source de formation des produits volatils légers comme le CO₂ et le CO (Chen and kuo 2011). Elle joue un rôle important dans les réactions d'initiation et de propagation des réactions de pyrolyse.

La cellulose étant le principal composé de la plupart des matériaux lignocellulosiques, il n'est pas surprenant que son étude revêt un intérêt tout particulier attesté par le grand nombre d'articles et d'ouvrages qui lui est consacré. Elle représente une fraction importante de la biomasse pouvant aller jusqu'à 50% en masse. Bien que la structure chimique de la cellulose soit bien connue (C₆H₁₀O₅)_n, sa structure à l'échelle tertiaire, incluant sa structure cristalline et fibreuse, n'est pas complètement résolue. Des analyses par RMN montrent deux signaux caractéristiques de cette organisation moléculaire, l'une amorphe l'autre cristalline, dont l'intensité est fonction de la température de torréfaction (Melkior, Jacob et al. 2012). Les auteurs concluent que amorphe ou désordonnée, la cellulose est partiellement recristallisée entre 200 et 245°C avant de se dégrader aux hautes températures. Comme nous le montrerons dans la suite de ce document, les réactions primaires de la cellulose font intervenir deux voies concurrentes : une déshydratation pour des températures inférieures à 250°C qui conduit à la formation de solide, de CO₂ et d'eau et une défragmentation/dépolymérisation sous l'effet des hautes températures (>250°C) conduisant à la formation de composés organiques comme le lévoglucosane.

La lignine est en fait un nom générique pour un ensemble de polymères polyphénoliques, de masses moléculaires élevées, de compositions et de structures variables et complexes. Les lignines résultent de la polymérisation oxydative de trois alcools phénoliques. La multiplicité des unités de base (parahydroxyphényle, guaiacyle et syringyle), des types de liaisons (-O-4-aryl ether) et des combinaisons détermine un grand nombre de structures tridimensionnelles, ce qui lui offre une certaine stabilité thermique sur une large plage de température (160 à

900°C) (Yang and Chen 2007; Brosse, El Hage et al. 2010). La pyrolyse de la lignine met en jeu des réactions complexes de cyclisation, de polymérisation, de condensation, et de craquage avec déshydrogénation. Des études portant sur l'effet des conditions de traitement (température jusqu'à 280°C et durée du traitement jusqu'à 8 h) sur la structure de la lignine d'essences comme l'épicéa et le hêtre ont mis en évidence la forte réactivité de ce polymère vis-à-vis des hautes températures (Rousset, Lapierre et al. 2009; Brosse, El Hage et al. 2010). Nous avons pu confirmer la sensibilité des différentes unités syringyl (S) et guaiacyl (G) vis-à-vis du traitement. Le traitement le plus sévère (280 °C) du bois d'épicéa a ainsi induit un enrichissement relatif spectaculaire en lignine ainsi que la quasi-disparition des unités de la lignine G, alors qu'un traitement plus modéré a sensiblement modifié la structure de la lignine par des réactions de dégradation qui affectent les p-hydroxyphényl (H) et les unités de lignine G. La lignine est responsable de la production des composés de type polyaromatiques comme les phénols, et le benzènes lorsque les réactions secondaires sont favorisées.

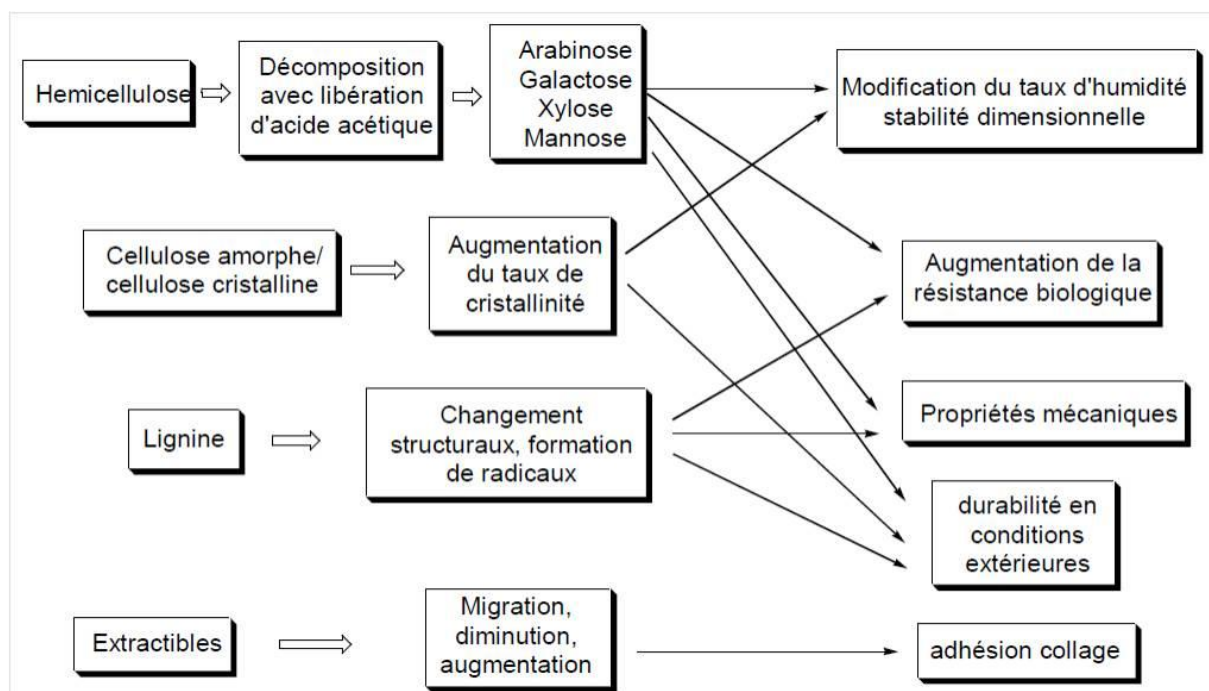


Figure 5 : Bilan global des conséquences des modifications chimiques intervenant lors du traitement thermique (Inari 2008)

La plupart des auteurs s'accordent pour décrire les étapes de la torréfaction de la biomasse sur les domaines de températures suivants (**Figure 6**):

- $T < 230^{\circ}\text{C}$: la décomposition des hémicelluloses prédomine. On approche la vitesse globale de réaction de la décomposition de la biomasse par celle des hémicelluloses. La lignine commence à se modifier. Il semblerait qu'à ces températures, seules des réactions de condensation soient présentes et non pas une dégradation réelle qui n'interviendrait qu'au hautes températures (Melkior, Jacob et al. 2012) .
- $230^{\circ}\text{C} < T < 290^{\circ}\text{C}$: les hémicelluloses et la cellulose se décomposent simultanément.
- $260^{\circ}\text{C} < T < 290^{\circ}\text{C}$: on observe surtout la décomposition de la cellulose. Sa vitesse de réaction est prise pour calculer la cinétique globale
- $T > 290^{\circ}\text{C}$: lignine et cellulose se décomposent simultanément. Pour les hautes valeurs de conversion, la décomposition de la lignine domine.

Ces zones sont assez arbitraires puisqu'une augmentation de la vitesse de montée en température peut déplacer les mécanismes de décomposition vers les hautes températures.

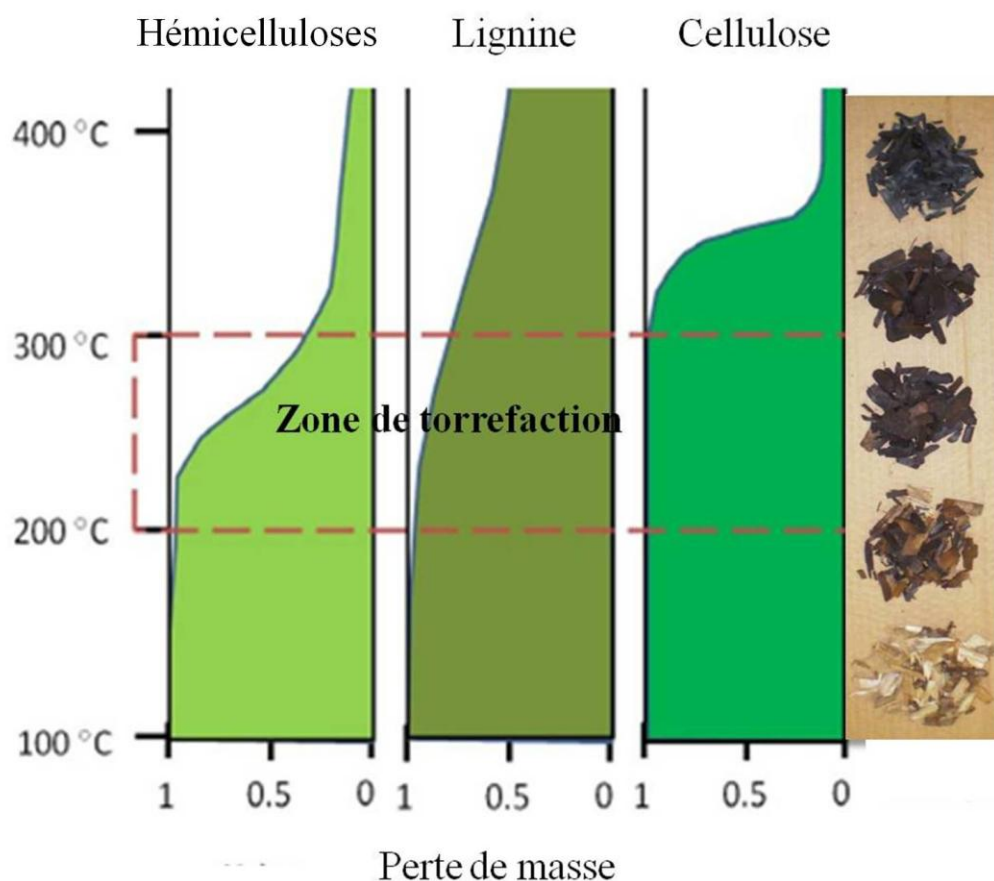


Figure 6 : Décomposition thermique des composés lignocellulosiques (Dhungana 2011)

Le type de biomasse influe fortement sur leur réactivité. Dans des conditions opératoires industrielles (270°C), nous avons montré que la perte de masse dépendait de l'origine de la biomasse : bois de feuillus, bois de résineux ou résidus agricoles. Les résidus agricoles sont plus sensibles à la température que les feuillus ou les résineux (**Figure 7**). Ces résultats sont important pour la conduite du procédé (Commandré 2012).

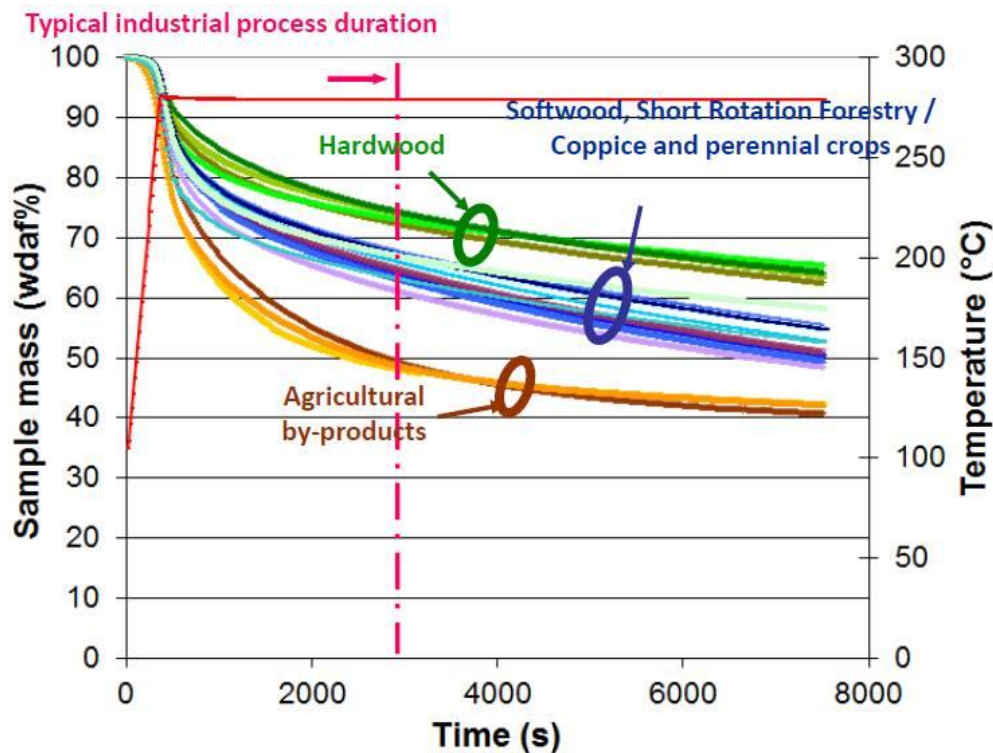


Figure 7 : Perte de masse de différentes catégories de biomasse à 270°C (Commandré 2012)

III.2 – L'approche modèle

La richesse et la diversité des résultats issus de la littérature rendent compte de la difficulté à expliquer les cinétiques complexes de la pyrolyse du bois et de ses composés (C. Di Blasi 2008). Durant ces cinq dernières décennies, de nombreux travaux théoriques et expérimentaux ont été entrepris pour mieux comprendre les mécanismes complexes mis en jeu lors de la dégradation thermique de la biomasse (Mousques, Dirion et al. 2001; Chew and Doshi 2011 ; Pétrissans, Younsi et al. 2012; Bates and Ghoniem 2013). Le schéma mono-réactionnel est resté durant plusieurs années le modèle de référence pour un grand nombre d'auteurs et le reste encore aujourd'hui (Peng, Lim et al. 2012). Les phénomènes physiques ont pu être simulés mais en formulant bon nombre d'hypothèses. On notera l'apparition de nouveaux

modèles, plus complexes, incluant des réactions parallèles, consécutives ou compétitives et tenant compte des réactions secondaires (Repellin V, Govin A et al. 2010). Généralement développé pour les hautes températures, nous avons montré comment à partir d'une formulation simpliste, la dégradation thermique de la cellulose, des hémicelluloses et des lignines a été progressivement évolué vers des schémas réactionnels complexes à l'origine de notre formulation.

Nous avons fait le choix de retenir une approche analytique, cherchant à séparer les trois composés principaux du bois, et à caractériser chacun d'entre eux séparément, dans l'espoir d'observer pour le bois une additivité des réponses de chacun de ses composants (Rousset, Turner et al. 2006) selon l'Equ. 1 :

$$\text{Equ. 1 : Biomass} = \Delta m \text{ Cel.} \times \% \text{Cel.} + \Delta m \text{ Lignin} \times \% \text{Lignin} + \Delta m \text{ Hemicel.} \times \% \text{Hemicel.}$$

Où Δm représente la perte de masse (ou conversion) et % représente la contribution de chaque composé dans la composition du bois pour lesquels différents mécanismes réactionnels sont utilisés.

Partant de ce constat, le modèle de pyrolyse que nous avons intégré dans un modèle de séchage (Perré and Turner 1999) a tenu compte de ces différents régimes de torréfaction. Les mécanismes classiques de transfert de chaleur et de matière, ainsi que les réactions chimiques essentielles au niveau de la particule ont été pris en compte. Un modèle à sept réactions compétitives décrivant la dégradation thermique des principaux constituants de la biomasse a été retenu (Turner, Rousset et al. 2010) (**Tableau 3**). L'originalité de ce travail a porté sur la mesure expérimentale de la température et de la pression interne simultanément et en deux points distincts de l'échantillon. Le modèle proposé a permis de simuler correctement l'évolution de ces deux paramètres dans les conditions de chauffe extrêmes (**Figure 8**). Ce modèle qui a évolué depuis a répondu à nos attentes en permettant une analyse du rôle de chaque phénomène et des interactions ce qui n'était pas possible sur la base des résultats expérimentaux. C'est en particulier le cas pour décrire la décomposition thermique des hémicelluloses, de la cellulose et de la lignine aux basses et aux hautes températures. Cette étude a montré par la suite l'intérêt de la simulation pour comprendre, interpréter et optimiser les tables de traitement en fonction des types de biomasse (Perré, Turner et al. 2013).

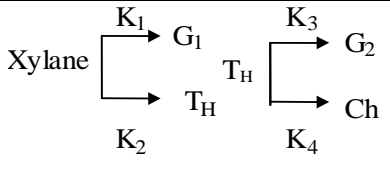
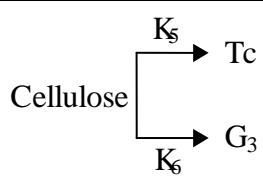
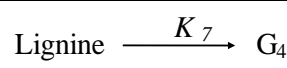
Hémicelluloses	Cellulose	Lignine
		
$\frac{d\rho_H}{dt} = -(k_1 + k_2)\rho_H$ $\frac{d\rho_{T_H}}{dt} = -(k_3 + k_4)\rho_{T_H} + k_2\rho_H$ $\frac{d\rho_{Ch}}{dt} = k_4\rho_{T_H}$ $\frac{d\rho_{G_1}}{dt} = k_1\rho_H$ $\frac{d\rho_{G_2}}{dt} = k_3\rho_{T_H}$	$\frac{d\rho_C}{dt} = -(k_5 + k_6)\rho_C$ $\frac{d\rho_{G_3}}{dt} = k_5\rho_C$ $\frac{d\rho_{T_C}}{dt} = k_6\rho_C$	$\frac{d\rho_L}{dt} = -k_7\rho_L$ $\frac{d\rho_{G_4}}{dt} = k_7\rho_L$

Tableau 3 : Modèle chimique couplé au code de simulation de séchage (Turner, Rousset et al. 2010)

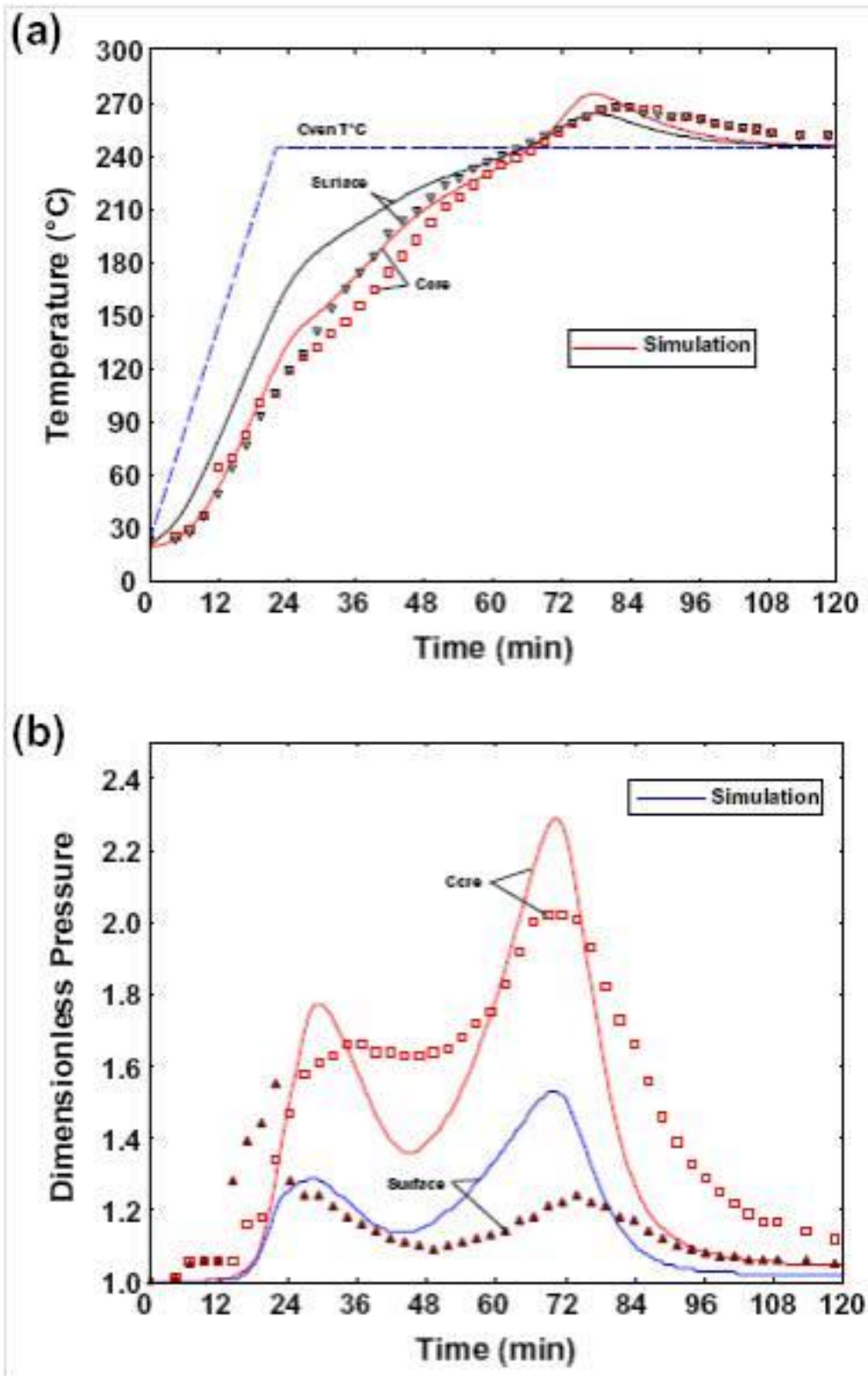


Figure 8 : Comparaison modèle/expérience de la température et de la pression dans le bois de hêtre (Turner, Rousset et al. 2010)

Une étude récente réalisé au Cirad et au CEA (Nocquet 2011) a montré qu'à partir du modèle de dégradation des hémicelluloses (Di Blasi and Lanzetta 1997) décrit précédemment, la loi

d'additivité est vérifiée pour les températures inférieures à 250°C, au-delà, celle-ci n'est plus valide due aux interactions entre la cellulose, la lignine et le xylane comme le montre la **Figure 9**. Ce dernier exercice montre combien il est difficile de vérifier cette additivité, ne serait-ce que par la diversité des modèles et paramètres cinétiques qui sont proposés dans la littérature et justifie pleinement l'approche modèle comme une de mes perspectives de recherche prioritaires.

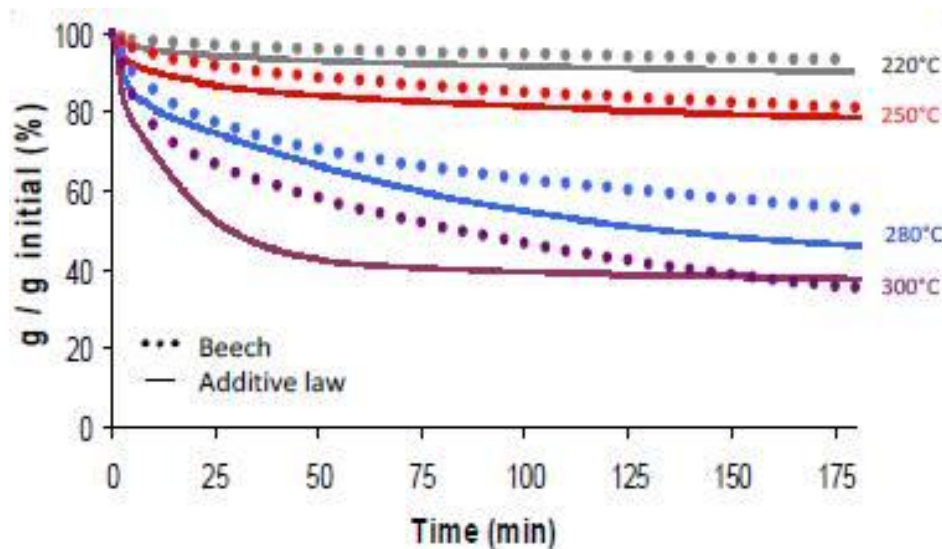


Figure 9 : Comparaison modèle – étude de la perte de masse de bois de hêtre à 250, 280 et 300°C (Nocquet 2011). Vérification de la loi d'additivité pour les basses températures.

Nous avons donc imaginé que la torréfaction pouvait se résumer en deux régimes de température comme proposé par Chen (Chen and Kuo 2010). Une torréfaction légère pour des températures inférieures à 250°C qui serait caractérisée par une dégradation plus importante des hémicelluloses mais qui n'affecterait que légèrement la cellulose et les lignines. Une torréfaction plus sévère pour des températures supérieures à 270°C avec des temps de séjours plus court qui affecteraient significativement la cellulose et les lignines par la présence d'interactions entre ces différents composants. Nos travaux menés sur les lignines d'épicéa ont corroboré ces observations (Rousset, Lapierre et al. 2009).

IV – VALEUR AJOUTEE DE LA BIOMASSE TORREFIEE

Durant la torréfaction, différents produits sont formés dépendant des conditions opératoires et des caractéristiques de la biomasse (Commandré, Rousset et al. 2010). Nous savons que

l'effet de la température couplée à la durée de traitement est un facteur essentiel dans la conduite des procédés (Wannapeera, Fungtammasan et al. 2011). La maîtrise de ces deux paramètres est indispensable pour obtenir un produit torréfié aux caractéristiques bien définies. Nous avons pu montrer grâce à la spectrométrie dans le proche infrarouge qu'une température élevée avec un temps de séjour relativement court avait les mêmes effets qu'une température basse et un temps de séjour important sur la composition chimique et par conséquent sur les modifications des propriétés physiques, mécaniques et énergétiques de la biomasse (Rousset, Davrieux et al. 2010). Trouver des indicateurs pour renseigner sur la qualité du traitement thermique est l'un des objectifs prioritaires de nos recherches (Inari, Pétrissans et al. 2009; Almeida, Brito et al. 2010; Park, Meng et al. 2013)

IV.1 – Hygroscopicité

Le principal désavantage de la biomasse est sa teneur en eau qui pénalise ses performances énergétiques. Normalement, la biomasse brute a une humidité comprise entre 10 et 50% qui peut être réduite en fonction des conditions opératoires à 1-3% après le traitement de torréfaction. La destruction irréversible des fonctions hydroxyles qui sont hautement réactives (Nguila Inari, Petrisans et al. 2007) préserve la qualité du produit torréfié avec comme avantages :

- Une teneur en eau réduite rendant la biomasse torréfiée plus compatible avec les procédés thermochimiques (amélioration de l'efficacité énergétique).
- Réduction des coûts de transport (moins d'eau à transporter).
- Amélioration des conditions de stockage (durabilité accrue).

IV.2 – Analyse élémentaire et immédiate

En règle générale, l'analyse immédiate qui présente la proportion de matière volatile et de carbone fixe montre une augmentation de la teneur en carbone fixe à mesure que s'intensifie les conditions de torréfaction. L'analyse élémentaire d'un combustible détermine la composition de celui-ci en différents éléments chimiques qui le constituent, chaque élément étant représenté par le pourcentage de sa masse par rapport à la masse de combustible sec. Le diagramme de Van Krevelen est une représentation graphique largement utilisée dans la littérature qui permet de comparer la composition chimique élémentaire de la biomasse par rapport aux autres combustibles. La courbe obtenue représente les valeurs des ratios H/C par rapport aux ratios O/C. Avant la torréfaction, la biomasse présente approximativement un

ratio H/C et O/C respectivement égal à 1,5 et 0,6. Dus à la perte en oxygène et en hydrogène et l'enrichissement en carbone élémentaire, ces ratios diminuent durant la torréfaction et tendent vers ceux habituellement rencontrés pour les biocombustibles lorsque le traitement s'intensifie (**Figure 10**). Cette observation est valable pour toutes les biomasses comme le bambou que nous avons caractérisé lors d'une étude portant sur l'identification de nouvelles biomasses a fort potentiel énergétique (Rousset, Aguiar et al. 2011). Ce comportement est particulièrement bénéfique pour la gazéification de la biomasse qui contient une grande quantité d'oxygène.

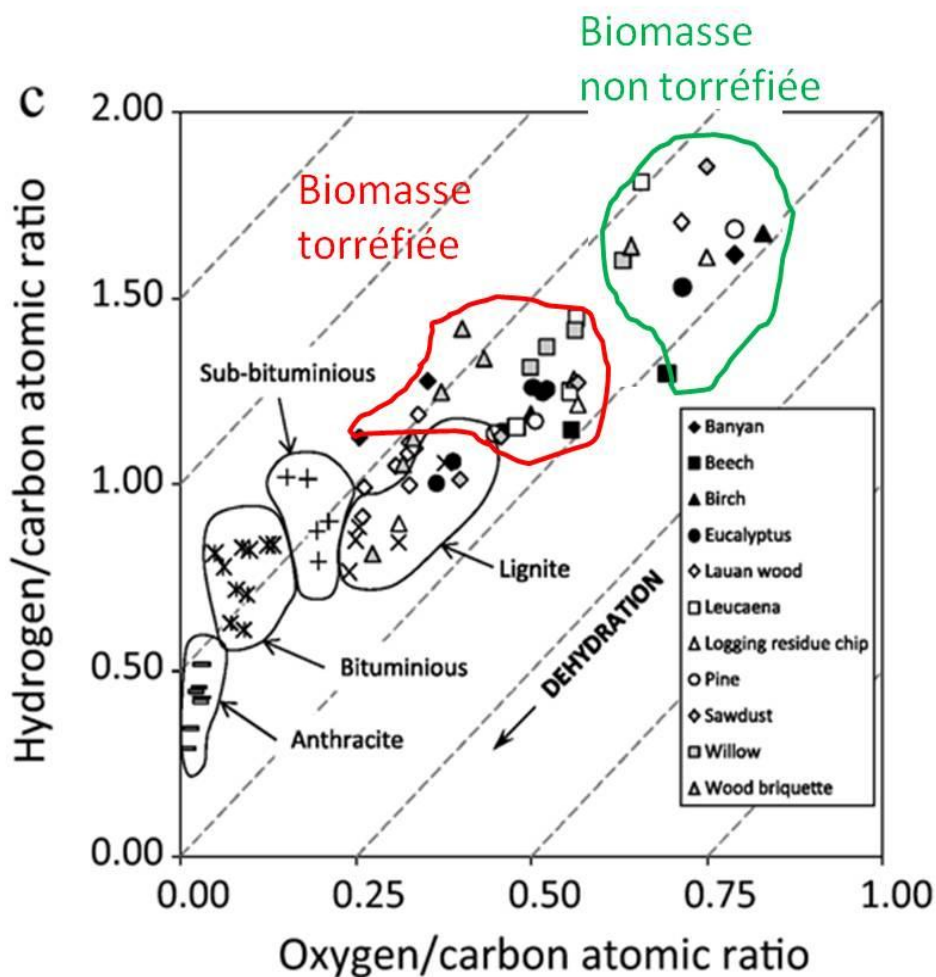


Figure 10 : Diagramme de van Krevelen pour différentes biomasses non traitées, chauffées à 250°C et modifiées (Chew and Doshi 2011)

IV.3 – Densité énergétique

La densité énergétique est la quantité d'énergie qu'il est possible de produire par combustion par unité de volume de biomasse. Cette mesure relie le pouvoir calorifique à la masse

volumique apparente et s'exprimes-en (MJ.m^{-3}). De nombreux travaux ont montré une augmentation significative de la densité énergétique après torréfaction. Nous avons pu montrer que jusqu'à une certaine température (250°C), la baisse de la masse volumique apparente était compensée par l'augmentation du pouvoir calorifique. Au delà, on constate une baisse de la densité énergétique utile malgré une augmentation du PCS (Rodrigues and Rousset 2009) (**Figure 11**).

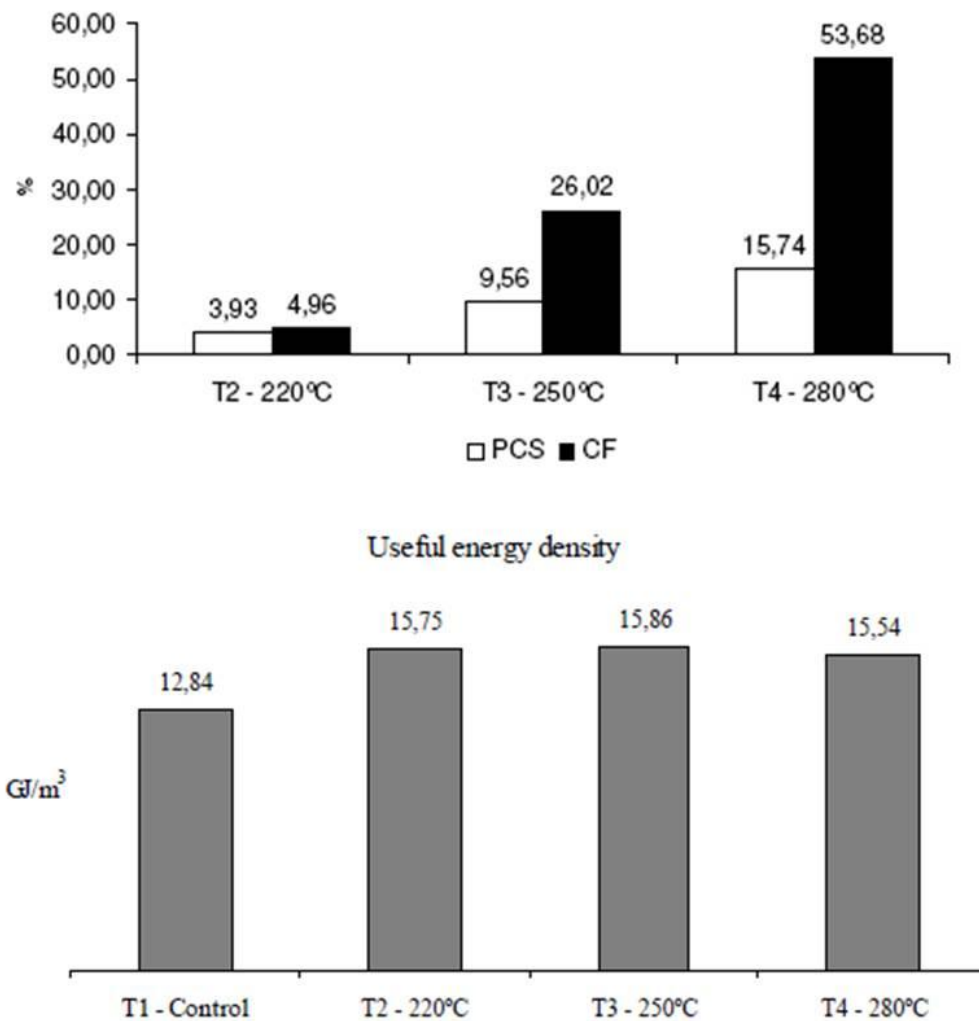


Figure 11 : Evolution du Pouvoir calorifique supérieur et de la densité énergétique utile de bois d'eucalyptus en fonction de la température de traitement (Rodrigues and Rousset 2009).

Le rendement gravimétrique η_m et le rendement énergétique η_e sont liés par la formule de l'Equ. 2 :

$$\text{Equ. 2 :} \quad \eta m = \left(\frac{M_{\text{torr}}}{M_{\text{nat}}} \right) \quad \eta e = \eta m \left(\frac{PCS_{\text{torr}}}{PCS_{\text{nat}}} \right)$$

Avec

M_{torr} = masse de bois torréfié en kg

M_{nat} = masse de bois avant torréfaction en kg

PCS : pouvoir calorifique supérieur en MJ.kg⁻¹

Le **Tableau 4** donne des valeurs moyennes de ηm et ηe pour des copeaux de bois de résineux et des copeaux d'un mélange de déchets provenant de l'exploitation forestière. Pour chaque catégorie, les valeurs à température et temps de traitement égaux sont sensiblement équivalentes.

Biomasse	Température de torréfaction (°C)	Rendement massique ηm en %	Rendement énergétique ηe en %
Copeaux de résineux	225	89	94
	250	82	90
	275	73	87
	300	52	71
Déchets forestiers	225	88	92
	250	81	92
	275	70	82
	300	52	72

Tableau 4 : valeur moyenne des rendements gravimétrique et énergétique en fonction de la température de traitement (Rodrigues and Rousset 2009)

Partant de ce constat, le défi pour les concepteurs de technologies est de définir des tables de torréfaction cherchant à optimiser le rendement gravimétrique ηm et le rendement énergétique ηe . La **Figure 12** donne un exemple de ce que pourrait être un traitement maximisé (matérialisé par un cercle). Les auteurs préconisent un traitement entre 270 et 295°C. Entre ces deux températures, la perte de masse évolue entre 40 et 45% et la perte énergétique entre 30 et 35%. Cet écart de 25°C semble important lorsqu'on analyse les

mécanismes réactionnels mis en jeu et les propriétés mécaniques et énergétiques du produit torréfié (Rousset, Aguiar et al. 2013 ; Shang, Ahrenfeldt et al. 2013). L'utilisation finale du produit torréfié doit déterminer ses propriétés et donc le traitement adéquat.

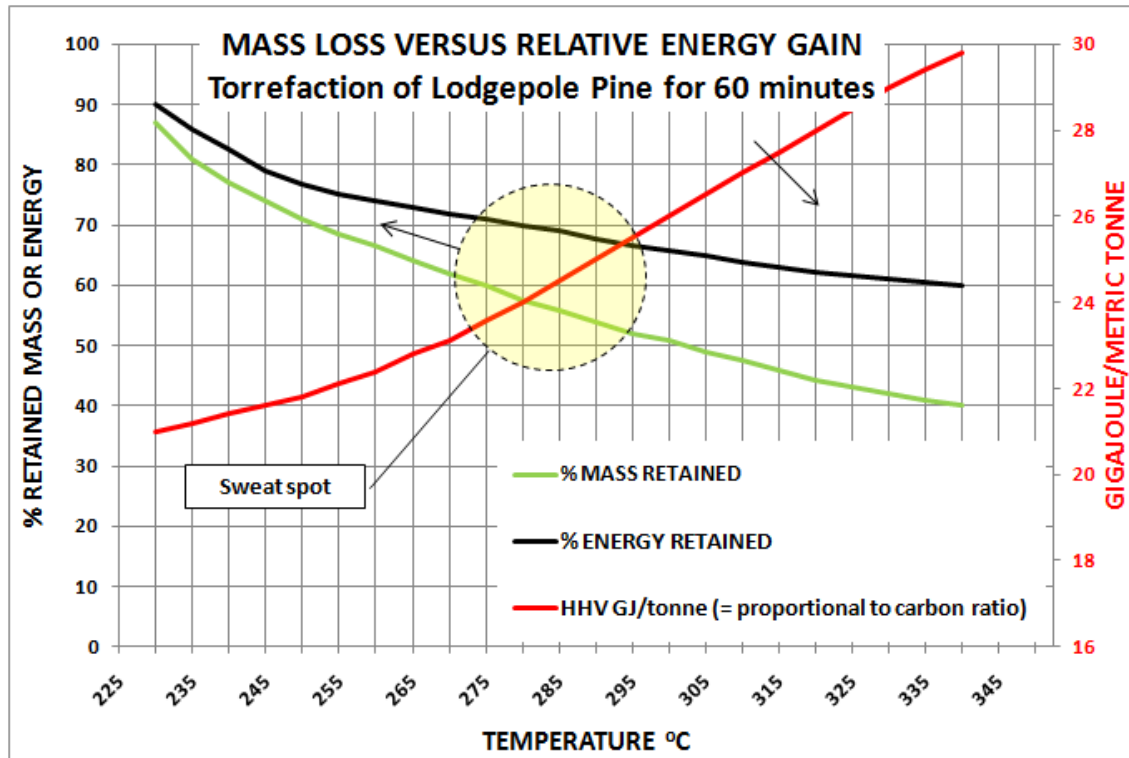


Figure 12: Perte de masse versus gain énergétique : HHV=High heating Value (Melin 2011).
Paragraphe à retravailler car important

IV.4 – Friabilité

La biomasse est hautement fibreuse. Due à la décomposition des hémicelluloses, à la dépolymérisation de la cellulose et à l'affaiblissement de la lignine, la longueur des fibres est réduite durant la torréfaction avec pour conséquence une fragilisation de la paroi cellulaire (**Figure 1**). Cette perte de résilience (Rousset, Aguiar et al. 2013) améliore significativement l'aptitude au broyage de la biomasse.

La fragmentation est l'opération par laquelle on cherche à réduire la taille ou à augmenter la surface spécifique de particules solides. Il existe plusieurs lois (loi de Rittinger, de kick, de bond...) de quantification de l'énergie dû au broyage. Cependant on ne sait toujours pas mesurer la quantité d'énergie réellement absorbée par les particules. La plupart des études ont caractérisé la broyabilité ou friabilité de la biomasse soit par une évaluation de la distribution

granulométrie après broyage soit par un couplage de la distribution des particules avec la consommation énergétique du broyeur.

Pour comparer l'énergie nécessaire au broyage du bois torréfié, une étude originale a consisté à mesurer le nombre et le diamètre des particules. En admettant que celles-ci étaient sphériques ($\text{surface}=4.\pi.r^2$), l'énergie de broyage serait proportionnelle à la masse incorporée et au pourcentage massique de bois obtenu pour chaque tamis (Leboeuf, Commandré et al. 2012). Cette étude a porté sur 4 types de biomasse : Pin, peuplier, miscanthus et paille de blé. La température de torréfaction a été ajustée de façon à obtenir une perte moyenne en masse de 17%. En affectant l'indice 1 à l'énergie relative (E) avant broyage, et en considérant les hypothèses précédentes, on obtient l'**Equ. 3**:

$$\text{Equ. 3} \quad E = \frac{\left(\frac{1}{\% \text{ granulo cumulée}} \right)}{\text{Masse broyée}}$$

Les auteurs ont tracé les courbes de l'énergie relative de broyage en fonction du diamètre des particules et de leur nombre (**Figure 13**). Ils ont observé que les distributions granulométriques sont similaires ainsi qu'une réduction significative de l'énergie relative de broyage après torréfaction. L'énergie peut être réduite d'un facteur 3-4 pour un diamètre de particule de 300 μm , sauf pour la paille de blé (Commandré, Le Than et al. 2013).

Ces résultats corroborent ceux de la littérature qui annonce une réduction importante de l'énergie de broyage jusqu'à 70-90%, passant de 240 à 40 kWh.t^{-1} , en fonction de l'intensité du traitement ainsi qu'une réduction de la taille des particules et une augmentation de la surface cumulée des particules (Phanphanich and Mani 2011). De nombreux travaux sont menés afin de mieux comprendre l'effet du traitement thermique sur les propriétés mécaniques des biomasses afin de rendre les opérations de broyage moins énergivore (Arias, Pevida et al. 2008; Repellin, Govin et al. 2010). Ces travaux ont également pour objectif de faciliter l'utilisation des biomasses dans les systèmes pulvérisés. Nous savons par exemple que le phénomène d'agglomération pour certaines biomasses est proportionnel à la quantité de matières volatiles (MV) présente dans celles-ci, donc une torréfaction poussée diminuerait ce % de MV et par conséquent améliorerait significativement la pulvérisation de la biomasse dans les chaudières, les gazéifier et les hauts fourneaux (Chen, Cheng et al. 2011). Nous travaillons actuellement dans ce sens dans le projet brésilien Co-Firing cité précédemment. Ces études doivent également permettre de comprendre comment évolue une particule torréfiée durant sa fluidisation, c'est que nous montrerons dans le chapitre C.

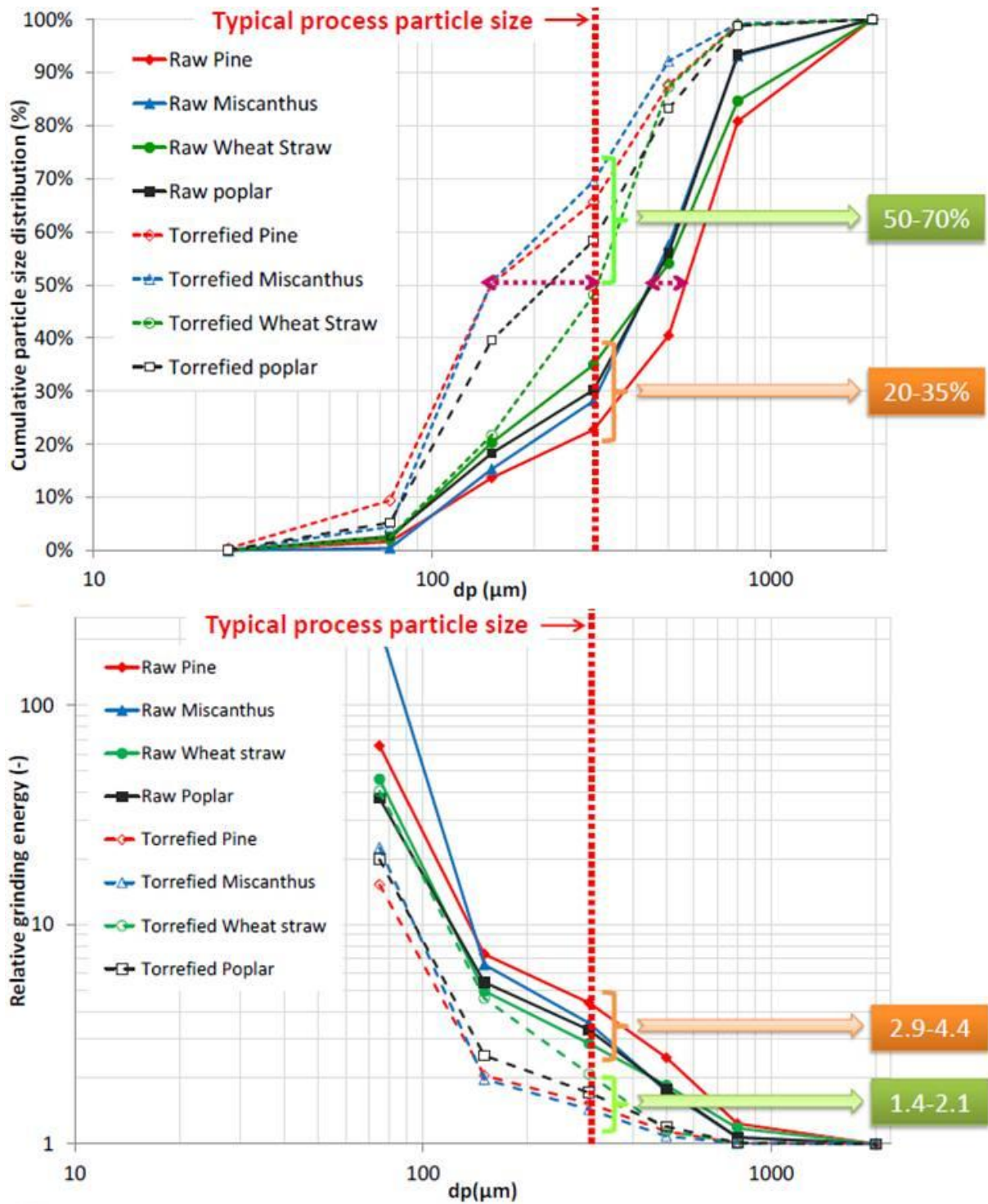


Figure 13 : Distribution granulométrique et énergie relative de broyage en fonction du diamètre des particules, la ligne rouge en pointillé représente une taille moyennede 300 μm (Leboeuf, Commandré et al. 2012).

V - LES CO-PRODUITS DE LA TORREFACTION

Le produit principal de la torréfaction demeure avant tout un **biocombustible solide**. Les gaz condensables et incondensables issus de la torréfaction sont communément appelés co-produits. La proportion de ces produits varie en fonction du type de biomasses (bois, résidus forestiers ou agricoles) et des conditions opératoires (température, durée, atmosphère de travail (Rousset and Macedo 2012)), de la granulométrie, etc. (**Figure 14**).

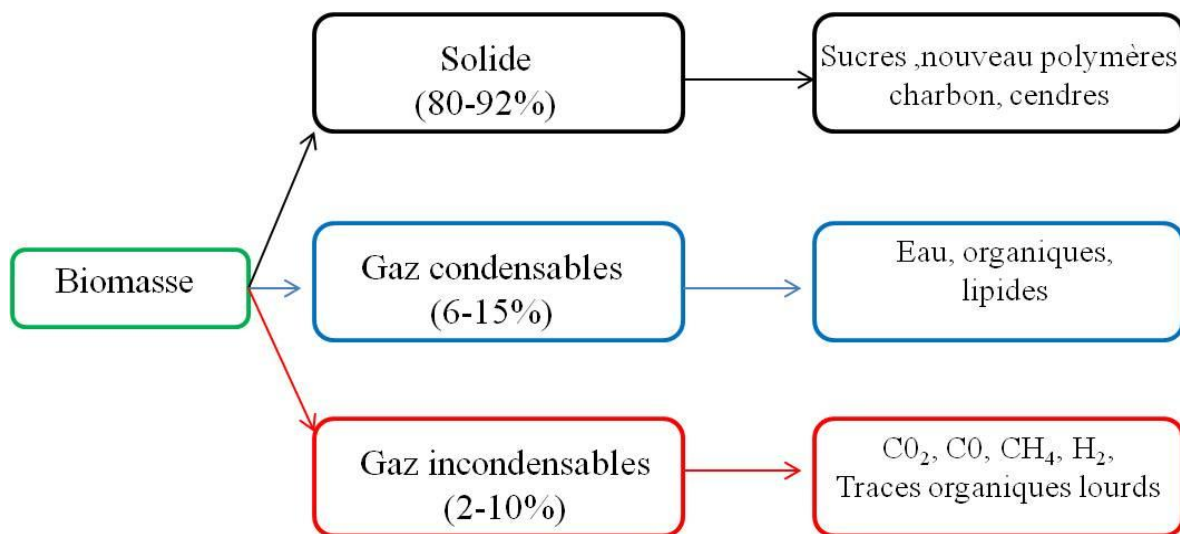


Figure 14 : produits formés durant la torréfaction de la biomasse

Les travaux qui ont tenté de réaliser des bilans matière détaillés sur la réaction de torréfaction avec pour objectif de définir les proportions de tous les composés produits en torréfaction, autrement dit, l'identification et la quantification des espèces condensables, sont rares (Prins, Ptasinski et al. 2006; Wannapeera, Fungtammasan et al. 2011; Candelier, Dumarçay et al. 2013 ; Lesueur 2013; Shang, Ahrenfeldt et al. 2013). Ainsi, un des enjeux majeur des recherches actuelles porte sur l'étude de l'influence de la température de torréfaction et du type de biomasse au travers d'analyses chimiques du solide, des gaz et des espèces condensables obtenus lors de la torréfaction. C'est ce que nous le montreront dans le chapitre C.

V.1 - Les condensables

Les condensables sont généralement répartis en 4 groupes : (1) l'eau issue des réactions de décomposition thermiques, (2) l'eau libre et liée, (3) les organiques produits durant les phases

de dévolatilisation et (4) les lipides qui contiennent les acides gras (**Figure 15**). L'eau reste le principal constituant suivi de l'acide acétique provenant du fractionnement des hémicelluloses, essentiellement des xylanes. L'acide formique serait plutôt généré par la dégradation des glucomanannes. Les études ont montré que la température a plus d'influence que la durée du traitement sur la répartition des co-produits, c'est-à-dire que la réactivité de la biomasse dans le temps aurait tendance à diminuer (Arias, Pevida et al. 2008).

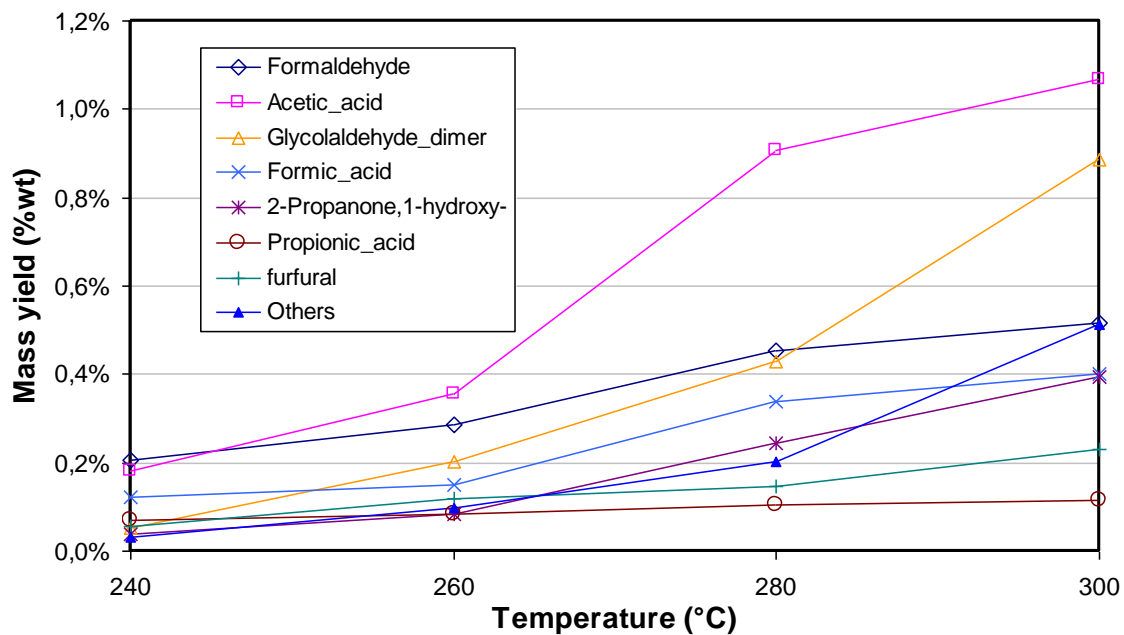


Figure 15 : influence de la température de torréfaction sur la production des condensables (Commandré and Rousset 2010).

Le type de biomasse influe également sur la quantité et la qualité des condensables comme le montre la **Figure 16**. On observe que l'acide acétique représente ~50% des gaz condensables sauf pour les résineux où cette valeur n'est que de 20%. Le 2-furanmethanol est présent seulement dans les résidus agricoles alors que le formaldéhyde et l'acétaldéhyde se retrouvent uniquement chez les résineux. Le furfural et le glycoaldéhyde sont présents chez les résineux et les résidus agricoles pour le premier et chez les résineux et les cultures pérennes pour le second. Ces résultats confirment l'intérêt de mener des études sur les relations entre composition chimique de la biomasse et la qualité des co-produits formés.

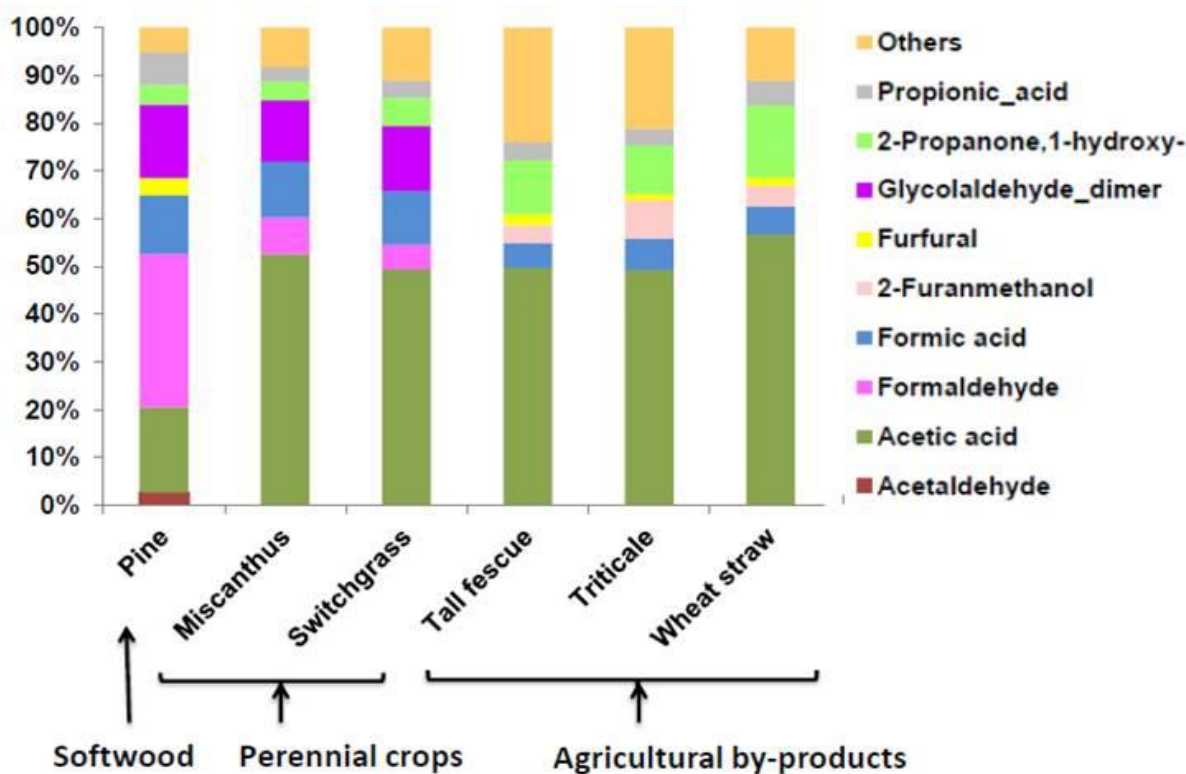


Figure 16 : Condensables (base sèche) obtenus après torréfaction de différentes biomasses à 250°C, 45 min.(Commandré 2012).

Optimiser la torréfaction en étudiant la faisabilité de la filière de valorisation chimique des coproduits condensables en vue d'obtenir des molécules hautement valorisables est un des challenges à venir. Ces aspects sont développés dans le chapitre C.

V.2 - Les incondensables

Les principaux gaz incondensables formés sont le dioxyde de carbone et le monoxyde de carbone (**Figure 17**). La quantité d'incondensables est logiquement proportionnelle à la sévérité du traitement. D'un point de vue quantitatif, la réaction de torréfaction dégage plus de CO₂ que de CO, quelle que soit la température de la réaction. La formation de CO₂ vient des réactions de décarboxylation des fonctions acides (COOH). L'origine du CO semble plus complexe et proviendrait de réactions entre le CO₂ et la vapeur d'eau libérée. Le rapport CO/CO₂ tend à diminuer avec la température (Lesueur 2013). Sur du pin pyrolysé à 260°C, 6,9 mg de CO sont produits (soit un rendement massique en CO de 0,3%), contre 42,7 mg de CO₂ (soit un rendement massique en CO₂ de 2,1%). A l'échelle industrielle, on pourrait

envisager d'utiliser le monoxyde de carbone en tant que gaz combustible pour satisfaire une partie du chauffage nécessaire à la réaction de torréfaction, à condition que celui-ci ne soit pas trop dilué. Pour cette solution, il conviendrait de torréfier le bois à la température la plus haute possible, afin de valoriser la production de monoxyde de carbone

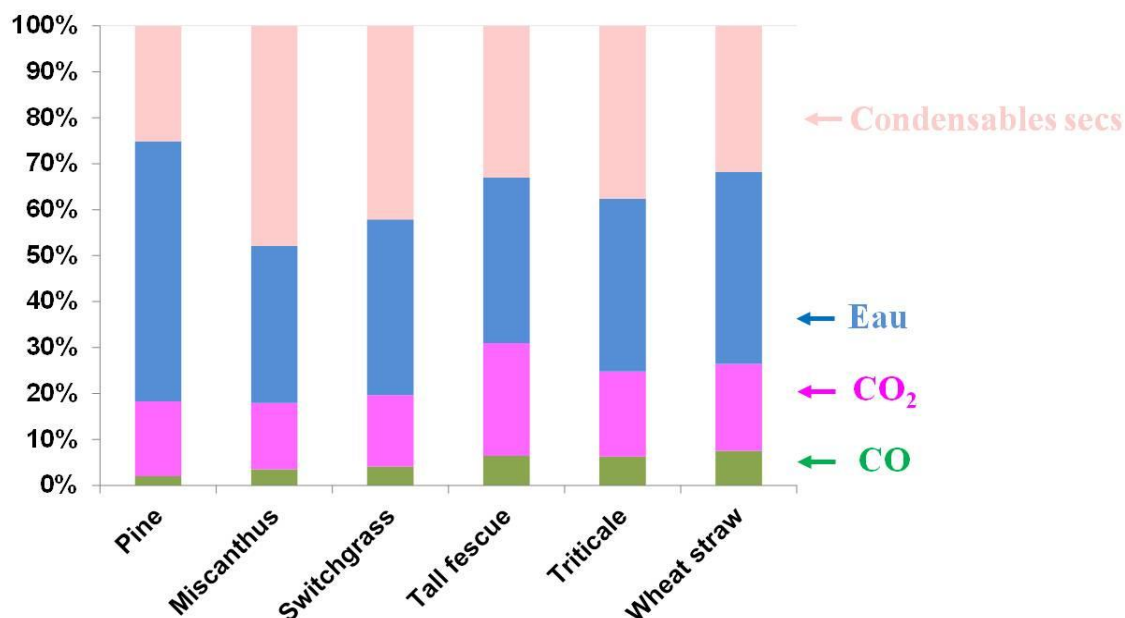


Figure 17: Produits incondensables obtenus après torréfaction de différentes biomasses à 250°C, 45 min (Commandré 2012). Bouclage entre 40 et 60%.

VI – CONCLUSIONS

Ce condensé d'études a mis en valeur le potentiel de la torréfaction de la biomasse comme une étape intermédiaire pouvant contribuer de manière significative dans la mise en œuvre de procédés énergétiques (co-combustion, gazéification, pulvérisation, etc.). Nous avons également montré les limitations de la biomasse comme source d'énergie primaire et le besoin de la prétraiter avant son utilisation finale. Les nombreux travaux cités témoignent de l'intérêt dans ce procédé. Cependant tous les aspects liés à la technologie, à la biomasse, aux produits et co-produits de la torréfaction n'ont pas été explorés. Ce constat montre que des études fondamentales sont encore nécessaires.

Recherches actuelles	Recherches futures
Procédés : amélioration de l'efficacité énergétique par une valorisation des co-	Développer des réacteurs continus de grande capacité et polyvalents. Développer des

produits	procédés intégrés et flexibles.
Indicateur de la qualité de la torréfaction : perte de masse, couleur, changement structurel,	Optimisation des paramètres de torréfaction basée sur la structure polymérique de la biomasse
Modélisation de la pyrolyse : à partir de mesure thermogravimétrie et d'énergie d'activation, modèles simplifiés	Modélisation de la pyrolyse : détermination des enthalpies de réaction par composés, limiter les hypothèses, changement d'échelle.
Détermination des mécanismes chimiques de dégradation : utilisation de méthodes d'analyse comme la SPIR, GCMS...	Détermination des mécanismes chimiques de dégradation : innover dans le domaine de l'analyse chimique car les méthodes actuelles n'offrent pas la précision souhaitée, identifier les différents groupes fonctionnels et leurs énergies d'activation pour mieux comprendre la dégradation de la biomasse
Etude des biomasses ligneuses essentiellement	Etude des biomasses non ligneuses
Caractérisation du produit solide torréfié	Valorisation énergétique et chimique des co- produits : condensables et incondensables
Amélioration de la broyabilité associé aux paramètres de torréfaction	Connaissance de la déstructuration moléculaire par des essais mécaniques à l'échelle de la paroi cellulaire.
Etude de la distribution particulaire après torréfaction	Etude de la distribution particulaire en dynamique durant le processus de transformation. Intégration des phénomènes d'attrition dans les process de fluidisation
Durabilité conférée à la particule	Etude du stockage de biomasse particulaire torréfiée : dégradation biologique, blocage de la fermentation

PARTIE C. DEVELOPPEMENT DE DEUX ACTIONS DE RECHERCHE

I – INTRODUCTION

Les technologies permettant de transformer la biomasse en chaleur et en électricité sont relativement matures bien qu'elles fassent l'objet d'une recherche permanente de productivité. Nous avons montré que certaines, sont à un stade de développement encore éloigné d'une mise sur le marché et pour d'autres, à l'instar de certaines énergies renouvelables, requièrent des efforts de R&D destinés à accroître leurs performances. Les efforts de la communauté scientifique portent actuellement sur les étapes de prétraitement afin d'homogénéiser et de densifier énergétiquement la biomasse, pour augmenter l'efficacité des procédés de transformation. Par ailleurs, nous avons également montré que la présence dans les matières condensables de molécules chimiques valorisables (vaniline, formaldéhyde, acide formique,...), pourrait être susceptible à terme d'améliorer la rentabilité économique de la filière.

Bien que plusieurs interrogations restent en suspens, j'ai identifié les deux actions de recherche suivantes qui font appel à plusieurs disciplines scientifiques : chimie, physique, mécanique des fluides, etc. sur lesquelles j'ai souhaité travailler.

1 - Influence du traitement thermique sur la friabilité de la biomasse durant sa fluidisation

La question est de savoir si dans un lit fluidisé, la répartition granulométrique de la biomasse torréfiée est modifiée suite aux phénomènes de friction. Cette question est importante car elle va déterminer la taille de la biomasse à torréfiée, ainsi que les températures de torréfaction à retenir pour une optimisation des transferts de chaleur et de masse. Le comportement mécanique observé devrait nous renseigner sur le type de broyage à mettre en œuvre avant et après fluidisation.

2 - Mécanismes de formation des co-produits de la torréfaction.

Il s'agira de définir l'influence des paramètres opératoires du procédé de torréfaction ainsi que la nature de la biomasse sur la qualité et la quantité des espèces condensables produites. L'objectif est de maîtriser les processus de production et de valorisation des molécules issues des matières lignocellulosique.

Si la réflexion menée permet de dégager des pistes de réponses potentielles, il conviendra de se demander si elles seront généralisables et surtout applicables.

II – INFLUENCE DE LA TORREFACTION SUR LA FRIABILITE ET LA FLUIDISATION DE LA BIOMASSE

II.1- Introduction

Des essais pilotes ont montré que les technologies actuelles de torréfaction sont peu flexibles vis-à-vis des différents types de biomasses (bois et déchets agricoles). Il est nécessaire d'optimiser l'équilibre entre la taille, la température et le temps de rétention des particules, qui varient en fonction du type de biomasse. Le principal avantage de la fluidification est que le solide est vigoureusement agité par le fluide traversant le lit. Il existe une loi cinétique permettant de déterminer l'écoulement des particules sphériques, mais celle-ci ne s'applique pas pour les solides aux dimensions et formes multiples comme la biomasse. Nous savons que les particules de biomasse ont des propriétés inhabituelles qui les rendent difficiles à fluidifier et à manipuler en raison de forces de cohésion élevées.

Cette étude a pour objectif de caractériser les propriétés hydrodynamiques telles que la taille des particules, le diamètre, la densité apparente, la vitesse de fluidisation de la biomasse torréfiée. Un dispositif expérimental a donc été mis en place et nous a permis de mesurer l'effet de la fluidisation sur la distribution granulométrique de biomasse torréfiée ou non, ainsi que l'effet du traitement thermique sur la qualité de la fluidisation par la mesure de la perte de charge en fonction de la vitesse de fluidisation dans différentes épaisseurs de lit (**Figure 23**). Quant au niveau de destruction ou dénaturation de la biomasse, il a pu être déterminé par l'analyse de la distribution en taille des particules.

Notre hypothèse : Durant la fluidisation, la biomasse torréfiée subit des frictions générant un phénomène d'attrition qui altère sa granulométrie avec pour conséquence une modification des propriétés hydrodynamiques.

Si cette hypothèse est vérifiée, cela signifierait que durant la fluidisation, les propriétés hydrodynamiques de la biomasse torréfiées ne sont pas constantes. Nous pouvons imaginer

également que dans les procédés intégrés, la torréfaction en lit fluidisé permettrait de limiter l'utilisation de broyeurs énergivores pour obtenir des particules fines prêtes à être injectées dans les systèmes pulvérisés (Chen, Cheng et al. 2011).

II.2 – Mesure de la distribution granulométrique durant la fluidisation

L'objectif de cette étude est de mesurer l'impact de la torréfaction sur la distribution en taille des particules d'un mélange de biomasse avant et après fluidisation.

II.2.1 – Méthodologie

Des résidus de bois d'eucalyptus ont été traités dans un réacteur « batch » à 210, 240 et 270°C durant 15 minutes. Nous avons déterminé la distribution particulaire avant torréfaction et après « torréfaction + fluidisation » des biomasses comme schématisé dans la **Figure 18**.

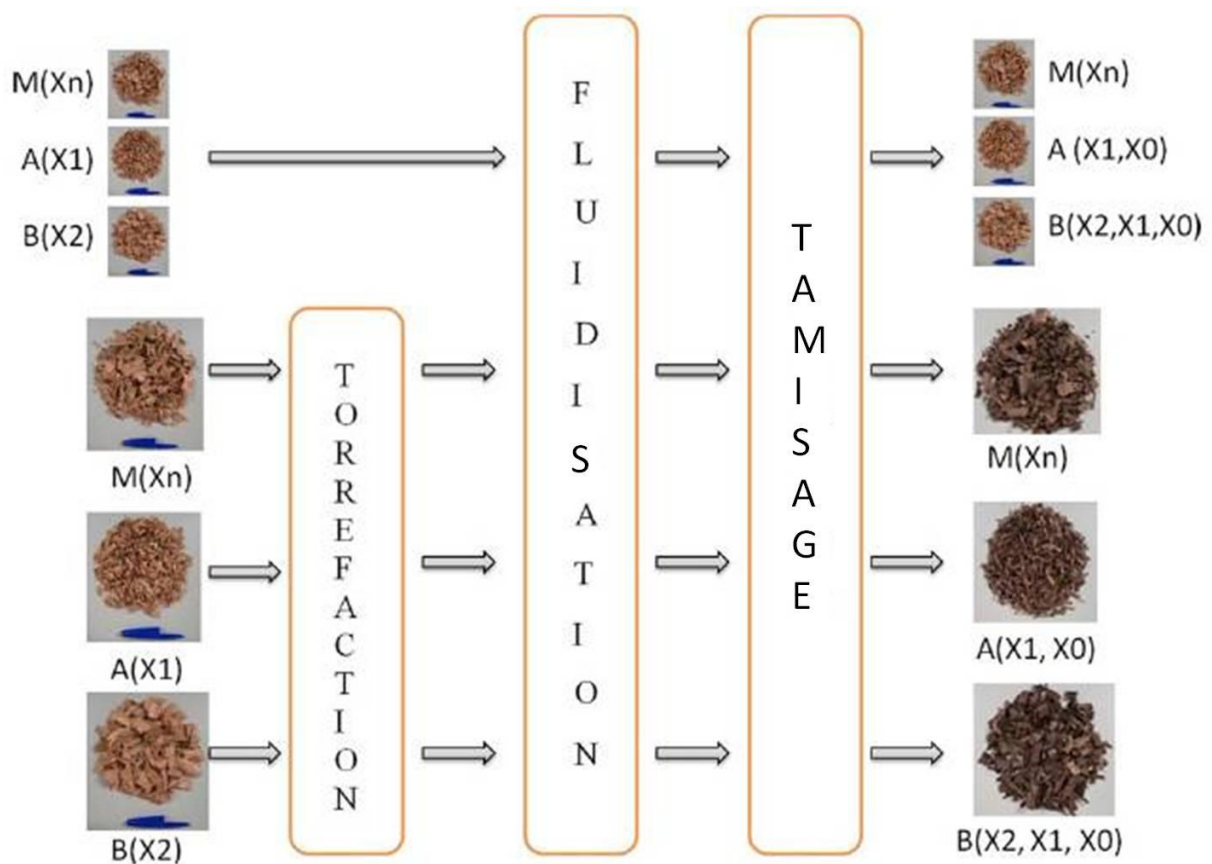


Figure 18 : Méthodologie mise en œuvre pour étudier l'influence de la torréfaction sur la distribution granulométrique après fluidisation à froid. Les lettres M, A et B correspondent à un groupe de particule classé selon leurs tailles notées Xn. Ex : A(X1) représente un groupe dont 100% des particules sont de taille X1.

Les biomasses ont été fluidisées durant 20 min en faisant varier la vitesse de fluidisation jusqu'à 3m.s^{-1} . Nous avons utilisé un lit de 10cm d'épaisseur, contenant environ 450g de biomasse. Chaque essai a été réalisé 3 fois.

Avant torréfaction et fluidisation, les biomasses ont été classées en fonction de leur appartenance à des classes de taille de particules notées X0, X1, X2 et X3 (**Figure 19**). Nous avons retenu 3 groupes de biomasses notés M, A et B correspondant respectivement au mélange initial, aux biomasses composées de 100% de particules appartenant à la classe X1 et aux biomasses composées de 100% de particules appartenant à la classe X2 (**Tableau 5**).

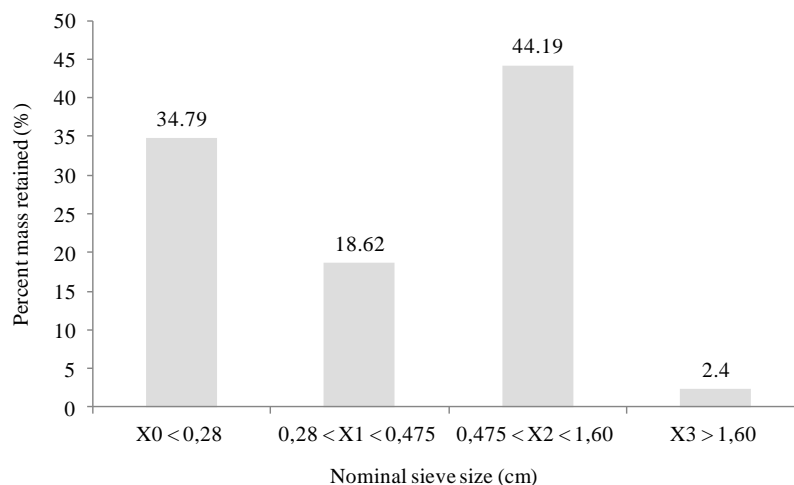


Figure 19 : Répartition granulométrique du mélange de biomasse notée M avant torréfaction.

II.2.2 – Principaux résultats

Nous ne discuterons ici que des résultats traitant de l'évolution de la distribution granulométrique. Les caractérisations physiques, chimiques et énergétiques des biomasses torréfiées ainsi que les rendements massiques sont détaillées dans (Rousset and Karina 2013). Lorsque le mélange M servant de témoin est fluidifié, seule la classe de particule supérieure à 1.6cm (X3) est significativement endommagée par la fluidisation (**Figure 20**), les plus petites particules conservent leurs propriétés mécaniques. Le phénomène d'attrition sur les grosses

particules réduit leur taille et génèrent des particules de plus faibles dimensions que l'on retrouve dans les classes inférieures.

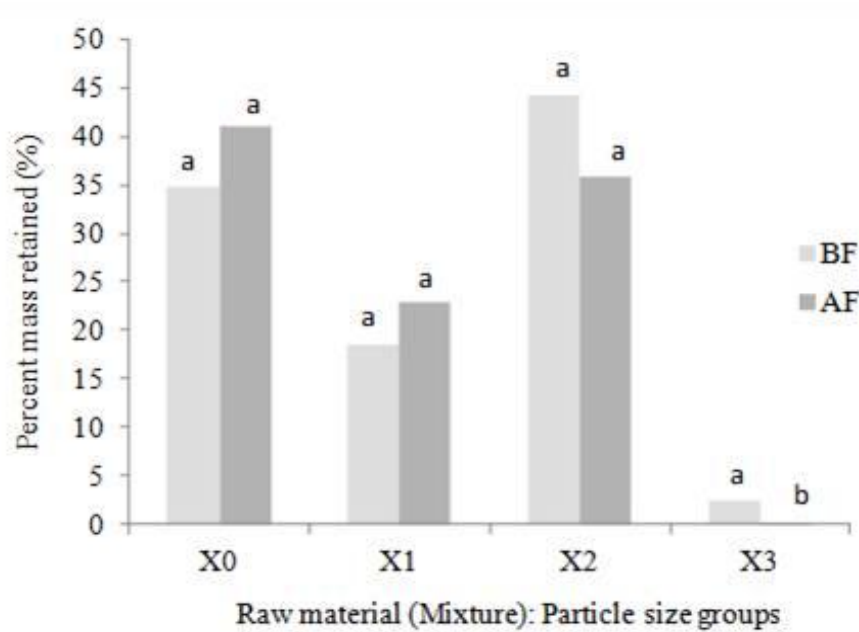


Figure 20 : Evolution de la distribution des particules du mélange noté M (Biomasse de référence), avant (AF) et après fluidisation (BF). Pour chaque classe de particule, les moyennes ayant la même lettre ne sont pas significativement différentes à 5% de probabilité ($\alpha=0.05$).

Nous avons ensuite torréfié les 3 groupes de biomasses à 210, 240 et 270°C avant de les fluidiser. Nous avons comparé la distribution granulométrique aux biomasses témoins, l'objectif étant d'évaluer l'impact de la température sur l'attrition causée par la fluidisation. La **Figure 22** représente pour chaque groupe les moyennes obtenues (test de Tukey), l'analyse de la variance étant résumée dans le **Tableau 5**.

Groupe	Taille	Contrôle	Torrefaction/Fluidisation			
		Répartition granulométrique (%)	Répartition granulométrique (%)	Ecart type	R ²	p-values
M	X ₀	34.8	51.0	10.4	0.85	0.043*
	X ₁	18.6	20.5	2.2	0.84	0.043*

	X ₂	44.2	28.5	8.3	0.80	0.07 (ns)
	X ₃	2.4	0.1	0.1	0.94	0.006*
A	X ₀	-	47.0	12.0	0.91	0.015*
	X ₁	100	53.0	12.0	0.91	0.015*
B	X ₀	-	28.9	10.2	0.97	0.002*
	X ₁	-	21.0	2.3	0.93	0.009*
	X ₂	100	50.1	10.1	0.97	0.002*

Tableau 5 : Analyse de la variance du facteur température T (210, 240, 270°C) pour les trois groupes M, A et B. = significatif; ns = non significatif à 5%.

La température affecte globalement toutes les tailles de particules, ce qui n'était pas le cas pour les biomasses non torréfiées. Les valeurs du coefficient de détermination R² et de P montrent que la température est extrêmement bien corrélée à la variable « taille des particules ». Une augmentation significative du % de petites particules est observée dans les trois groupes résultant d'une détérioration des grosses particules. Pour les groupes A et B, cette variation approche les 50% en masse. En détaillant les résultats de la **Figure 22**, on observe pour le groupe M une augmentation significative des petites particules (notée X₀) seulement entre le témoin et les hautes températures (270°C) alors que ce n'est pas le cas lorsqu'on compare les trois températures 210, 240 et 270°C. Nous avons pu modéliser à l'aide d'une simple régression linéaire le comportement de la distribution des particules X₀ et X₂ du mélange en fonction de la température (**Figure 21**). En utilisant ce modèle pour le groupe B (100% X₂), les courbes théoriques ont montré des tendances similaires avec l'expérimentation mais le modèle reste imprécis, surtout aux hautes températures. On peut en conclure qu'une même classe de particule en mélange (M) ou isolée (B) n'a pas le même comportement lors de la fluidisation. On notera que plusieurs travaux ont tenté de corréler la distribution particulaire à l'intensité du traitement. Phanphanich (Phanphanich and Mani 2011) a proposé un polynôme de second degré entre 50 et 300°C qui ne tenait pas compte de la fluidisation mais uniquement du traitement thermique.

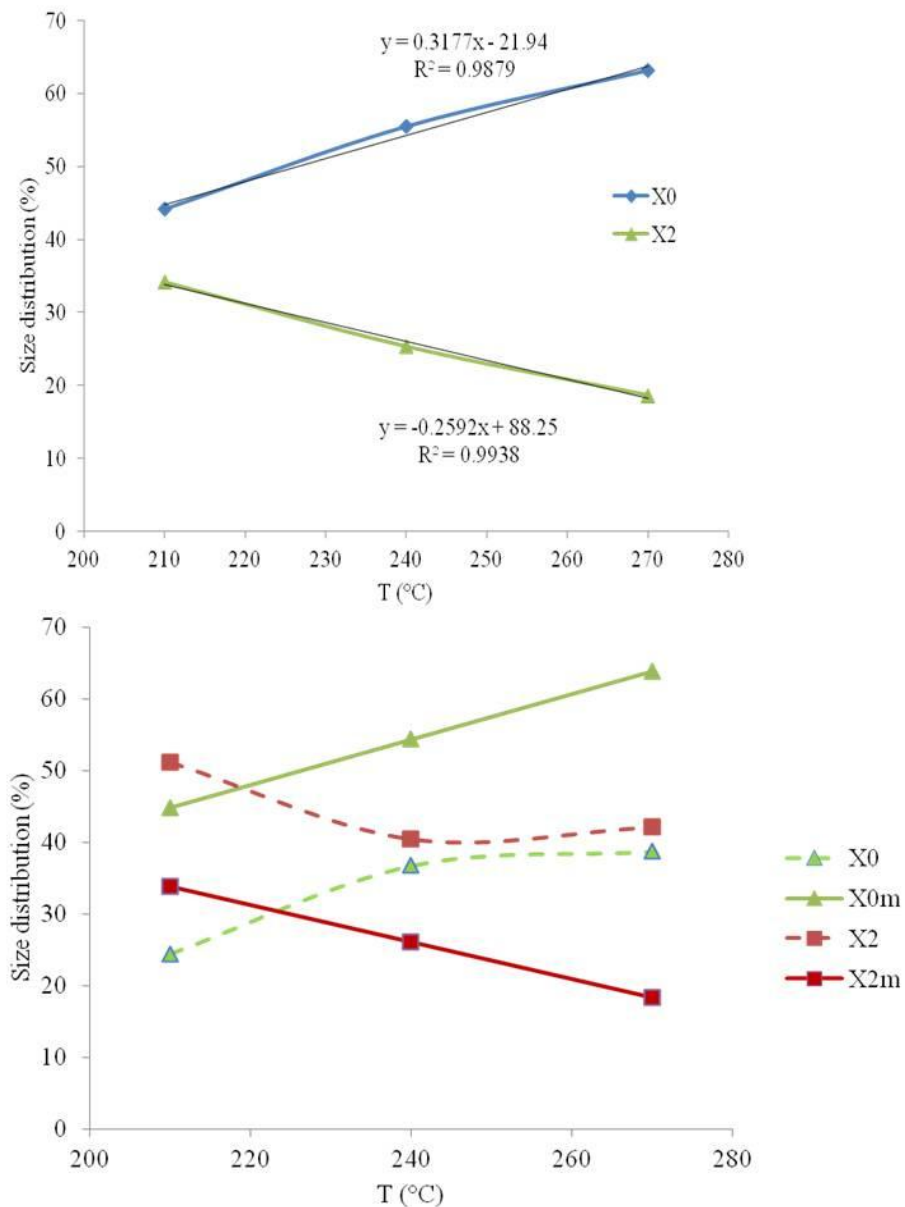


Figure 21 : Régression linéaire appliquée aux classes X0 et X2 du groupe M en fonction de la température. Application du même modèle au groupe B (100% X2)

Pour le groupe A qui contenait à l'origine uniquement des particules comprises entre 0.28 et 0.475cm (X1), une classe de particules apparaît durant la fluidisation, X0. Pour les deux classes X0 et X1, on observe des différences significatives à partir de 240°C avec le témoin fluidisé (biomasse non torréfiée). Au delà de 240°C, les différences ne sont plus significatives ce qui suppose qu'il n'est pas nécessaire de torréfier la biomasse aux hautes températures. Cela confirme les modifications chimiques et les altérations mécaniques observées à partir de 250°C (Rousset, Lapierre et al. 2009; Chen, Hsu et al. 2011).

Les changements observés dans la redistribution particulaire du groupe B (100% X2) sont semblables à ceux du groupe A. la nouvelle distribution révèle deux nouvelles classes de particules, X0($< 0.28\text{cm}$) et X1 ($0.28 < X1 < 0.475\text{cm}$). La comparaison des moyennes (test de Tukey) montre qu'il y a une différence significative pour la classe X2 entre le témoin et chacune des trois températures, ce qui n'est pas le cas entre les trois traitements. Cela laisse supposer que le traitement à 210°C aurait les mêmes effets que le traitement à 270°C pour cette classe de particule (X2). Pour les particules plus petites (X1), on constate une différence entre 210°C et Témoin/240/270°C. On notera qu'il n'y a pas de différence entre le témoin et les hautes températures (240 et 270°C), pour le moment nous n'avons pas d'explication. L'évolution du % des plus petites particules ($< 0.28\text{cm}$) est significative à partir de 240°C, en dessous cette température, il n'y a pas d'effet « torrefaction ».

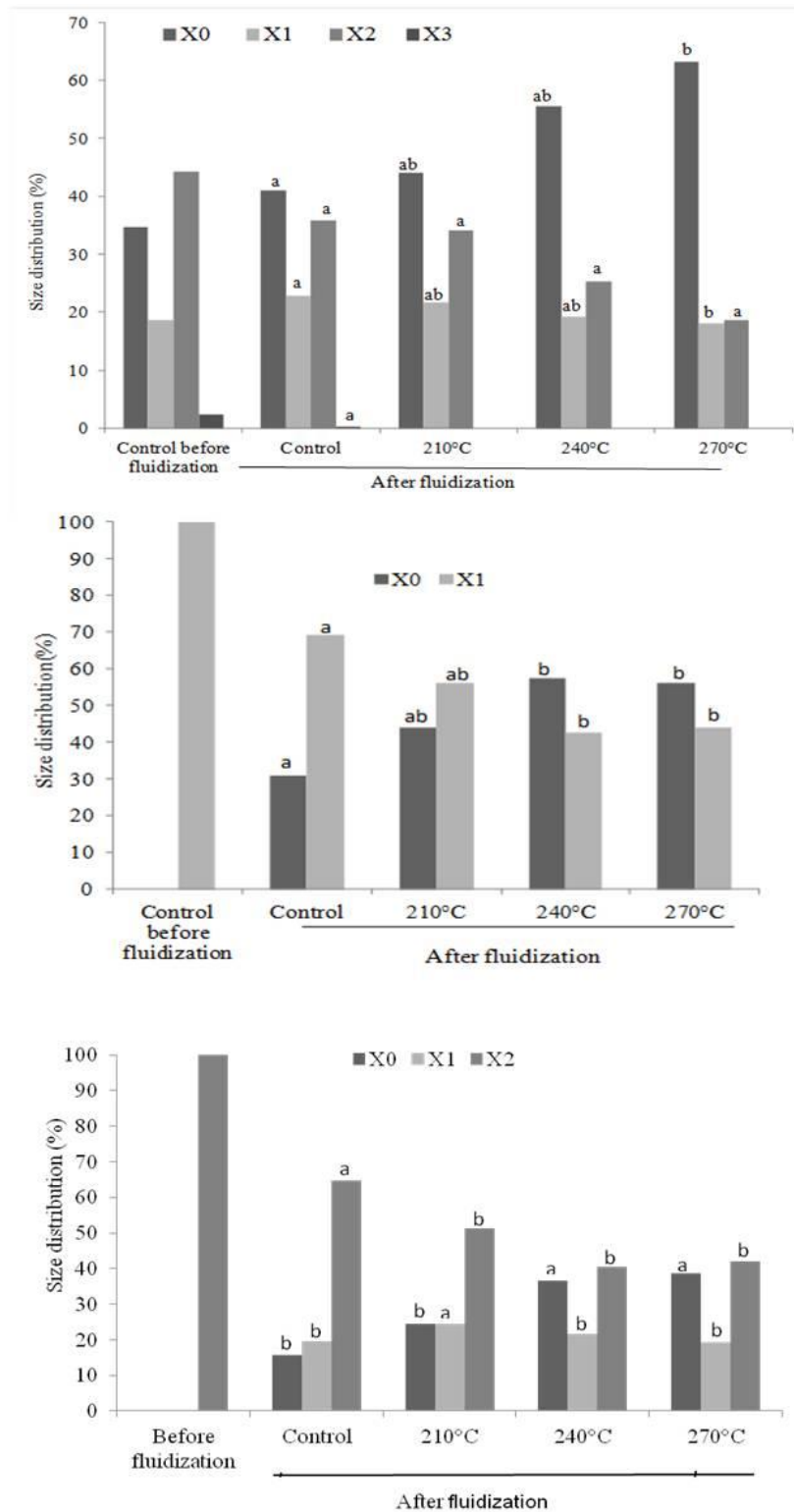


Figure 22 : Evolution de la distribution granulométrique (%) pour les groupes M, A et B en fonction de la température de torréfaction. Le contrôle correspond à la biomasse non torréfiée. Pour chaque classe de particule, les moyennes ayant la même lettre ne sont pas significativement différentes à 5% de probabilité ($\alpha=0.05$).

II.2.3 – A retenir de cette pré-étude

1. Nous avons travaillé d'une part avec un mélange de biomasse noté M, composé de 4 classes (X0, X1, X2 et X3) de particules et deux groupes A et B mono-dispersés (X1 pour A et X2 pour B).
2. Pour un mélange de biomasse non torréfiée (M), la fluidisation impacte seulement les plus grosses particules
3. La torréfaction a un effet significatif sur la redistribution particulaire durant la fluidisation. Une augmentation du % des plus petites particules a été observée pour les trois groupes M, A et B.
4. Il est possible de prédire l'évolution de certaines classes de particules dans un mélange en fonction de la température de torréfaction.

L'ensemble de ces résultats valident le concept d'augmentation de la friabilité des particules torréfiées. Nous avons dans l'étude suivante essayé de comprendre et de corréler le comportement hydrodynamique de cette même biomasse torréfiée ou non à la distribution granulométrique. La fluidisation, comme procédé industriel continu de torréfaction, est moins répandue que les autres technologies (cf chapitre B) et les études peu nombreuses (Li, Xinhua_Liu et al. 2011). Mais nous pensons que les conclusions de cette étude pourraient être utilisées pour la conception et l'amélioration des procédés basés sur ce principe.

II.3 – Etude du comportement de la biomasse torréfiée durant la fluidisation

Objectif : Développer une méthode pour étudier la fluidification à froid de résidus de biomasse torréfiée.

Hypothèses :

Si la perte de charge est fonction de la taille des particules, celle-ci doit suivre l'évolution de la distribution particulaire au cours de la fluidisation, avec une tendance plus marquée pour la biomasse torréfiée.

II.3.1 – Méthodologie

Le développement d'un outil expérimental a été guidé par l'hypothèse ci-dessus. Des plaquettes d'eucalyptus composant un mélange de différentes tailles de particules ont été traitées à 200°C puis introduites dans une chambre cylindrique pour y être fluidisées. Le débit d'air et la perte de charge ont été déterminés par de multiples mesures de pression en différents points du dispositif dans le but de déterminer la vitesse d'écoulement optimale entre le gaz et les particules de biomasses fluidisées (**Figure 23**). Nous avons sélectionné 3 hauteurs de lit de biomasse ; 70, 100 et 150 mm. Une analyse statistique a permis d'étudier l'influence de la vitesse de fluidisation, de la taille des particules et de la hauteur du lit sur la fluidisation.

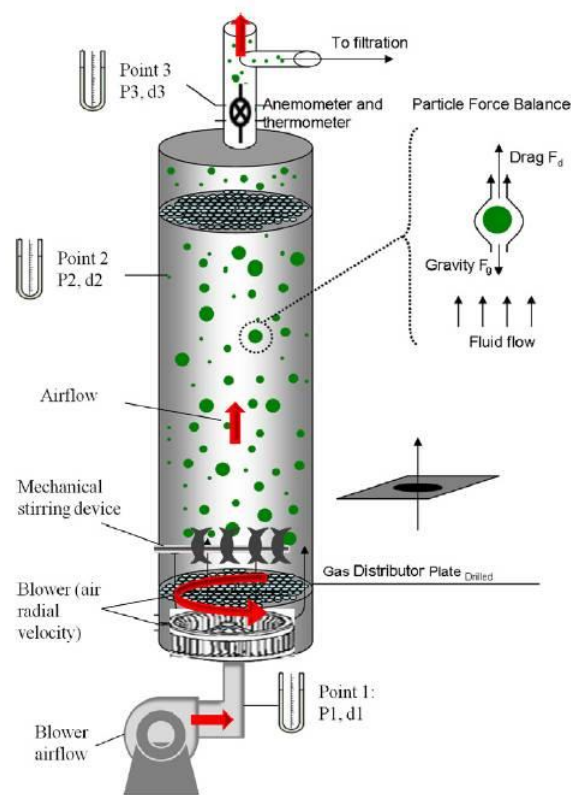


Figure 23 : Schéma du réacteur de fluidisation à froid et les différents points de mesure de la pression. Hauteur 750mm et diamètre 150mm.

Un lit fluidifié possède des propriétés similaires à celle d'un fluide. La perte de charge (D_p) est fonction de la vitesse de fluidisation (V), de la hauteur du lit (L) et de la proportion de vide (ϵ) dans le réacteur. Il existe donc une vitesse minimum (V_{mf}) pour laquelle les particules sphériques sont en mouvement et une vitesse théorique idéale (V_t), pour laquelle les transferts thermiques entre le gaz et les particules sont optimaux. Au delà de ces vitesses, on assiste à un

phénomène de dilution des particules qui rend inefficace la fluidisation. Ainsi, la gamme des vitesses idéales pour un lit fluidisé est comprise entre V_{mf} et V_t . Pour mesurer l'évolution de la perte de charge dans le réacteur, nous avons utilisé une quantité connue de biomasse (mélange de granulométries différentes). Le flux d'air a été progressivement augmenté et les valeurs de pression (tube en U, fig. 22) ont été relevées.

Notre mélange de particules de biomasse comprend plusieurs tailles de particules classées en trois groupes les plus représentatifs (**Figure 24**): $X_1 < 0.3$ cm (21.25%), $0.3 \text{ cm} < X_2 < 0.5$ cm (48.63%) et $0.5 \text{ cm} < X_3 < 1.3$ cm (27.12%). Les particules supérieures à 1.3cm représentent moins de 3% du mélange.



Figure 24 : Répartition granulométrique du mélange : (A) avant torréfaction – (B) après torréfaction à 200°C /15min

II.3.2 – Principaux résultats

Suivant le principe de Bernoulli, il existe un lien entre l'écoulement et la pression de l'air. Pour simplifier, l'énergie totale en un point donné du fluide est égale à l'énergie du fluide en mouvement (énergie dynamique) + l'énergie due à la pression + l'énergie due à la hauteur du fluide (énergie potentielle). L'objectif est de mesurer la perte de charge (dp) due à la biomasse en fonction de la vitesse de fluidisation (V). Les calculs de dp ainsi que de la densité de l'air

sont explicitement décrits dans (Rousset, Petithuguenin et al. 2012). Nous avons, pour tous les essais, tracé dP en fonction de V après avoir réalisé une calibration qui consiste à connaître la perte de charge de l'équipement sans biomasse en mouvement (**Figure 25**).

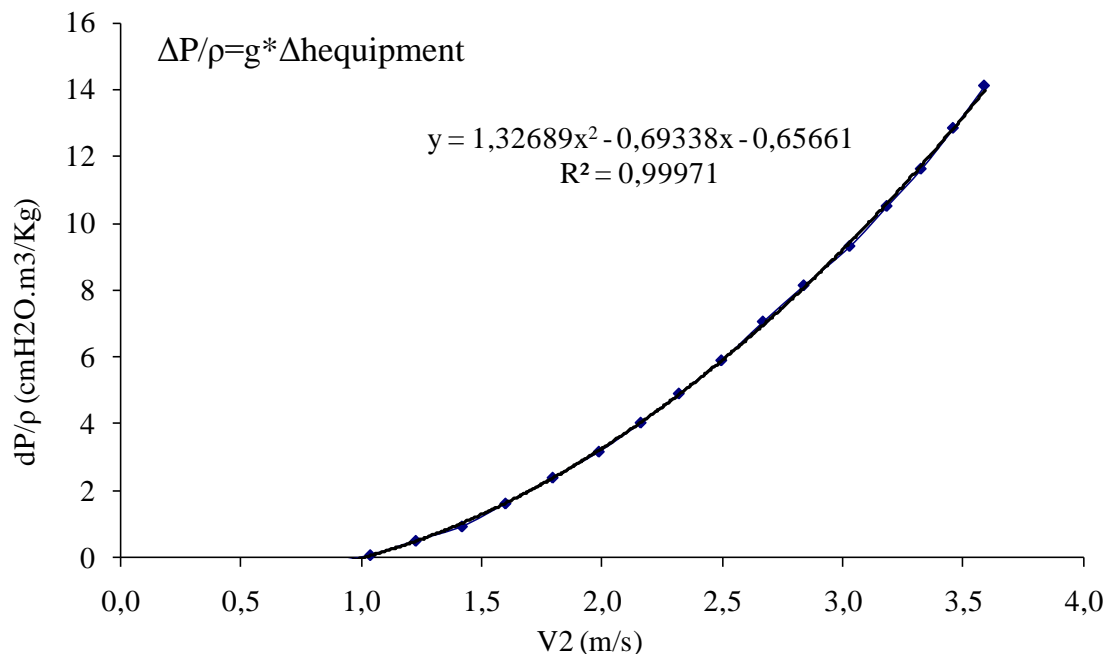


Figure 25 : Courbe de calibration de l'équipement sans biomasse

Trois hauteurs de lit ont été testées. Les résultats en centimètre d'eau (cm H₂O) ont été converties en Pascal La **Figure 26** qui trace $dp=f(V)$ montre les différents événements que l'on rencontre lors de l'augmentation de la vitesse de fluidisation. On observe plusieurs paliers de pression ce qui nous amène à émettre l'hypothèse suivante :

Hypothèse : Ces paliers correspondraient aux différentes tailles de particules dans le mélange mis en mouvement lors de la fluidisation. Dans notre étude, nous avons 3 tailles, ce qui correspondrait à 3 paliers ?

On remarque également que la pression n'est pas une fonction linéaire de la vitesse. Lorsqu'on atteint la pleine fluidisation, c'est-à-dire que la vitesse de fluidisation instantanée est supérieure à V_t , nous assistons à un soulèvement des particules qui forment alors une épaisse couche en surface de la partie supérieure du cylindre conduisant à une rapide augmentation de la pression. La **Figure 27** montre les courbes obtenues avec les différentes

hauteurs de lit. Les 3 courbes présentent les mêmes tendances que celles observées dans la **Figure 26**. Cette suite d'événements est plus marquée pour le lit de 15cm avec des pertes de charge 10 fois supérieures pour une même vitesse de fluidisation à celles observées avec les lits de 7 et 10cm.

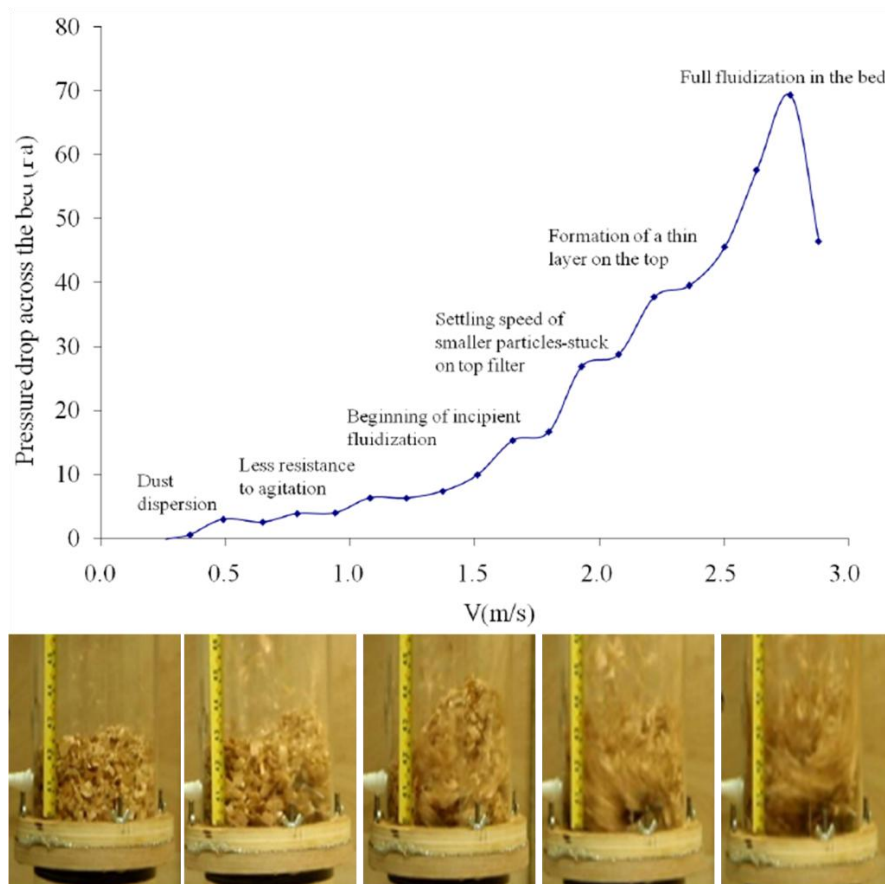


Figure 26 : Perte de charge (Pa) en fonction de la vitesse V de fluidisation ($m.s^{-1}$). Les images montrent les différents événements rencontrés lors de la fluidisation de la biomasse en fonction de V.

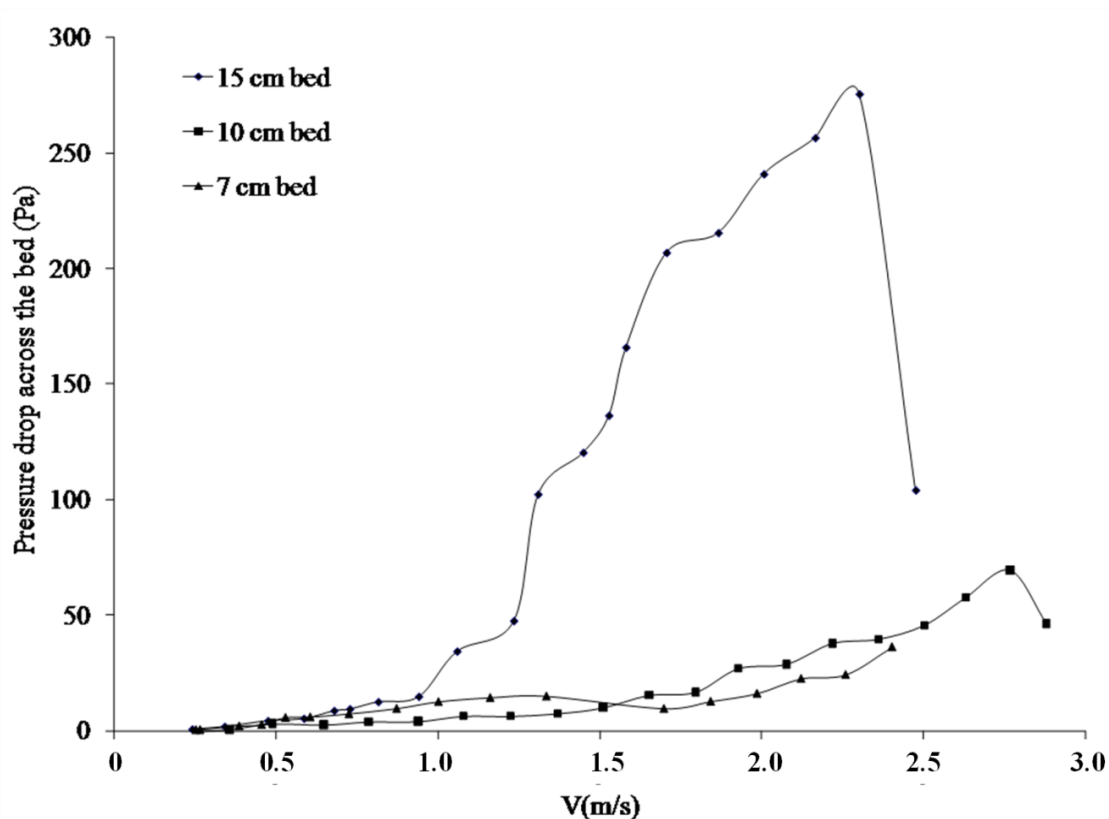


Figure 27 : Courbes $dp=f(V)$ pour différentes hauteurs de lit de biomasse : 5, 10, et 15 cm.

L'analyse de la variance du facteur « hauteur de lit » sur les valeurs de dp est donnée dans le **Tableau 6**. On obtient 2 groupes a (7 et 10cm) et b (15cm) pour lesquels les différences sont significatives, ce qui n'est pas le cas entre les lits 7 et 10cm. Pour la suite de cette étude, nous retiendrons donc deux hauteurs de lit : 10 et 15cm.

Hauteur du lit (cm)	Pressure drop (Pa)			
	Minimum	Maximum	Moyenne	Ecart-type
7	0,460	36,075	11,546 b	9,448
10	-1,028	69,308	20,289 b	21,244
15	-0,257	275,460	93,448 a	97,825

Tableau 6 : Analyse de la variance de la perte de charge (dp) en fonction de la hauteur de lit. Pour chaque lit, les moyennes présentant la même lettre ne sont pas significativement différentes à 5% de probabilité.

Afin de vérifier notre hypothèse selon laquelle chaque palier de pression correspond à une granulométrie spécifique, nous avons divisé le mélange de biomasse par tailles de particules comme indiqué dans la **Figure 24**. Chaque test de fluidisation a été mené sur les biomasses torréfiées ou non, afin d'évaluer en plus de la taille, l'influence de la torréfaction (200°C) sur l'évolution de la perte de charge. Les courbes sont représentées dans la **Figure 28**. Une analyse multi-variables a été réalisée afin d'évaluer l'impact de chaque facteur [taille des particules (S), torréfaction (T) et hauteur de lit (B)] ainsi que leur interaction de second et troisième ordre sur l'évolution de la pression en fonction de la vitesse de fluidisation (**Tableau 7**).

On observe que la perte de pression diminue avec l'augmentation de la taille des particules. Pour chaque lit, on distingue 2 groupes de particules ; le premier correspondant aux petites particules $X1 < 0,3\text{mm}$ et le deuxième aux deux autres dimensions $X2$ et $X3$. Pour une même vitesse de fluidisation, dP a tendance à être globalement plus élevée pour les biomasses torréfiées. A ce stade de l'étude, il est difficile d'expliquer ce comportement des biomasses torréfiées par rapport aux biomasses non chauffées. Des études complémentaires devront être menées pour étudier la forme des particules, l'évolution de leur propriétés mécaniques durant la fluidisation, les phénomènes d'attrition, l'influence des paramètres de pyrolyse,... autant de questions qui justifient la poursuite des recherches dans ce domaine.

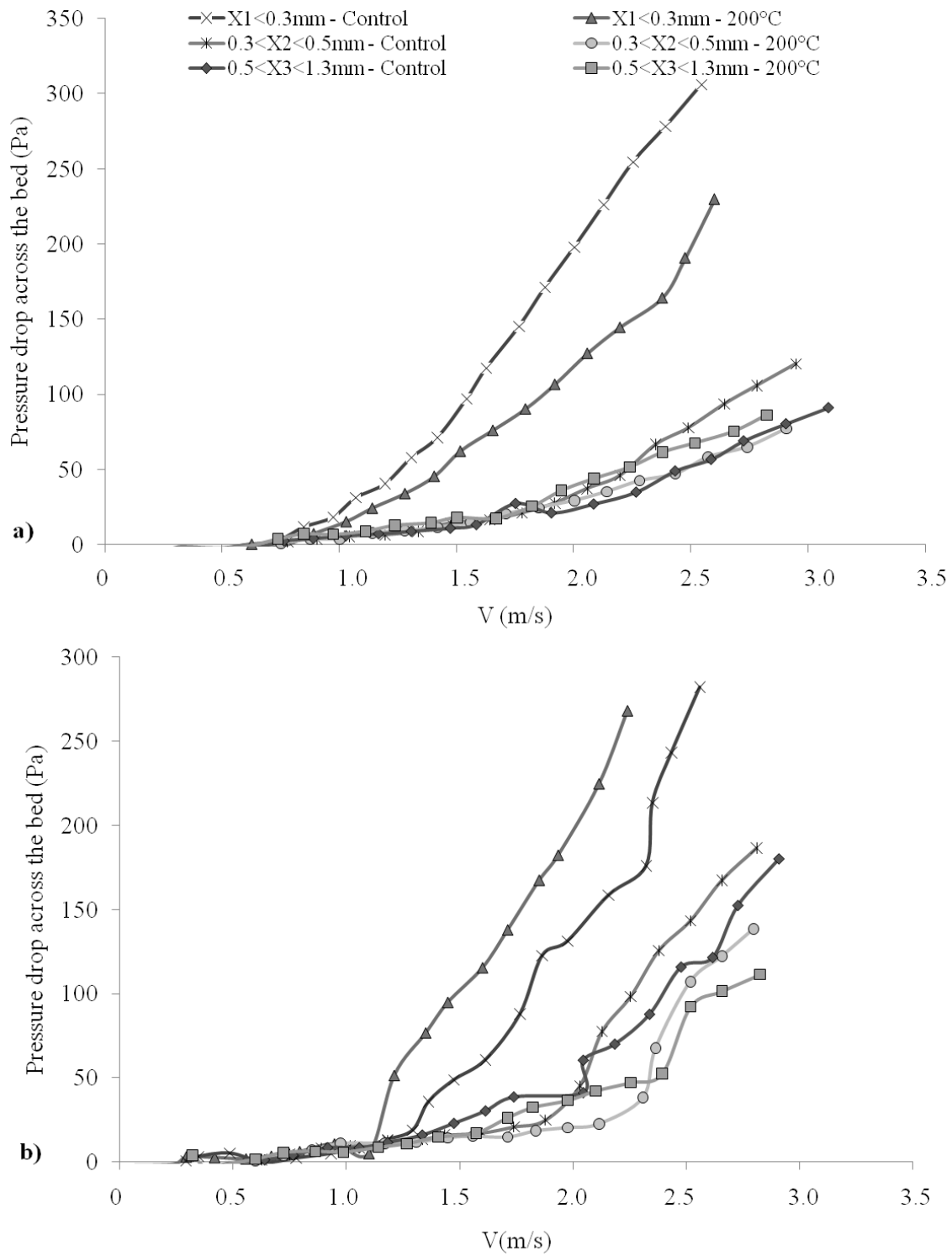


Figure 28 : $D_p = f(V)$ pour les biomasses torréfiées et non torréfiée selon la taille de particules. a) hauteur de lit = 10cm et b) hauteur de lit = 15cm.

	Bed	Treatment	Size	(B×T)	(B×S)	(T×S)	(B×T×S)
	(B)	(T)	(S)				
Pressure drop (Pa)	ns	ns	*	ns	ns	ns	ns
	<i>0.222</i>	<i>0.760</i>	<i><0.0001</i>	<i>0.298</i>	<i>0.815</i>	<i>0.377</i>	<i>0.936</i>
Air velocity (ms⁻¹)	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns
	<i>0.859</i>	<i>0.938</i>	<i>0.218</i>	<i>0.560</i>	<i>0.962</i>	<i>0.842</i>	<i>0.764</i>

Tableau 7 : Analyse multi variables de la hauteur du lit (B), du traitement thermique (T) et de la taille de particule (S) sur la perte de charge (pa) et la vitesse de fluidisation (ns⁻¹). *significatif ; ns = non significatif. La valeur de p est donnée en italique.

II.3.3 – A retenir de cette pré-étude

1. Nous avons travaillé d'une part avec un mélange de biomasse noté M et composé de 4 classes (X0, X1, X2 et X3) de particules et trois groupes composés chacun d'une seule classe de particules ; X1, X2 et X 3.
2. Nous avons étudié l'influence de la taille des particules, du traitement thermique et de la hauteur du lit sur la fluidisation de la biomasse.
3. Le calcul de la perte de charge a été réalisé en plusieurs points du dispositif.
4. A vitesse de fluidisation égale, les biomasses non torréfiées présentent une pression supérieure aux biomasses torréfiées.
5. La pression est significativement affectée par la taille des particules et non par la hauteur du lit.
6. Le traitement thermique n'a pas impacté significativement les variations de pression.
7. La pression augmente avec la diminution de la taille des particules.

L'analyse des résultats des deux études montrent qu'il est encore nécessaire de travailler dans ce domaine pour déterminer le rôle exact de la torréfaction sur la dispersion particulaire et les

propriétés hydrodynamiques de la biomasse lors de sa fluidisation. Les études futures devront analyser l'influence du couple temps/température sur les propriétés de fluidisation de la biomasse ainsi que le rôle de sa composition chimique.

III – MECANISMES DE FORMATION DES CO-PRODUITS DE LA TORREFACTION

Cette recherche originale s'intéresse aux co-produits de la transformation. Son objectif est d'étudier la faisabilité et l'intérêt d'une valorisation chimique des condensables issus de la torréfaction des biomasses lignocellulosiques. Autrement dit, il s'agit de répondre à une double question :

- Comment parvenir technologiquement à obtenir dans les meilleures conditions possibles des molécules hautement valorisables à partir des condensables de torréfaction ?
- Cette co-valorisation intégrée énergie / matière permet-elle d'améliorer les performances technico-économiques et environnementales du procédé ?

III.1- Introduction

La chimie du végétal, intégrée au concept général de « chimie verte » est une filière qui vise à l'élaboration de produits biosourcés, non alimentaires, partiellement ou totalement issus de la biomasse. A l'heure actuelle, la chimie basée sur les ressources lignocellulosiques apparaît comme une voie très prometteuse à relativement brève échéance, mais qui n'a pas encore de réalité industrielle. Pour s'imposer, ces nouvelles filières doivent améliorer leur compétitivité en augmentant leur rentabilité économique, c'est-à-dire en optimisant les procédés et rendements associés, et également en mettant en avant leurs valeurs ajoutées d'un point de vue social et environnemental.

Jusqu'à récemment, les valorisations énergétique et chimique de la biomasse ont souvent été opposées, chacun voulant en quelque sorte conserver la ressource pour son usage. Pourtant, dans l'objectif de valoriser de manière optimale l'ensemble de la plante en fonction des besoins et d'améliorer les performances économiques et environnementales des filières, ces deux modes de valorisation apparaissent aujourd'hui comme complémentaires et peuvent être envisagés conjointement. Cette co-valorisation énergie/matière, qui semble représenter une, si ce n'est la voie d'avenir pour la valorisation de la biomasse, notamment lignocellulosique,

peut être vue à deux niveaux : d'une part par le biais d'un regroupement de différents procédés utilisant chacun une partie de la ressource, d'autre part à travers la valorisation de plusieurs produits différents issus d'un même procédé. Cette seconde option ouvre de nombreuses perspectives

Comme évoqué précédemment, la torréfaction a fait l'objet de nombreuses études depuis plus de cinquante ans, avec toujours le même centre d'intérêt : le produit solide, son rendement et sa qualité en fonction des spécifications de l'application finale. Peu d'auteurs ont évoqué les produits volatils, gaz et condensables, émis lors de la torréfaction, ce sujet demeurant marginal pour eux, aucun ne cherchant par exemple à modéliser spécifiquement la formation de ces espèces volatiles. Parmi ces travaux, certains sont réalisés à l'aide d'une thermobalance et visent principalement à mettre en évidence la formation de quelques produits majoritaires en fonction de la température (Wannapeera, Fungtammasan et al. 2011). Les autres sont effectués dans des réacteurs batch, dans lesquels les auteurs s'efforcent de boucler un bilan matière global. Les travaux les plus récents et complets sont ceux de Prins(Prins, Ptasinski et al. 2006) et Bergman (Bergman and Kiel 2005) qui ont mesuré de manière systématique dans un dispositif bien contrôlé les émissions de gaz condensables et ont fourni des résultats sur leur composition en espèces majoritaires, à savoir les acides carboxyliques (principalement acide acétique), le méthanol, les aldéhydes, les composés phénoliques, le furfural et les cétones. Notons que dans ces différentes études, le matériau de référence est toujours le bois. L'influence du type de biomasse est parfois explorée mais reste très limitée.

Dans le contexte actuel, nous pensons que les principaux verrous scientifiques et techniques à lever seront les suivants :

Bilans matières des condensables issus de la torréfaction : une amélioration du bouclage des bilans matières est indispensable pour connaître avec le plus de précision possible les différentes espèces potentiellement valorisables.

Prévision des rendements en condensables en fonction des paramètres de torréfaction :

L'influence des conditions opératoires de torréfaction et le type de biomasse sur la nature et la quantité des condensables obtenus est mal connue. Une meilleure connaissance des mécanismes associés à la transformation est nécessaire pour maîtriser et ainsi optimiser la transformation.

Traitement des condensables issus de la torréfaction : Un point critique du procédé est le traitement des condensables produits en vue de l'extraction des molécules d'intérêt. La définition et la mise en place d'une chaîne d'extraction / purification est essentielle et doit être au cœur du travail de développement à mettre en œuvre.

III.2- Méthodologie

Depuis 2010, les travaux menés par le CIRAD ont apporté des éléments nouveaux sur le sujet (Commandré and Rousset 2010; Nocquet 2011). Plusieurs grandes familles de biomasses : bois doux, bois dur, co-produits agricoles, cultures pérennes et taillis courte rotation (TCR) ont pu être distinguées en fonction des rendements globaux en condensables et les compositions spécifiques (cf Partie B). Les bilans matières, associés à une analyse des condensables obtenus, ont été réalisés sur un dispositif analytique de torréfaction. La **Figure 29** représente ce dispositif modifié que nous avons utilisé pour analyser la production de condensables à partir des 6 biomasses présentées dans le **Tableau 8**.

Biomasse	Age	Origine
Miscanthus (<i>Pennisetum purpureum</i> Schum var Mineiro)	1 an	Ferme Água Limpa, Université de Brasília.
Bambou (<i>Bambusa vulgaris vulgaris</i>)	1 an	Plantations Penha Papéis, Bahia, Brésil.
Bagasse de canne à sucre (<i>Saccharum officinarum</i>)	-	Entreprise sucrière Jalles Machado, Goiás, Brésil.
Hybride d' <i>Eucalyptus urophylla</i> e <i>Eucalyptus camaldulensis</i> .	7,5 ans	Plantations de l'entreprise Vallourec e Mannesman, MG, Brésil
Balle de riz (<i>Oryza sativa</i>)	-	Agro-industrie du District Fédéral, Bresil.
Coque de Jatropha (<i>Jatropha curcas</i>)	-	Collections de l' Empresa Brasileira de Pesquisas Agropecuárias, Brésil.

Tableau 8 : Espèces à croissance rapide sélectionnées pour la production de condensables.

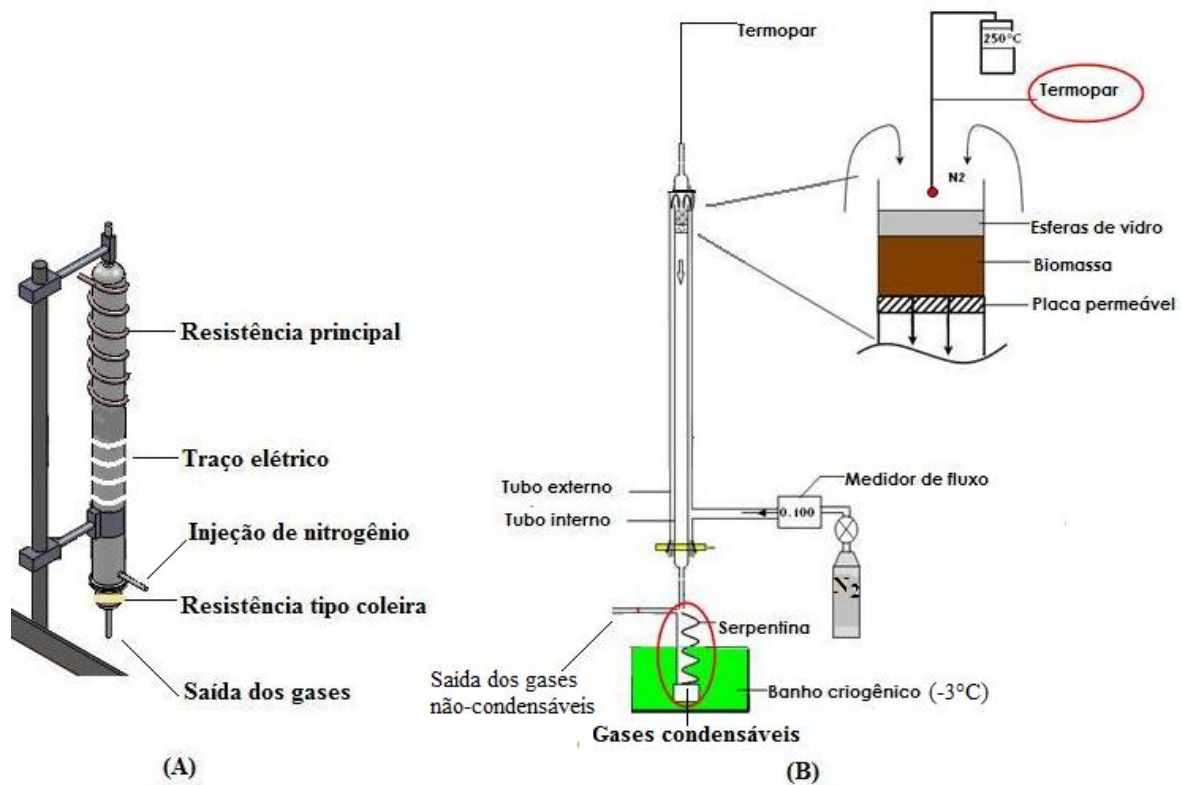


Figure 29 : Montage expérimental pour l'étude des condensables : (A) système de chauffage, (B) description de l'intérieur du réacteur avec les flux de gaz et le bac de condensation.

Les espèces ont été sélectionnées en fonction de leur cycle productif (croissance rapide) et des résidus générés durant la chaîne de production **Figure 30**.



Figure 30 : Espèces à croissance rapide sélectionnées pour la production de condensables

L'objectif de cette étude préliminaire est de déterminer uniquement le rôle de la composition chimique de la biomasse sur les rendements en condensables. Nous n'avons donc pas pris en considération les variables température (T) et temps de séjour (t) qui nous le savons jouent un rôle important dans la distribution des produits et co-produits de la torrefaction.

Les biomasses ont été broyées entre 0.5 et 1mm et ont subi le même traitement thermique : 300°C, 15min à 20°C/min. Cette température et la durée du traitement ont été retenues suite aux résultats obtenues précédemment sur des études portant sur l'effet couplé température/temps (Rousset, Davrieux et al. 2010; Wannapeera, Fungtammasan et al. 2011). Chaque essai réalisé 2 fois, comprenant 3,5g de biomasse mélangée à des billes de verre pour améliorer les transferts thermiques. Au préalable, les biomasses ont été caractérisées chimiquement afin de montrer l'existence ou non d'une corrélation entre la quantité de condensables produits et la composition chimique des biomasses non torréfiées. La **Figure 31** résume la méthodologie mise en œuvre lors de cette étude. Nous avons également réalisé des essais sur thermobalance (ATG-DSC), seule la masse de l'échantillon était différente (30mg en moyenne).

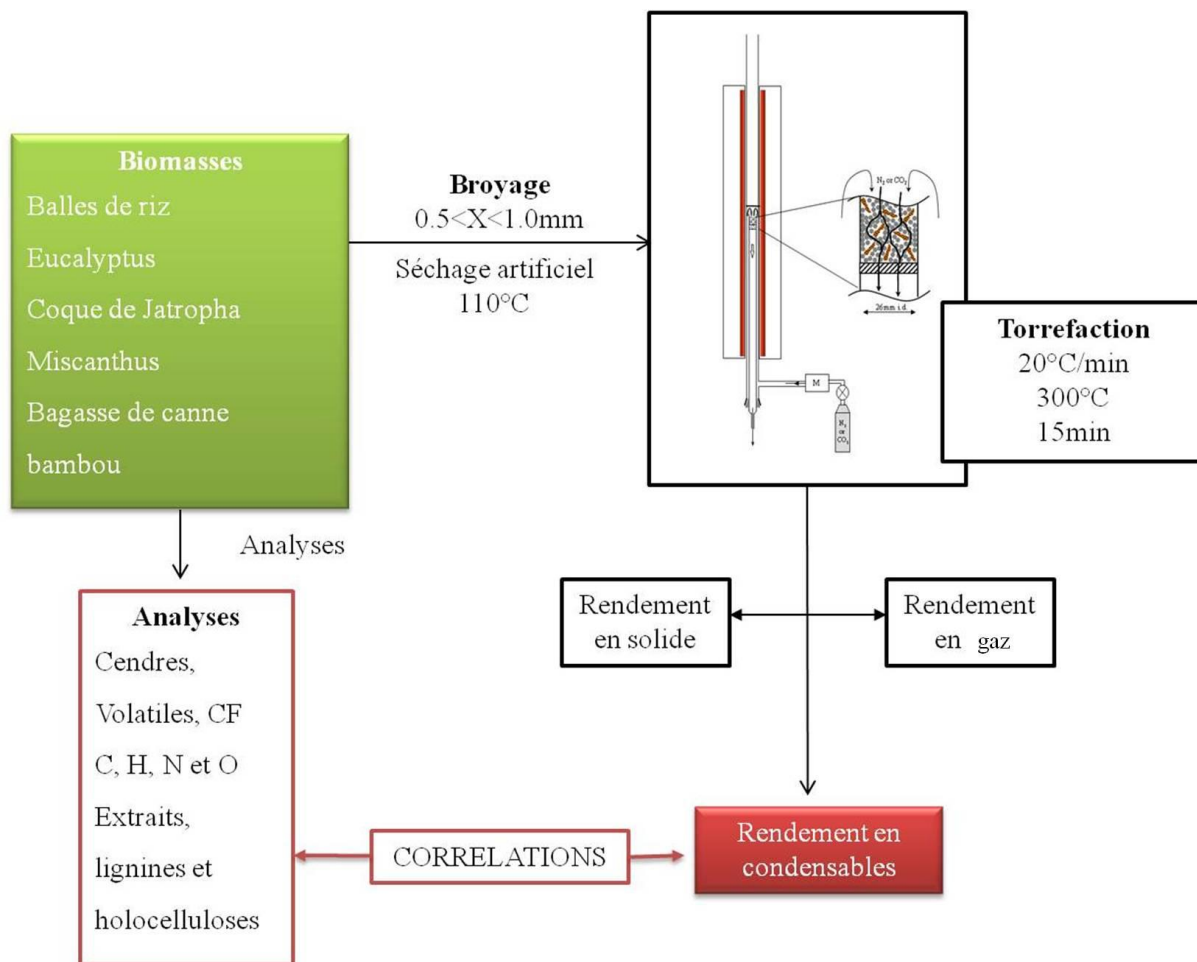


Figure 31 : Méthodologie mise en œuvre pour étudier les rendements en condensables de biomasses torréfiées

Le bilan massique a été réalisé en mesurant la quantité de solide et de condensables produits, la quantité de gaz incondensables est déterminée par différence. Le bilan boucle donc à 100% ce qui n'est pas le cas dans la réalité du aux différentes accumulations de condensables non récupérés malgré un lavage méthodique du réacteur et des périphériques.

III.3- Principaux résultats

III.3.1 – Bilan matière

La **Tableau 9** présente les bilans matière « globaux » du procédé de torréfaction pour les différentes biomasses testées par ordre décroissant de leurs teneurs en condensables. Les teneurs en condensables varient de 20 à 33% respectivement pour la balle de riz et le bambou,

soit une variation de plus de 50% en fonction du type de biomasse. L'analyse statistique montre que nous obtenons 4 groupes distincts pour les condensables : i) bambou, ii) bagasse de canne + miscanthus + coque de jatropha, iii) eucalyptus et iv) balle de riz. Cette distinction avait déjà été observée dans (Commandré 2012). On notera que les rendements en solide peuvent être très proches alors que les rendements en condensables correspondant sont significativement différents, c'est le cas pour le bambou et le jatropha.

Biomasse	Condensables (%)¹	Solide (%)	Incondensables (%)²
Bambou	32,66 a	46,27 d	21,07 bc
Bagasse de canne	28,04 b	50,59 bc	21,37 b
Miscanthus	27,67 b	54,19 b	18,14 cd
Coque de jatropha	26,23 b	47,46 cd	26,31 a
Eucalyptus	23,64 c	62,42 a	13,94 e
Balle de riz	20,23 d	63,15 a	16,63 de

Tableau 9 : Bilan matière global à 300°C, 15min. Les moyennes présentant la même lettre ne sont pas significativement différentes à 5% de probabilité. ¹ avec eau; ² Obtenu par différence.

Pour détailler ces bilans, la teneur en eau des gaz condensables a été mesurée à l'aide du titrateur Karl Fischer et la proportion en condensables « sec » est obtenue par différence. Les teneurs en eau varient de 40 à 70% de la fraction condensable respectivement pour l'eucalyptus et le jatropha. On notera que les plus fortes valeurs en eau ne sont pas associées aux plus fortes teneurs en condensables. Analysant les résultats de la **Figure 32**, les biomasses les plus prometteuses pour la production de condensables sont la bagasse de canne et le bambou qui présente les plus fortes teneurs en produits organiques.

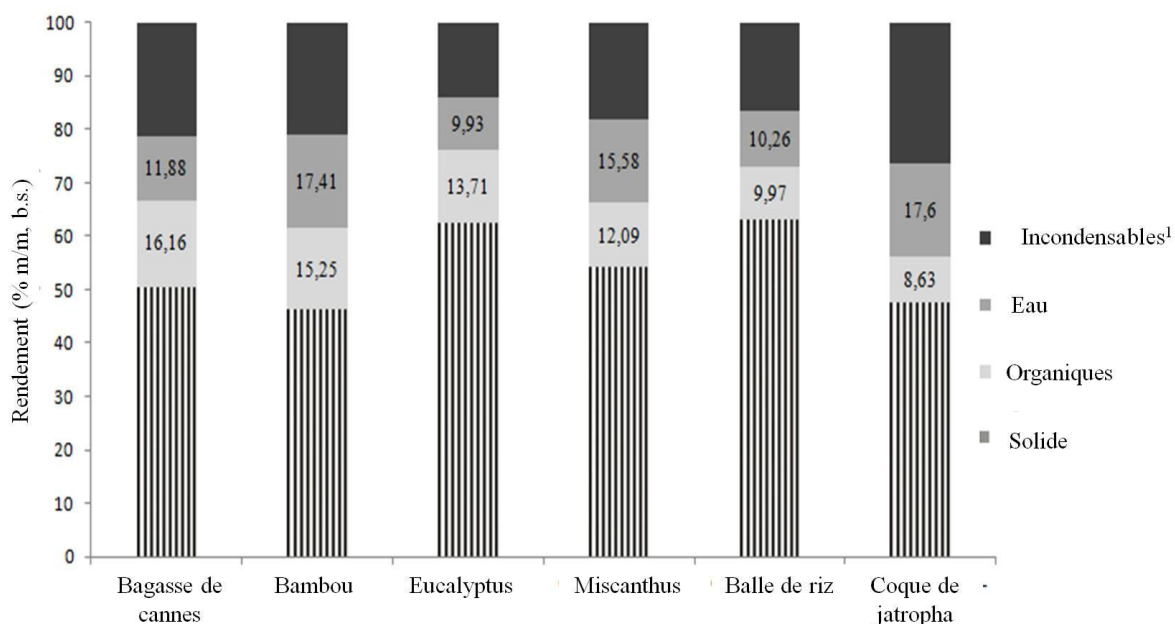


Figure 32 : Distribution des produits de la torréfaction pour chaque biomasse torréfiée.
 ¹Obtenu par différence. %Condensables = %liquides organiques + %eau

Question: Cette distribution des produits de la torréfaction et plus spécifiquement le % en condensables sont-ils corrélés aux propriétés chimiques des biomasses étudiées ?

III.3.2 – Analyses élémentaires des biomasses natives

Le **Tableau 10** présente les résultats des analyses ultimes. Ces valeurs sont exprimées en pourcentage massique sur base sèche (sans cendres). Les valeurs obtenues sont semblables à celles relevées dans la littérature. On notera un rapport O/C variant de 0,8 à pratiquement 1 respectivement pour le jatropha et la balle de riz.

Biomasse	C (%)	H (%)	N (%)	O (%) ¹	O/C
Coque de jatropha	50,78 a	6,46 a	1,51 a	41,25 d	0,81 e
Eucalyptus	50,74 a	5,86 c	0,17 e	43,24 c	0,85 d
Bambou	49,56 b	6,06 b	0,36 d	44,02 b	0,89 c
Miscanthus	49,17 b	6,11 b	1,09 b	43,63 c	0,89 c
Bagasse de canne	48,11 c	5,87 c	0,48 d	45,54 a	0,95 b
Balle de riz	47,30 d	6,08 b	0,92 c	45,70 a	0,97 a

Tableau 10 : Analyses ultimes des biomasses natives. Les moyennes présentant la même lettre ne sont pas significativement différentes à 5% de probabilité.

Nous avons réalisé une matrice des corrélations de Pearson qui permet de détecter rapidement certaines liaisons. Ce coefficient mesure à quel point 2 variables sont corrélées en cherchant les corrélations linéaires. La corrélation est forte si les points s'alignent sur une droite. Le coefficient varie entre -1 et 1 : 1 = corrélation positive parfaite, 0 = pas de corrélation, -1 = corrélation négative parfaite (quand une variable augmente, l'autre diminue). Les résultats n'ont montré aucune corrélation entre les analyses élémentaires et la distribution des produits de la torréfaction. Seule la teneur en azote semble être corrélée négativement au rendement en condensables organiques (sans eau) avec un coefficient égal à -0,837 et à -0.908 si on ne considère que les biomasses non lignocellulosiques (sans l'eucalyptus) dans l'analyse. On remarquera que la production d'eau est fortement corrélée (-0,903) au ratio O/C dans le cas des coques et des pailles. Cette corrélation n'existe plus (-0.533) si le modèle prend en compte le bois d'eucalyptus. Cette première analyse confirme les résultats observés par d'autres auteurs sur les comportements différents des biomasses selon qu'elles soient ligneuses ou non.

III.3.3 – Analyses immédiates et chimiques des biomasses natives

Les résultats des analyses immédiates et chimiques sont présentés dans la **Figure 33** et le **Tableau 11** . Les valeurs des analyses immédiates sont en pourcentages massiques sur base sèche. On observe des teneurs en cendre très différentes pour les 6 biomasses, celles-ci variant de 0.27% pour le bois d'eucalyptus à 26.4% pour la balle de riz. L'eucalyptus présente le plus fort taux de matières volatiles (82%) et la balle de riz le plus faible avec 56%. Les taux de carbone fixe les plus élevés sont pour le jatropha (21.3%) et le bambou (19.6%), le plus faible étant pour la bagasse avec 13,7%.

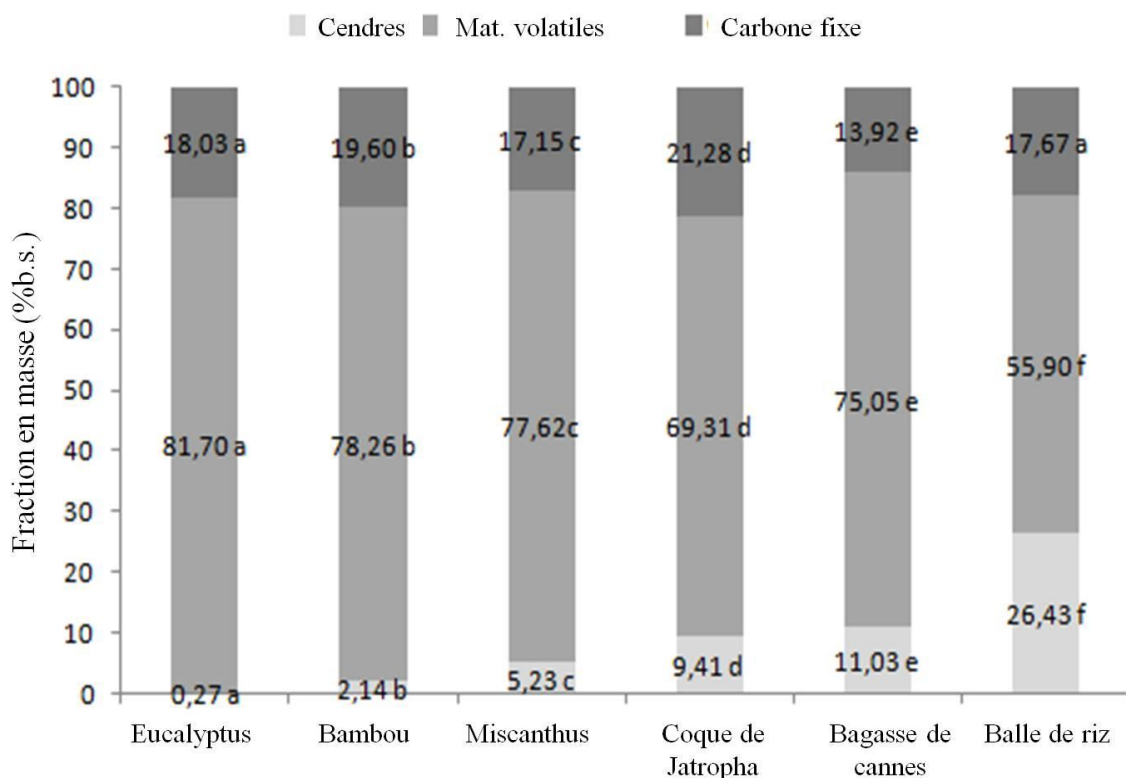


Figure 33 : Analyses immédiates pour chaque biomasse non torréfiée. Les moyennes présentant la même lettre ne sont pas significativement différentes à 5% de probabilité.

Les analyse chimiques montrent des taux de lignines variant de 23% à 30%, respectivement pour le miscanthus et le bois d'eucalyptus (**Tableau 8**), les valeurs pour le jatropha, la bagasse de canne et le bambou étant statistiquement égales. L'analyse des teneurs en extractibles montrent 6 groupes distincts, les valeurs extrêmes étant respectivement pour la balle de riz et le jatropha. Les taux moyens d'holocellulose varient de 54 à 68% et forment 3 groupes distincts : i) eucalyptus, ii) balle de riz + jatropha, iii) bambou + bagasse de canne.

Biomasse	Lignine totale (%)	Extractives (%)	Holocellulose (%)
Eucalyptus	30,11 a	4,64 a	65,05 a
Balle de riz	26,95 b	1,63 b	54,20 b
Coque de jatropha	25,99 bc	7,81 c	62,45 c
Bambou	25,79 c	5,46 d	68,21 d
Bagasse de canne	24,86 c	6,85 e	63,46 ac
Miscanthus	23,21 d	6,15 f	68,00 d

Tableau 11 : Teneur en lignine totale, teneur en extractibles solubles dans l'éthanol toluène et teneur en holocellulose pour chaque biomasse. Les moyennes présentant la même lettre ne sont pas significativement différentes à 5% de probabilité par le test de Tukey.

Une étude récente (Lesueur 2013) a montré que les rendements en solide, liquide et gaz des biomasses seraient corrélés à la teneur en cendre. C'est-à-dire que plus les biomasses contiendraient de cendres, plus la perte de masse et par conséquent la production en liquide et gaz serait importante. Cette étude a porté sur des biomasses dont le taux de cendre varie de 0,2 à 8% (**Figure 34**).

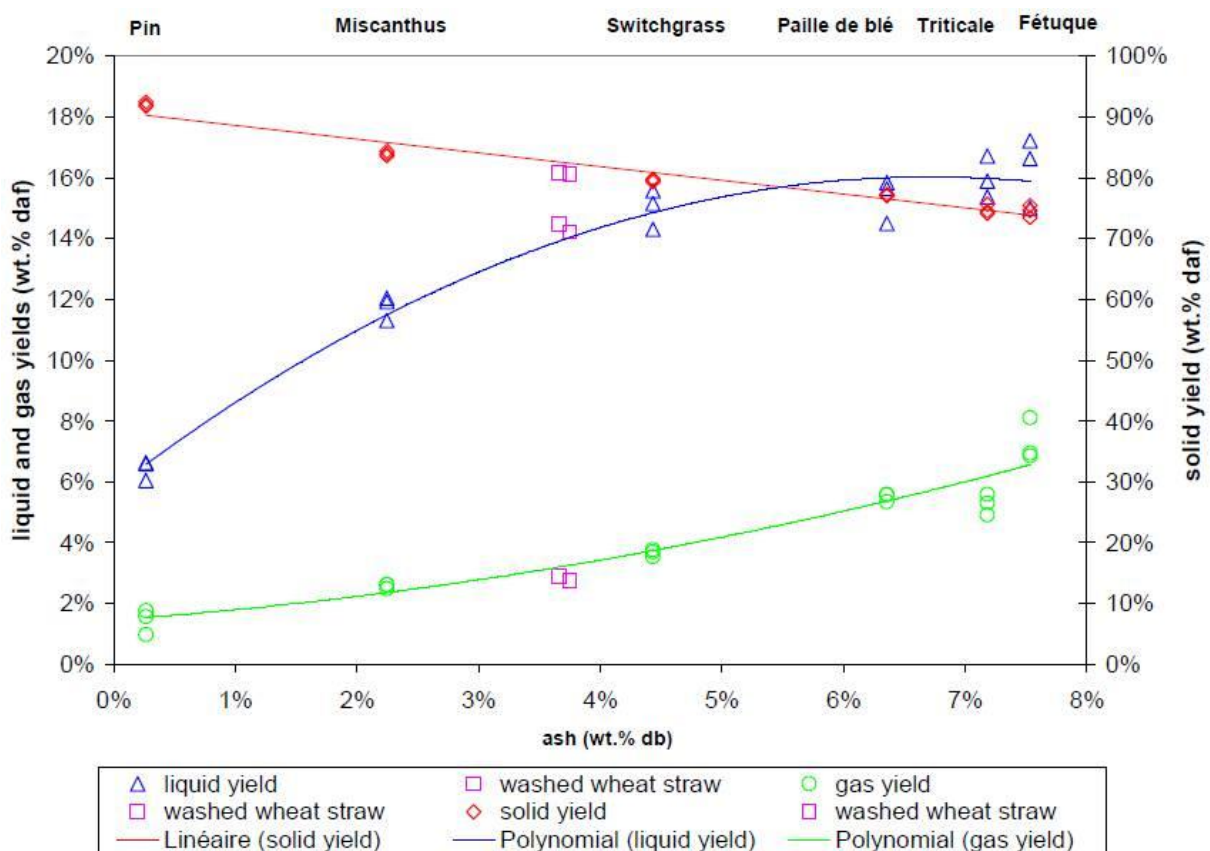


Figure 34 : Rendements de liquide, solide et gaz en fonction du taux de cendres des biomasses (Commandré, Le Than et al. 2013)

Question : Les cendres jouent-elle un rôle catalytique en torréfaction ? Si cette corrélation « Cendre (%) / Perte de masse » s'avère exacte, nous pourrions prédire la production de condensables et construire des abaques de torréfaction en fonction de la teneur en cendre des biomasses.

Nous avons vérifié si cette corrélation s'appliquait à nos biomasses. La **Figure 35** montre les résultats pour les 6 biomasses retenues dans cette étude. Si nous retirons de l'étude le bois d'eucalyptus, alors nous obtenons un coefficient de détermination $R^2 = 0,91$, alors qu'il n'est plus que de 0,65 si on tient compte de toutes les biomasses. Nous pouvons en conclure selon la nature de la biomasse (lignocellulosique ou non lignocellulosique) que la corrélation observée par (Lesueur 2013) est applicable. On notera que les précédents auteurs (Prins, Ptasiński et al. 2006) ne faisaient pas la distinction entre lignocellulosique ou non lignocellulosique.

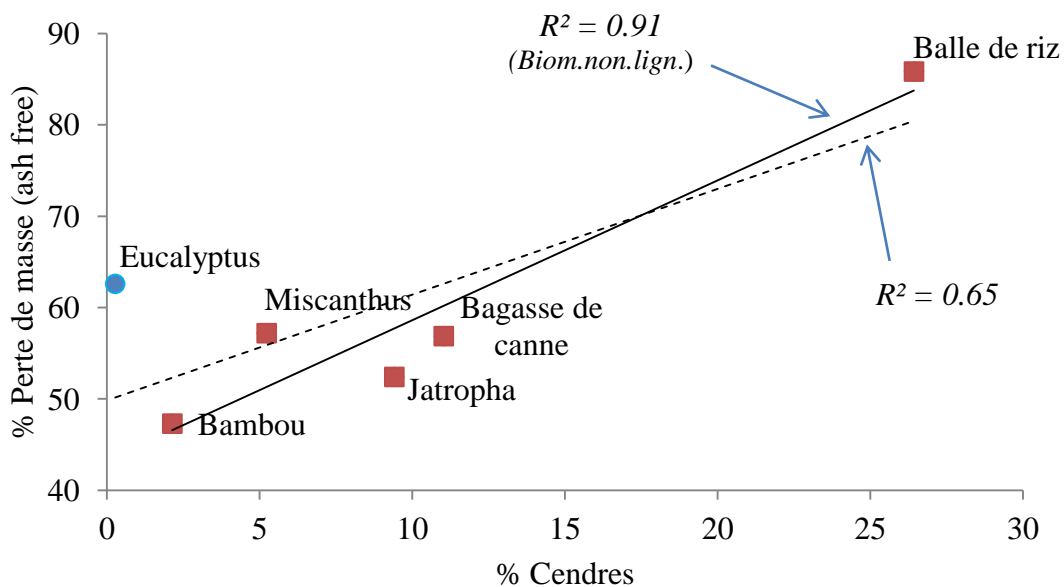


Figure 35 : % perte de masse (ash free) en fonction de la teneur en cendres. La régression linéaire en pointillée ne prend en compte que les biomasses non ligneuses

Durant la torréfaction, la perte de masse étant essentiellement liée à la dégradation des hémicelluloses, nous avons tracé dans la **Figure 36** le % d'holocellulose (hémicelluloses + cellulose) en fonction du taux de cendre. On observe une corrélation encore plus significative entre ces deux variables ($R^2=0,96$) lorsqu'on ne prend en compte que les biomasses non ligneuses. Cette relation peut s'expliquer par le fait que la teneur en holocellulose est déterminée à partir de biomasses sans extractibles en soustrayant le taux de lignine totale et le

taux de cendres. Donc les pourcentages en holocellulose les plus importants seront associés aux biomasses ayant les plus faibles taux de cendres. On retrouve logiquement une corrélation entre la perte de masse et le % d'holocellulose avec un coefficient R^2 identique lorsqu'on prend en compte 5 ou 6 biomasses.

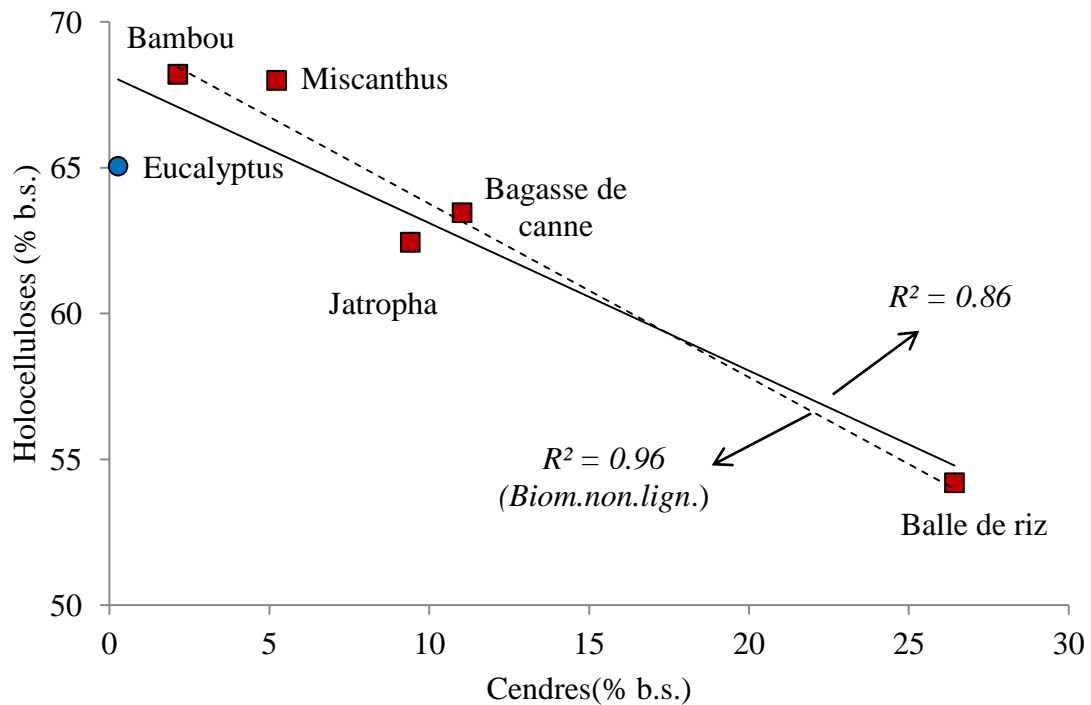


Figure 36 : Relation entre le % d'holocellulose % de cendres et perte de masse des 6 biomasses analysées. La régression linéaires en pointillée ne prend en compte que les biomasses non ligneuses.

Le R^2 est un indicateur simple, on comprend aisément que plus il s'approche de la valeur 1, plus le modèle est intéressant. En revanche, il ne permet pas de savoir si le modèle est statistiquement pertinent pour expliquer les valeurs de y , ce qui peut-être obtenu par la matrice de Pearson. Nous avons réalisé donc deux matrices de corrélations réduites, la première incluant les 6 biomasses (**Tableau 12**) et la seconde seulement les biomasses non ligneuses (**Tableau 13**). Ces matrices ont porté sur les 5 variables les plus pertinentes : % condensables, % holocellulose, % cendres, % matières volatiles et % extractibles. Comme le réacteur pilote ne nous permettait pas de suivre la perte de masse des biomasses durant la torréfaction, nous avons réalisé des essais en ATG pour vérifier les tendances sachant que le changement d'échelle n'est pas encore validé (travaux en cours).

	RC (%) ¹	HOL (%)	CZ (%)	MV (%)	EXT (%)
RC ¹ (%)	1	0,813 *	-0,642	0,631	0,629
HOL (%)		1	-0,928 *	0,925 *	0,630
CZ (%)			1	-0,965 *	-0,574
MV (%)				1	0,554
EXT (%)					1

Tableau 12 : Corrélation de Pearson incluant les 6 biomasses. (RC)=Condensables (HOL)=Holocellulose, (CZ)=Cendres, (MV)=Matières volatiles (EXT)=Extractibles. * = significatif a 5% de probabilité. ¹ Incluant l 'eau, base sèche.

	RC (%) ¹	HOL (%)	CZ (%)	MV (%)	EXT (%)
RC ¹ (%)	1	0,916 *	-0,937 *	0,925 *	0,614
HOL (%)		1	-0,981 *	0,977 *	0,672
CZ (%)			1	-0,956 *	-0,749
MV (%)				1	0,727
EXT (%)					1

Tableau 13 : Corrélation de Pearson incluant les 5 biomasses non ligneuses. (RC)=Condensables (HOL)=Holocellulose, (CZ)=Cendres, (MV)=Matières volatiles (EXT)=Extractibles. * = significatif a 5% de probabilité. ¹ Incluant l 'eau, base sèche.

On observe dans le **Tableau 12** une corrélation significative négative et positive respectivement entre le taux d'holocellulose, le taux de cendres (-0,928) et le rendement en condensables (0,813). Ces corrélations sont encore plus marquées si on exclue le bois d'eucalyptus de l'étude avec respectivement -0,981 et 0,916 (**Tableau 13**). Dans ce dernier cas, le taux de matières volatiles est également corrélé à la production de condensables (0,925) ainsi qu'à la teneur en holocellulose. Nous avons donc tracé dans la **Figure 36** les courbes %condensables en fonction des variables montrant une corrélation significative (%holocellulose, %cendres et %matières volatiles).

Dans le cas de la **Figure 37**, on constate que le modèle basé sur une régression linéaire entre les deux variables % condensables et % holocellulose n'est pas satisfaisant pour les 6 biomasses avec un coefficient de détermination $R^2 = 0,68$. C'est-à-dire que seulement 68% de la variation de la production de condensables peut être expliquée par le % d'holocellulose, les autres 32% restant étant imputables à d'autres facteurs. Lorsque le modèle porte uniquement

sur les 5 biomasses non ligneuses, celui-ci s'avère plus pertinent avec une valeur de $R^2 = 0,79$. Les **Figure 38** et **Figure 39** montrent les % de condensables en fonction respectivement du taux de matières volatiles et du taux de cendres. Pour ce dernier la corrélation observée entre la perte de masse et le % de cendre se retrouve logiquement entre % de condensables et le même taux de cendre, ce qui est encourageant pour la suite de cette étude.

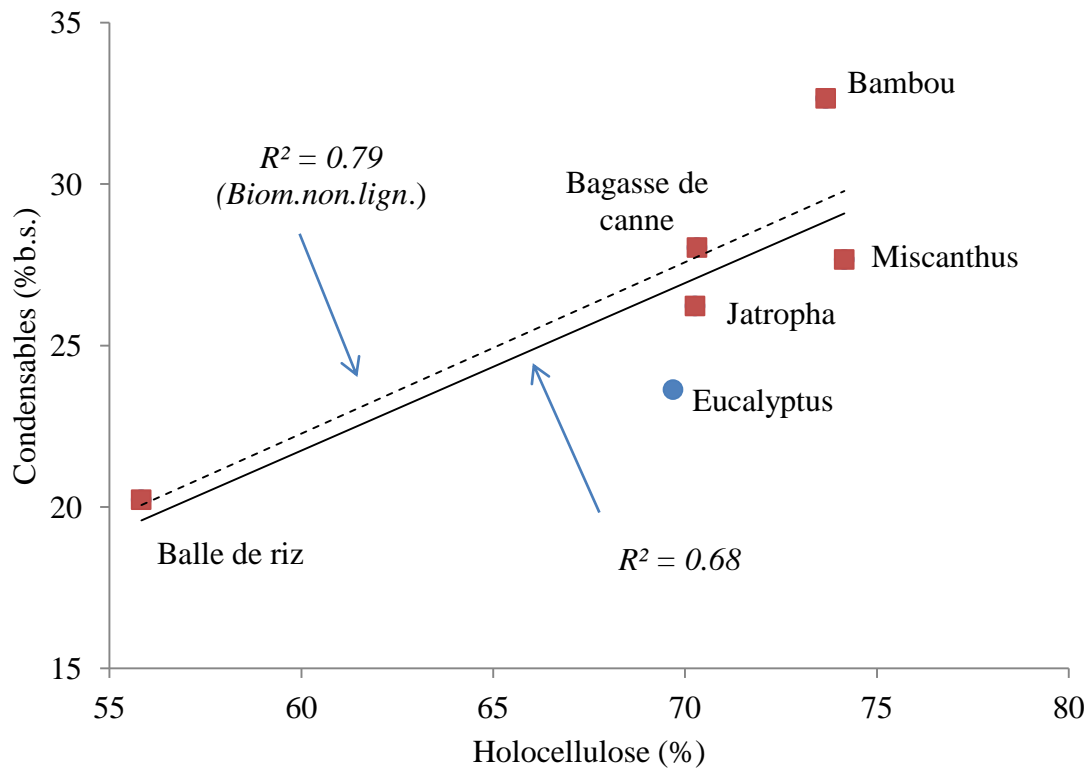


Figure 37 : Production de condensables en fonction du % d'holocellulose, b.s. (base sèche). La régression linéaires en pointillée ne prend en compte que les biomasses non ligneuses

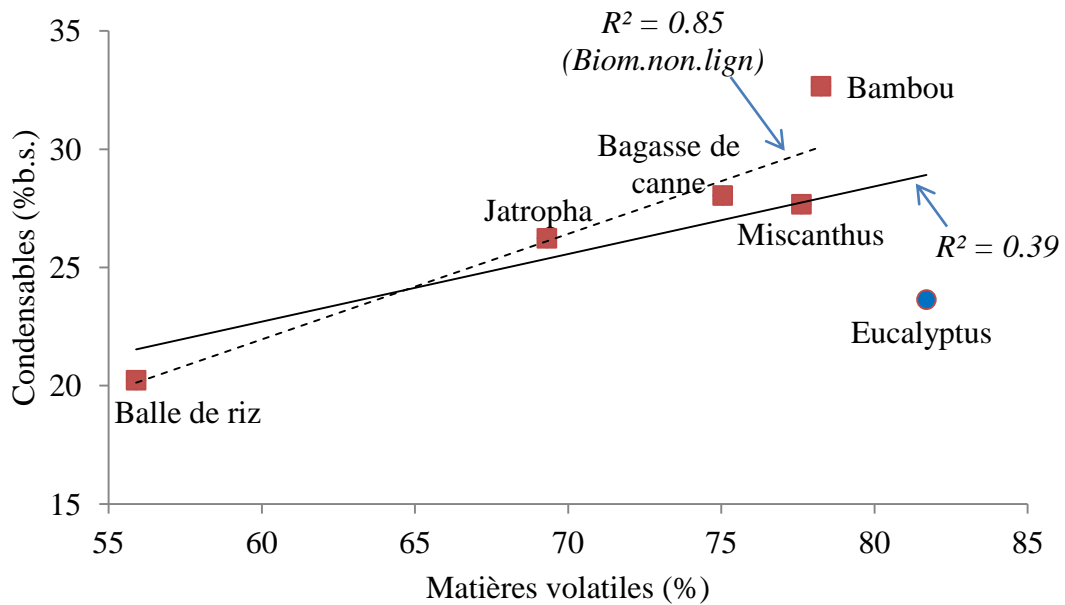


Figure 38 : Production de condensables en fonction du % de matières volatiles. La régression linéaires en pointillée ne prend en compte que les biomasses non ligneuses.

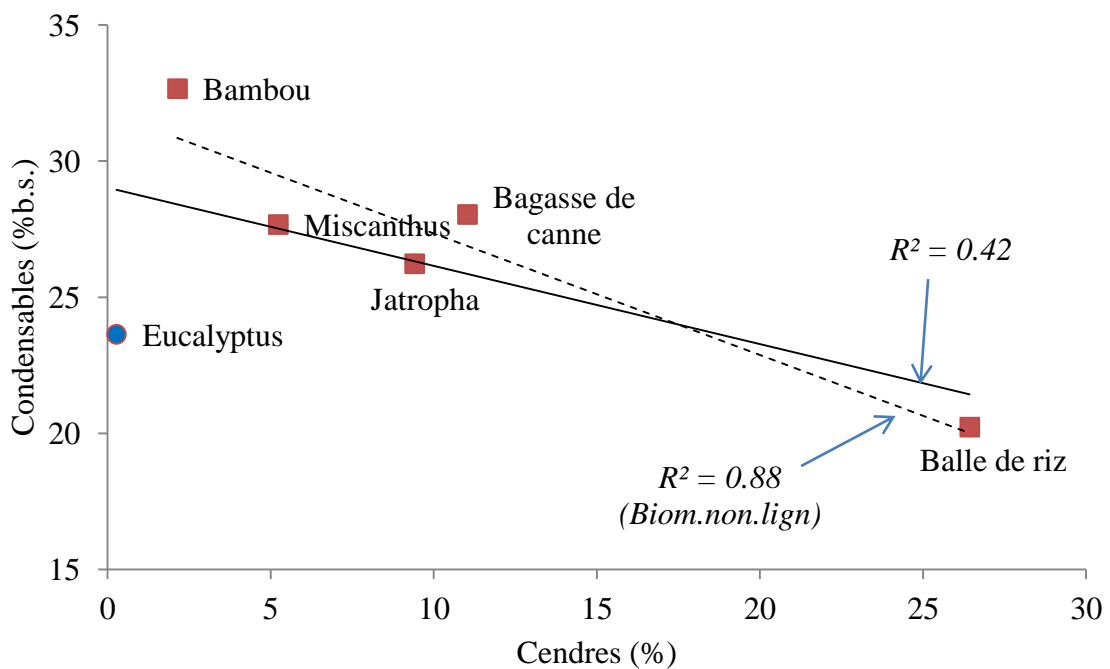


Figure 39 : Production de condensables en fonction du % de cendres. La régression linéaires en pointillée ne prend en compte que les biomasses non ligneuses.

Conclusions : Les futures études devront porter sur le possible rôle catalytique des cendres lors des réactions de thermodégradation. Il sera intéressant de torréfier des biomasses

de nature différente avec des taux de cendres différents pour confirmer la validité des corrélations présentées. Une analyse chimique des cendres sera également nécessaire pour tenter de comprendre le rôle de chaque élément durant la torrefaction.

III.3.4 – Analyses thermogravimétriques

Nous avons reporté dans la **Figure 40** les courbes des analyses TG et DTG à 250°C pour chaque biomasse séchée au préalable.

Les rendements gravimétriques évoluent de 80 à 90% avec les valeurs mini et maxi respectivement pour la coque de jatropha et l'eucalyptus. La balle de riz semble plus réactive dans le temps que les autres biomasses, peut on l'attribuer au % de cendre ? Les autres biomasses affichent des valeurs de la DTG différentes mais apparaissant toute au même moment (1630sec). La biomasse lignocellulosique (eucalyptus) est moins réactive que les résidus agricoles.

Le changement d'échelle semble ne pas s'appliquer dans cette étude, 2 raisons sont probables : une température de torrefaction distincte et des régimes de transferts de masse et de chaleur différents. Des études sont en cours pour valider le changement d'échelle en utilisant des température identiques. Nous chercherons également à expliquer les teneurs des condensables générés à partir des teneurs en bio polymères initiaux.

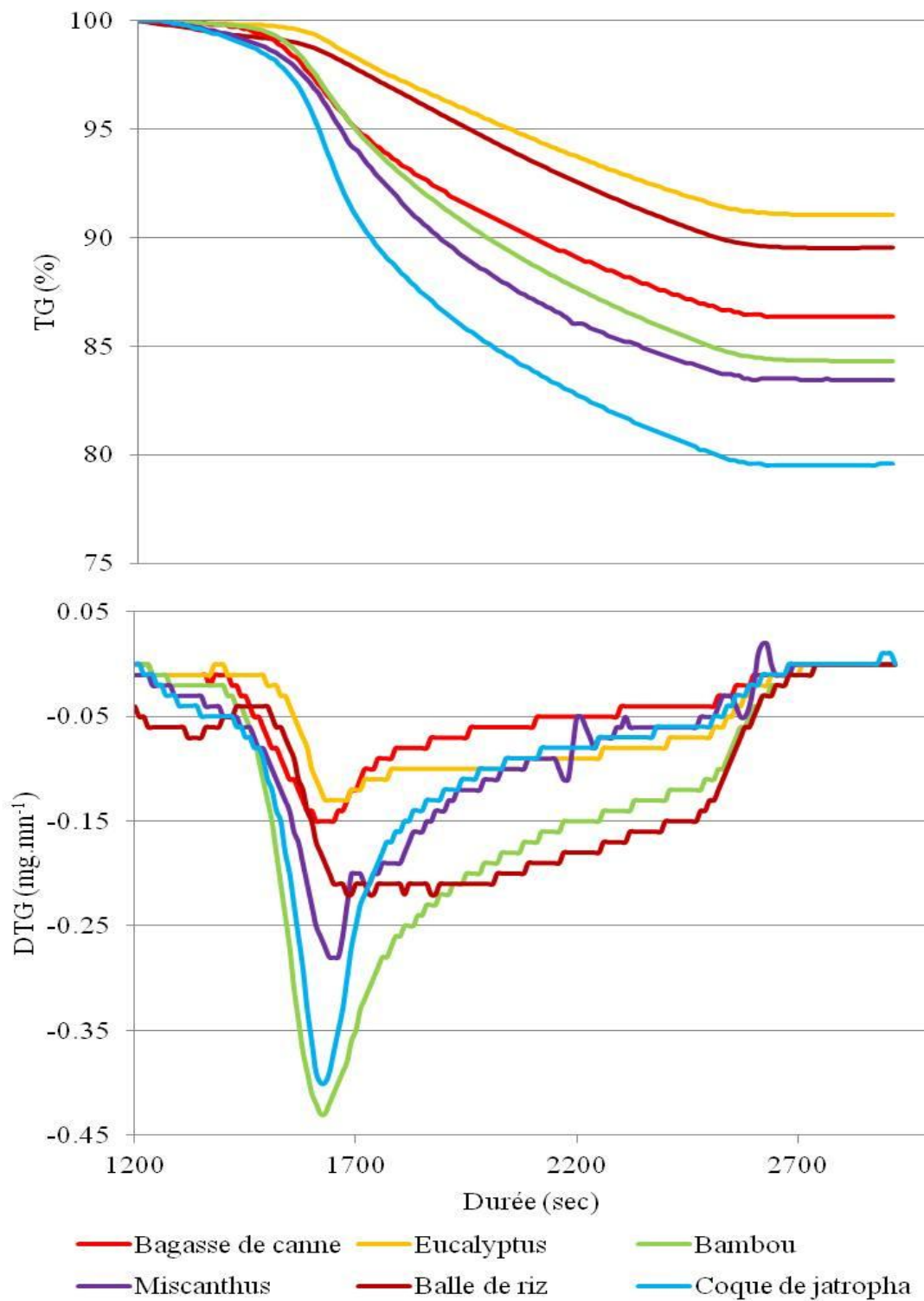


Figure 40 : Analyse TG et DTG des biomasses traitées à 250°C durant 15 min.

Biomasses	Condensables	Holocellulose	Cendres	Rdt grav.	Rdt grav.	DTG
	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(mg.min ⁻¹)
300°C					250°C	
Bambou	32,66	68,21	2,14	47,2	84,2	0,42
Biomasse de canne	28,04	63,46	11,03	56,9	86,0	0,15
Miscanthus	27,67	68,00	5,23	57,2	83,4	0,28
Biomasse de jatropha	26,23	62,45	9,41	52,4	79,5	0,40
Balle de riz	20,23	54,20	26,43	85,8	89,5	0,21
Eucalyptus	23,64	65,05	0,27	62,6	91,0	0,13

Tableau 14 : valeurs récapitulatives des analyses chimiques et thermogravimétriques pour les 6 biomasses.

II.3.5 – A retenir de cette pré-étude

1. Les corrélations observées entre la production de condensables et les paramètres étudiés (composition chimique) sont plus ou moins significatives si on sépare les groupes de biomasses en biomasses lignocellulosiques et non lignocellulosiques.
2. La perte de masse est corrélée à la teneur en cendre des biomasses.
3. La quantité de condensables est corrélée négativement à la teneur en cendre et positivement à la teneur en matières volatiles.
4. Le bambou présente le plus fort potentiel pour la production de condensables.
5. L'influence de la teneur en cendre et des matières volatiles si elle est confirmée pourrait permettre une utilisation de ces paramètres comme indicateurs pour estimer les rendements en condensables
6. Il est nécessaire pour les travaux futurs d'augmenter le nombre de biomasses étudiées pour confirmer les tendances observées.

PARTIE D. PERSPECTIVES DE RECHERCHE

I - QUELS BILANS SUR CES TRAVAUX?

Avec l'intention de concilier recherche de base et résultats opérationnels, ces études ont été menées à différentes échelles, de la micro-particule jusqu'à l'ensemble de macro-particules. Le point d'orgue des projets a été d'avoir une approche multiéchelle des procédés thermochimiques alimentés par des données collectées à l'échelle de la micro-particule (propriétés de transferts, mécanismes réactionnels, quantification et qualification des produits). L'utilisation et l'intérêt des outils de thermodynamique, appliquée aux études relatives à la pyrolyse de la biomasse et en particulier au comportement de certaines espèces inorganiques, a été mise en valeur dans ces chapitres. L'enjeu ultime de nos recherches est de fournir des outils de simulation doués de prédiction qui seront ensuite utilisés pour résoudre des demandes concrètes. Les conditions optimales de traitement seront choisies grâce à une campagne de caractérisation à l'échelle macroscopique, déjà largement avancée, dans le cadre des projets du Cirad avec le CEA ou avec l'université fédérale du Para (Brésil). Le développement du modèle multiéchelle devrait permettre de choisir les conditions de fonctionnement d'une installation industrielle afin de s'approcher de ce traitement idéal, en dépit de la variabilité naturelle, des échelles de temps et d'espace du procédé et des réactions chimiques qui tendent à produire de fortes hétérogénéités.

On verra dans les perspectives qu'il existe encore du travail à réaliser sur la base de cette démarche déjà comme concevoir un équipement qui permette la mesure du broyage de la biomasse et l'étude morphologique de la rupture des matériaux ou encore la caractérisation plus fine des espèces gazeuses.

II – PERSPECTIVES DE RECHERCHE

II.1 – Préambule

Une projection à moyen terme et bien sûr à long terme est un exercice souvent hasardeux et difficile. Comme le souligne Dirion ((Dirion 2014)), les activités de recherche sont sujettes à de nombreux facteurs souvent imprévisibles, tels l'obtention d'un financement de projet ou la priorisation d'un sujet d'étude imposé par des situations contextuelles, des volontés partenariales. Toute prévision, toute perspective, toute projection (quel que soit le nom qu'on lui donne) contiendra forcément une part réaliste mais également une part plus utopiste. Il semble alors que

répondre à la question « que souhaiterais-je faire dans les 10 prochaines années ? » est particulièrement téméraire sinon franchement prétentieux. Cependant l'originalité de la démarche reste essentielle.

II.2 – Réflexion globale

Dans la suite logique de mes activités, je poursuis mes recherches sur la conversion thermochimique de la biomasse lignocellulosique avec comme objectif principal une valorisation Energie/Matière. Je suis conscient que les propositions qui vont suivre doivent être fortement étayées par la science mais elles devront également tenir compte des politiques de l'établissement.

La valorisation de la biomasse étant devenue un enjeu majeur de réponse à des objectifs de développement durable, elle s'intègre logiquement dans la politique scientifique du Cirad. Mon projet scientifique concerne non seulement l'énergie, dans un contexte de raréfaction des ressources fossiles, mais aussi les biomatériaux et les bioproduits. L'expérience passée à travailler sur la conversion thermochimique de la biomasse lignocellulosique dans différentes structures de recherches nationales et internationales m'ont permis d'avoir un regard élargi sur cette problématique mais également de capitaliser autour d'une équipe nationale et internationale « Thermochimie et Biomatériaux ». Tout au long de ma carrière, j'ai dû composer avec deux mots clés : la recherche et le développement. Dès lors on peut se poser cette question : Comment repenser le rôle actuel de la recherche scientifique dans le développement et les processus d'innovation? Cette réflexion, pas simple, est le fruit de discussions multiples avec mes collègues de l'UR BioWooEB et bien d'autres. Cela suppose que des recherches soient entreprises sur la caractérisation des ressources concernées et sur l'amélioration des processus de production et de transformation. Cela suppose également que les innovations mises en œuvre pour produire la biomasse doivent être évaluées au regard de leurs effets et de leurs impacts sur l'environnement. C'est dans ces conditions que nous pourrions répondre à un des grands enjeux futurs de la filière : quelles biomasses pour un développement durable de la planète (moins de rebuts, moins énergivore) ?

Ces aspects devront être abordés sous un angle scientifique, c'est dans cet esprit que j'ai intégré au 1^{er} janvier 2014, la JGSEE⁵ en Thaïlande.

⁵ The Joint Graduate School of Energy Environment (JGSEE) is an international graduate education and

II.3 – Valorisation Energie/Matière : Une démarche commune

Qu'il s'agisse de la production d'énergie ou de l'élaboration de biomatériaux, il existe une approche commune qui consiste à comprendre les origines de la variabilité des diverses propriétés physiques, chimiques et structurales de la biomasse ligneuse afin d'en tirer profit dans l'affectation des ressources. D'une manière récurrente, nous devons nous préoccuper des incidences de la variabilité des ressources sur les procédés de conversion/transformation/séparation ainsi que sur la qualité des produits obtenus (matériaux, produits torréfiés, charbon, gaz, huile de pyrolyse, bioproduits extractibles) en vue d'opérer les meilleures mises en adéquation biomasse/procédés et biomasse/produits. Après une étape de caractérisation faisant largement appel à des méthodes non destructives, il s'agit pour toutes les applications de déconstruire la biomasse ligneuse en minimisant la consommation énergétique de cette étape par des traitements préalables (séchage, torréfaction, etc.). Chaque recherche pourra également faire l'objet de mesures d'impacts économiques et/ou environnementaux en mettant en œuvre des méthodologies spécifiques.

Mon projet scientifique s'appuie sur une thématique globale qui se décline en question de recherche qui fait appel à des approches transdisciplinaires : Développement des procédés de conversion thermochimique des biomasses. Les objectifs scientifiques globaux visent la compréhension de ces procédés afin de répondre à la question de recherche suivante :

Quel est l'influence des conditions opératoires et des propriétés de la matière première sur les mécanismes mis en jeu, sur les cinétiques des réactions et sur la nature des produits (solides, liquides, gazeux) formés ?

S'agissant de génie des procédés les réponses à cette question font appel à d'autres questions de recherche, d'ordre méthodologique et analytique, à savoir :

- Quels modèles expérimentaux et numériques reproduisent au mieux les mécanismes mis en jeu dans les procédés de valorisation thermochimique ? La réponse vient par la mise en place de réacteurs expérimentaux originaux et de modèles numériques
- Quelles sont les caractéristiques physico-chimiques des produits issus de ces procédés ?

research school operating as a consortium involving five leading institutions in Thailand.

PSU, CMU and SIIT-TU as partners

Mes activités passées et présentes ont montré que les besoins en recherche appliquée évoluent aujourd'hui davantage vers les interactions ressources / réacteurs / applications. Ainsi, l'optimisation des réacteurs de conversion vis-à-vis de la ressource entrante ou bien du type d'application visée constitue bien le nouvel enjeu de ce projet. En ce qui concerne la ressource, les spécifications techniques des réacteurs sont souvent contraignantes et nécessitent généralement une étape de pré-conditionnement qui peut être de type mécanique (broyage, densification), ou thermique (torréfaction, pyrolyse). Comme je l'ai expliqué tout au long de ce mémoire, la production d'énergie reste un enjeu majeur porté par mon projet mais son champ d'application des procédés de conversion thermochimique est élargi à celui des matériaux (charbon actif, charbon réducteur, biochar) et des molécules chimiques (issues des procédés de torréfaction et pyrolyse). Chaque thématique soulève des questions de recherche spécifiques qui sont listé non exhaustivement dans le paragraphe suivant. Plus particulièrement, mes travaux porteront sur :

- La détermination des propriétés mécaniques et les propriétés d'écoulement des solides torréfiés ;
- l'amélioration de la compréhension de la formation des espèces gazeuses ;
- l'analyse chimique ainsi que la détermination de la réactivité des solides produits par torréfaction.

II.4 – Valorisation Energie / Matière : Des objectifs spécifiques

II.4.1 – Développement d'un procédé de torrefaction continu

Question : Quel procédé pour quelle biomasse et quel usage ?

Actuellement, il n'existe aucun procédé industriel ou pilote de torréfaction de la biomasse pour des applications énergétiques et chimiques. Dans le cadre du projet Brésilien Co-firing, nous avons engagé depuis quelques mois un partenariat industriel avec la société Revetch, spécialisée dans la construction d'équipements chauffants. Nous avons décidé d'adapter un de leur réacteur vertical vibrant à la torrefaction des biomasses avec pour objectif de dimensionner un torréfacteur de biomasse à l'échelle pilote (50kg/h), et de l'optimiser de manière à valider la faisabilité industrielle de cette voie.

Afin de contribuer au développement de ce procédé à grande échelle, mes recherches seront conduites dans un premier temps sur les relations entre les conditions opératoires pour un type

de biomasse donné, et les propriétés des produits de torréfaction. De manière un peu plus détaillées, il s'agira d'identifier :

- Les principales conditions opératoires de pyrolyse (température, pression, concentration des gaz réactifs, temps de séjour,...) qui influenceront les transformations thermochimiques.
- un dispositif expérimental adapté pour étudier la torréfaction à l'échelle laboratoire, et en particulier la cinétique de perte de masse du solide avant de passer à l'échelle industrielle
- Les aspects hydrodynamiques du fonctionnement du réacteur de torrefaction vibrant : gradients thermiques et cinétiques de refroidissement, écoulements des flux de matière et temps de séjour associés.
- la dispersion granulométrique des biomasses avant et après pyrolyse,
- Les systèmes d'alimentation pour différents types de biomasse (taille des particules, géométrie, densité,...).
- En raison des émissions gazeuses corrosives, les matériaux les mieux adaptés vis-à-vis de la durée de vie de l'installation
- Travaillant sur un sur un système continu, l'instrumentation spécifique qui permettra de suivre les cinétique de dégradation de la biomasse tout au long de son séjour dans le réacteur.
- Les bilans massiques et énergétiques du procédé vibrant comparés aux autres technologies présentes sur le marché. Ces bilans réalisés permettront également d'affiner les évaluations technico-économiques et environnementales des procédés en produisant des données sur une échelle de débit plus grande que les échelles classiques en laboratoire : elles seront utilisées pour confirmer ou modifier les pré-évaluations de la rentabilité du procédé à taille industrielle.

Ces points sont étroitement liés puisque ils permettront de déterminer les paramètres principaux dont l'influence doit être testée dans le dispositif expérimental avant d'alimenter le modèle.

II.4.2 – Développement d'une modélisation adaptée

Question : Comment faire évoluer des modèles complexes vers un modèle plus simple et robuste ?

Nous venons de le souligner, nombreux sont les paramètres intervenant dans le bon fonctionnement des réacteurs, il serait intéressant d'arriver à décrire la dépendance des paramètres les uns avec les autres et ensuite de mettre en équation ces paramètres de façon à pouvoir utiliser les outils numériques de simulation et d'optimisation. Le développement d'une modélisation robuste et simple, prédictive de la décomposition des produits de la torrefaction à partir de la biomasse se fera par :

- La validation à une échelle micro-particulaire et intermédiaire des prédictions des modèles de dégradation (cf III.2) des composés de biomasse (lignine, cellulose, hémicellulose) à partir des installations analytiques,
- l'analyse qualitative et quantitative des produits et co-produits de la torrefaction,
- les mesures et comparaison des différentes propriétés mécaniques des biomasses torréfiées avant broyage pour en proposer une modélisation.

L'objectif in fine est de proposer et de comparer des paramètres cinétiques de thermo-dégradation à partir de modèles adéquats. Nous avons ainsi observé que même si certains modèles que l'on trouve dans littérature donnent de bons résultats (Rousset, Turner et al. 2006; Repellin V, Govin A et al. 2010; Pétrissans, Younsi et al. 2012 ; Peduzzi, Boissonet et al. 2014), une meilleure connaissance des modèles cinétiques est encore nécessaire. Cependant, la représentation des cinétiques réactionnelles est un sujet délicat. A ce niveau la variabilité caractéristique de la chimie prend toute sa dimension. De plus, il demeure encore difficile de comparer des taux de dégradation des composés sur différents procédés de traitement et d'établir une échelle de valeur de référence. Le nombre restreint d'études sur un même procédé par exemple engendre la frustration de ne pouvoir confronter suffisamment de résultats. La littérature met en exergue la grande difficulté à modéliser ces interactions importantes notamment du fait de la complexité des milieux poreux. En tant qu'élément moteur de cette nouvelle collaboration avec JGSEE, j'en favoriserai la continuité en fonction des possibilités via un post doctorant ou un master recherche.

II.4.3 – Elaboration de biomasses fragilisées

Question : Quels moyens mettre en œuvre pour élaborer des poudres de biomasses ligneuses submillimétriques ?

L'injection d'un solide dans les réacteurs pressurisés demande que le produit soit finement divisé (de l'ordre de 100µm). Nous avons montré dans le chapitre B que si cela ne pose généralement pas de problème dans le cas des charbons ou de liquides, la structure fibreuse et élastique de la biomasse complique le broyage, très gourmand en énergie. En effet, la présence de gradients de température et de taux humidité au sein de la biomasse génère des hétérogénéités de traitement et induit une forte variabilité des propriétés chimiques, physiques et mécaniques. Les conditions de fractionnement/broyage dépendent ainsi de ces variations de propriétés et de leur anisotropie, quelle que soit la granulométrie souhaitée du produit. La morphologie des produits, fondamentale pour les écoulements et l'alimentation de poudres dans les procédés de conversion thermochimique de la biomasse, est le résultat des conditions de fractionnement de la matière.

Ces orientations scientifiques sont associées aux questions de recherche suivantes, certaines correspondant à de nouvelles thématiques de recherche à développer en relations avec le renforcement de partenariats :

- Quelle est l'influence des conditions opératoires sur l'énergie de broyage du solide ; Ainsi, les effets de la température, du temps de séjour, de la vitesse de chauffe, de la nature de l'atmosphère gazeuse seront évalués au travers des analyses chimiques, physiques et mécaniques (friabilité) du solide ?
- Quels sont les effets de la composition chimique et de la structure anatomique, notamment de la présence de zones de faiblesses mécaniques, sur les propriétés mécaniques et sur les énergies spécifiques de broyage ?
- Quelle est l'incidence des propriétés physiques, chimiques et anatomiques sur les cinétiques de transfert de masse et les évolutions structurelles des matériaux. Nous étudierons les phénomènes viscoélastiques des biomasses torréfiées
- Quelle est l'incidence de la torréfaction sur la morphologie des particules avant et après torréfaction. Il s'agira de développer des outils analytiques permettant d'étudier les formes des particules de biomasse.
- Quelle est l'incidence des propriétés physiques, chimiques et anatomiques sur les cinétiques de transfert de masse et les évolutions structurelles des matériaux (retrait, collapse, etc.) ?

Ces recherches seront dans la continuité du projet TORBIGAP (Torréfaction et Conditionnement de la Biomasse en vue de l'injection dans un réacteur de Gazéification sous Pression) et du projet AMAZON qui consistaient à caractériser et optimiser chaque étape du procédé, depuis la torrefaction jusqu'à l'injection du solide sous pression en passant par le broyage et la densification du bois torréfié. Nous travaillerons sur les réacteurs de pyrolyse batch déjà présents au Cirad et à la JGSEE. Une attention particulière sera donnée à l'utilisation du nouveau réacteur continu de type lit vibrant en cours de développement avec la société Revtech pour permettre de torréfier plusieurs kg/h de biomasse. Le noyau dur de cette étude reposera également sur le développement d'un broyeur instrumenté de façon à mesurer l'énergie de broyage des biomasses pyrolysées.

II.4.4 - Production des Condensables

Question : Comment optimiser la production des co produits de la pyrolyse ?

Dans la continuité des projets développés par le Cirad et ses partenaires, il s'agit de déterminer de la manière la plus exhaustive possible la composition des condensats issus de torréfaction de biomasses lignocellulosiques et ainsi de sélectionner les espèces ou groupes d'espèces potentiellement valorisables. Nous suivrons la démarche globale de la **Figure 41**.

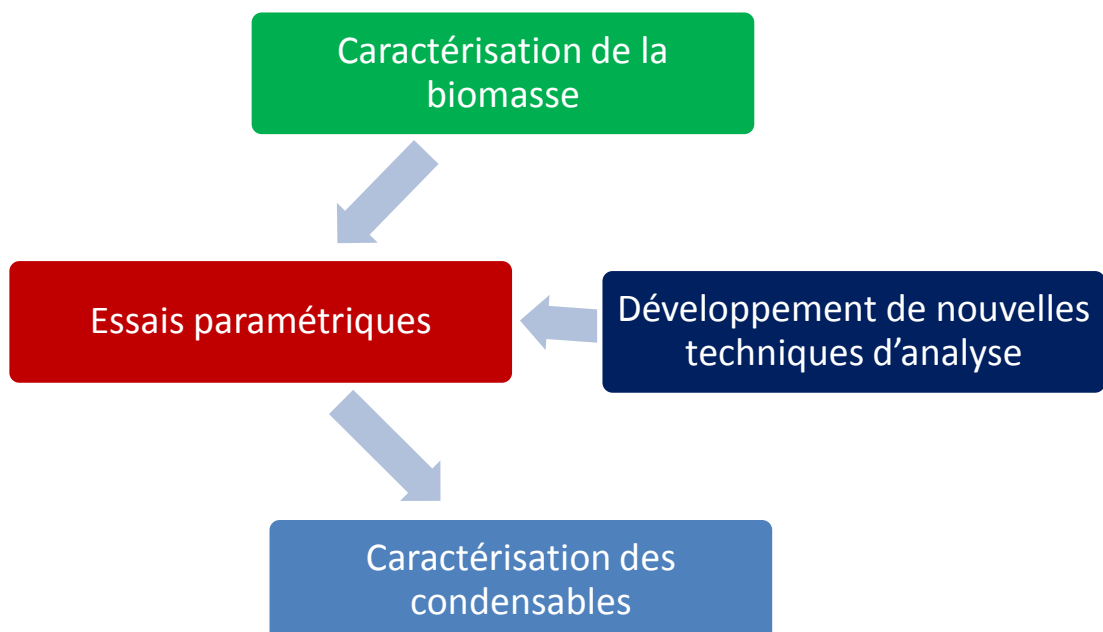


Figure 41 : Organigramme des tâches à mettre en œuvre pour la caractérisation des condensables issus de la pyrolyse

1. Caractérisation de la biomasse :

Question : Influence des propriétés physiques et chimiques de la biomasse sur la production de condensable ?

On s'appuiera sur les premiers résultats du projet AMAZON, qui montrent que vis-à-vis de la torréfaction, les biomasses peuvent être regroupées en quatre grandes familles, au sein desquelles la cinétique de décomposition ainsi que la nature et le rendement des espèces condensables sont proches. Une caractérisation fine des biomasses sera réalisée en se basant sur le protocole établi dans les projets REGIX et AMAZON. On mesurera en particulier les propriétés suivantes : densité, humidité, PCI, composition élémentaire (C,H, O, N, S, Cl, F, métaux lourds...), taux de cendres, composition des cendres et composition chimique (cellulose, hémicelluloses, lignine, extractibles, sucres constitutifs...).

Une attention sera portée sur le rôle des inorganiques en se posant les questions suivantes :

- Quels sont les incidences des « éléments minoritaires » du bois (métabolites secondaires, inorganique ou minéraux) sur les caractéristiques physiques, mécaniques ou les rendements en conversion thermochimique ?
- Ont-ils un effet catalytique sur les réactions de thermodégradation?
- Si oui, quel éléments minéraux sont responsables (analyse qualitative) et en quelle concentration (analyse quantitative) ?

2. Développement de nouvelles techniques analytiques :

Question : Comment analyser et quantifier l'ensemble des molécules et en particulier celle qui sont très volatiles?

Cette question ne fait pas appel au génie des procédés mais au génie chimique. Comme nous l'avons bien souligné tout au long de ce mémoire, l'étude de la conversion thermochimiques de la biomasse est transdisciplinaire. Pour développer de nouvelles compétences en échantillonnage et analyse des produits condensables issus des différents procédés thermochimiques de valorisation des biomasses (torréfaction, pyrolyse, gazéification et combustion), nous avons identifié la désorption thermique directe. Cette technique apparaît

particulièrement performante en comparaison des traditionnelles techniques d'extraction par solvant qui présentent de nombreux inconvénients (dilution de l'échantillon, perte par évaporation, toxicité...). Préalablement à l'analyse, les espèces présentes dans les effluents gazeux d'un procédé de valorisation thermochimique de biomasse sont adsorbées sur un support (type SPA) sans condensation ni mélange avec un solvant. Ce support est ensuite introduit dans le thermodésorbeur, dont la fonction est d'extraire les composés piégés par chauffage du support sous balayage de gaz vecteur inerte ; les espèces désorbées sont ensuite directement transportées et injectées dans la GCMS. Le large choix de supports adsorbants permet d'envisager ce type d'échantillonnage pour des molécules de natures et de concentrations très variables. Cette technique d'analyse reconnue permettra d'améliorer très sensiblement le nombre de molécules analysées et quantifiées, et en particulier des molécules très volatiles (type formaldéhyde) que nous ne réussissons pas, aujourd'hui, à échantillonner par la technique de condensation classique dans un solvant. L'acquisition de cet équipement renforcera grandement l'efficacité de l'équipe en charge d'étudier la faisabilité d'une valorisation chimique des espèces condensables issues de la torréfaction de biomasses lignocellulosiques.

3. Essais paramétriques :

Question : Quels paramètres pour maximiser la production de condensables ?

La production des condensats de torréfaction sera réalisée dans les dispositifs analytiques de torréfaction du CIRAD et de la JGSEE. Ces réacteurs batch, fonctionnant avec quelques grammes de biomasse, permettent d'effectuer des bilans matières sur un grand nombre d'expériences menées dans des conditions bien contrôlées, notamment de température. Actuellement, les bilans matière bouclent à 2 % près, et la composition d'environ la moitié de la masse des condensables secs est connue. Dans la mesure où l'on souhaite mesurer avec précision l'ensemble des condensables produits, même en très faible quantité, il est prévu en premier lieu de travailler à l'amélioration des bilans matières sur ces deux dispositifs. Pour ce faire, nous chercherons à optimiser le piégeage des condensables et leur quantification à l'aide des analyseurs couplés (GC-MS). L'originalité de cette démarche reposera sur le changement d'échelle qui sera possible grâce au réacteur vibrant du Cirad et celui en cours de développement avec la société Revetch. Les essais seront réalisés dans les conditions typiquement rencontrées dans les procédés de torréfaction, en faisant varier dans une large

gamme les paramètres susceptibles d'influer sur la composition des condensables (type de biomasse, température, temps de séjour, atmosphère gazeuse).

Les valeurs qui pourront être mesurées expérimentalement sont :

- les cinétiques réactionnelles apparentes, en prenant en compte les vitesses de réaction intrinsèques et en tenant compte des limitations liées aux transferts de masse,
- les produits de réactions (condensables, gaz et solide) avec la collecte et l'identification quantitative et qualitatives des coproduits de torréfaction (acides faibles, aromatiques, ...) avec des bilans massiques complets,
- la quantification des coproduits et espèces mineures, qu'il est difficile de quantifier dans des dispositifs très analytiques ayant un faible débit. Pour cela nous développerons de nouvelles techniques analytiques (cf point 2),

4. Caractérisation des condensables

Questions : Quelles molécules chimiques valorisables ?

Cette partie fait appel à l'ingénierie chimique. Il s'agira à l'issue des essais de torréfaction, de dresser une liste des condensables la plus complète possible. L'objectif sera de référencer pour chacun des composés, les propriétés physico-chimiques clés (densité, point d'ébullition, point de fusion, solubilité dans l'eau, solubilité dans l'alcool, solubilité dans l'éther).

Selon les utilisations finales, une sélection des espèces considérées comme potentiellement valorisables, soit en tant que molécules plateformes servant de base à une synthèse ultérieure, soit directement en tant que molécule à haute valeur ajoutée, sera réalisée. Les spécifications en termes de qualité du produit visée seront également précisées.

Plusieurs sociétés industrielles nous ont approchés pour extraire ces molécules depuis le procédé de torréfaction.

II.5 – Autres perspectives

II.5.1 – Biomatériaux issus de la pyrolyse lente

Dans ce mémoire, j'ai choisi de montrer mes activités de recherche portant sur la pyrolyse basse température ou torréfaction. Mais mes travaux concernent également la pyrolyse lente dont les objectifs scientifiques visent à optimiser la transformation de la biomasse en vue

d'améliorer les propriétés des charbons produits – tenue mécanique, réactivité, porosité, teneur en minéraux/métaux – au regard des applications visées, à savoir :

- l'épuration des eaux ou fumées (charbon actif) ;
- la réduction de minerais en sidérurgie (charbon réactif) ;
- l'enfouissement de carbone (biochar : séquestration et amendement des sols) ;

La première application fait actuellement l'objet d'une demande de financement par notre partenaire thaïlandais. Il s'agira d'identifier les biomasses les plus prometteuses pour la production de charbon actif. Des études préliminaires ont montré que la rafle de maïs présentait un potentiel intéressant pour cette application. Nous avons investi dans un four tournant pour la production des charbons qui seront activés physiquement et dans un analyseur de surface spécifique BET. Un master devrait commencer des études courant 2014.

Concernant l'application des charbons pour l'industrie sidérurgique, un travail de thèse qui a démarré en début d'année 2013 sous ma responsabilité sur le thème de la réactivité des charbons est en cours de finalisation. Les travaux s'attachent à décrire les liens entre la nature de la biomasse, les conditions opératoires de pyrolyse (pression notamment) et les propriétés réductrices du charbon. Une ATG de grande capacité fonctionnant sous pression a été développée lors de mon séjour au Brésil. Cet outil est actuellement disponible à la JGSEE et devrait nous permettre de poursuivre les études sur l'effet de la pression sur la qualité des charbons produits.

Enfin une attention sera portée à la dernière application qui concerne la production de biochar. Les objectifs seront notamment :

- d'optimiser la pyrolyse pour accroître les propriétés absorbantes du biochar (porosité)
- d'évaluer l'impact de la nature de la biomasse sur les deux propriétés précédentes.

A l'initiative de plusieurs partenaires européens, nous sommes associés dans le montage d'un réseau Biochar dans le nouvel appel d'offre Marie Curie (H2020). La **Figure 42** résume l'organisation du projet de recherche qui portera sur la filière complète depuis la production du biochar jusqu'à son utilisation finale. Nous Cirad et JGSEE avons été identifiés comme étant l'équipe « procédés ». Nous mènerons les activités relatives à la production du biochar par pyrolyse lente et sous pression.

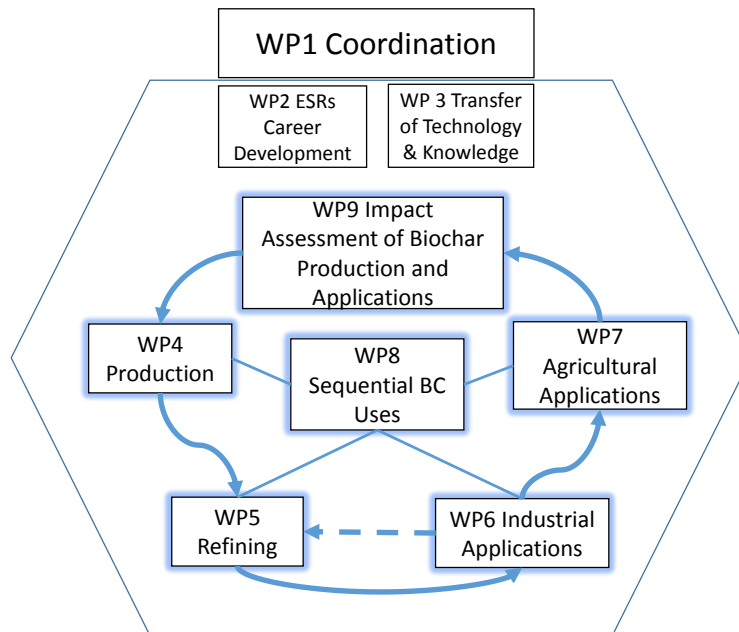


Figure 42 : Représentation schématique du projet de recherche du réseau européen *Biochar-Loop*

II.5.1 –Evaluation des performances environnementales des systèmes biomasse

Enfin au regard des données, la thermochimie apparaît incontestablement comme un domaine multidisciplinaire par excellence. Elle fait coexister trois mondes scientifiques différents : la science des procédés, celle du vivant et celle de l'analyse. Toutes doivent travailler ensemble en vue d'élucider des mécanismes complexes. A ce propos je n'oublie pas combien il est important d'associer des analyses qualitatives et quantitatives adaptées afin de mieux connaître les impacts environnementaux dus au procédé. Dans le domaine de l'évaluation globale et multicritère des impacts environnementaux, l'outil le plus abouti est l'Analyse du cycle de vie (ACV) que je m'efforcerai d'associer à l'ensemble de mes projets de R&D. Cette analyse nécessite d'élaborer des indicateurs de performance ; les travaux dans ce domaine demeurent en général exploratoires. Des compétences spécifiques sont nécessaires, justifiant ainsi la collaboration que je mènerai avec les collègues du Cirad, le pôle pluridisciplinaire Elsa⁶ à Montpellier et d'autres organismes internationaux comme l'UnB⁷, l'Embrapa⁸ et la JGSEE. Cette association de disciplines scientifiques différentes rend envisageable le concept de développement durable cher au Cirad

⁶ Environmental Life cycle and Sustainability Assessment

⁷ Université de Brasília

⁸ Entreprise Brésilienne de Recherche Agricole, liée au ministère de l'Agriculture, de l'Élevage et de l'Approvisionnement

III – CONCLUSION

On peut constater que de nombreuses perspectives de programmes de R&D passionnants sont envisagées pour la suite de mes activités dans le domaine de la valorisation énergétique et chimique de la biomasse. Certains autres sujets ne sont pas détaillés dans le document, comme la R&D à grande échelle qu'il sera possible de mener au Brésil mais aussi en Asie. Il convient de rappeler que notre discipline (Sciences pour l'Ingénieur) est particulièrement impliquée dans les recherches en liaison avec l'industrie. Cet aspect pratique est un plus pour la recherche car très souvent c'est à partir d'un problème industriel, que l'on a tenté de résoudre, que se développe une recherche destinée à être généralisée et à faire progresser notre discipline. Il sera alors possible de rencontrer des problématiques nouvelles, représentatives de situations industrielles, et d'en dégager probablement d'autres pistes de travail. Malgré des avancées notoires, le challenge reste toujours la compréhension, et donc sous-entendue la maîtrise, du couplage entre les phénomènes thermochimiques et la technologie.

Nous avons montré que les procédés ont des degrés de maturité différents : si les programmes de recherche visent l'optimisation de la cogénération à partir de la biomasse, dans le domaine de la production de biocarburants ou produits chimiques, il s'agit de mettre au point des technologies en vue d'un déploiement industriel. Le développement des procédés thermochimiques permettant de produire des molécules chimique à haute valeur ajoutée nécessite encore de lever certains verrous liés à la gestion des composés inorganiques et autres polluants, à la variabilité des propriétés de la biomasse et à l'intégration et optimisation énergétique de l'ensemble des procédés. C'est là l'enjeu essentiel des développeurs industriels même s'il demeure complexe.

Dans l'ensemble des activités décrites, certaines feront directement appel à des compétences thermodynamiques ou physico-chimiques, ce qui reste dans la ligne directe des travaux exposés dans le document, d'autres moins comme le comportement rhéologiques des biomasses ou la formulation mathématique. Beaucoup reste à faire sur la compréhension et l'optimisation des mécanismes réactionnels.

Forts d'une longue expérience sur les terrains du Sud, le Cirad et ses partenaires ont développé des pratiques innovantes de partenariat dont l'objectif est de développer la culture scientifique. C'est dans cet esprit et avec pour ambition de contribuer au développement des pays moins avancés par une recherche de qualité que j'ai mené l'ensemble des activités de R&D décrite dans ce document. Au moment où les modalités de production scientifique amènent à exacerber les compétitions, et donc les exclusions, la recherche pour le développement doit promouvoir les partenariats avec les institutions et les scientifiques des pays dont le système de recherche est fragilisé. Ces partenariats se font sous la forme de dispositifs de recherche et d'enseignements (DP⁹). Le partenariat est un principe fondateur de l'action du Cirad, il est au centre de sa stratégie scientifique. Notre organisme a fait le choix de ne pas posséder d'implantations propres à l'étranger, mais de bâtir et d'ancrer avec ses partenaires des dispositifs de recherche et d'enseignement abordant des thématiques pertinentes, localement, régionalement et globalement.

Pour diriger des recherches, il importe d'approfondir les connaissances fondamentales et expérimentales, ces connaissances sont indispensables mais non suffisantes. Le besoin en matériels de cette connaissance reste très important et coûteux. Afin de répondre à cette attente, je suis conscient de la nécessité de participer à des projets fédératifs.

Enfin, je n'oublie pas notre rôle essentiel dans la l'accompagnement de nos jeunes chercheurs. Il commence par la formation, qui occupe une place importante, puis l'encadrement sur un domaine de recherche. Chaque année, j'ai toujours eu à cœur de proposer des sujets de recherche pour des étudiants de divers niveaux (DUT, Master, élèves ingénieurs). J'ai essayé de leur inculquer une méthodologie de travail, de leur donner une vision critique, de leur faire partager la passion de la recherche afin de découvrir ce qui fait la richesse et la diversité de ce métier. C'est dans ce contexte que je souhaite d'une part continuer à progresser dans le domaine de la thermodynamique et des biomatériaux et d'y apporter ma contribution, et d'autre part de continuer à travailler avec ces jeunes chercheurs afin de :

- Produire des connaissances scientifiques utilisables pour répondre à des enjeux de développement
- Renforcer les compétences scientifiques des partenaires par la formation et l'enseignement supérieur

⁹ Platforms in partnership for research and training

- Identifier les enjeux de développement propres à une région donnée
- Partager des moyens de production scientifique avec l'ensemble des acteurs concernés

Références bibliographiques

- Acharjee, T. C., C. J. Coronella, et al. (2011). "Effect of thermal pretreatment on equilibrium moisture content of lignocellulosic biomass." Bioresource Technology **102**: 4849-4854.
- ADEME (2011). Feuille de route biocarburants avancés, Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie.
- Agency, I. E. (2010). Perspective des technologies de l'énergie: Scénarios et stratégies à l'horizon 2050. OCDE/AIE. Paris.
- Almeida, G., J. O. Brito, et al. (2010). "Alterations in energy properties of eucalyptus wood and bark subjected to torrefaction: The potential of mass loss as a synthetic indicator." Bioresource Technology **101**(24): 9778-9784.
- Arias, B., C. Pevida, et al. (2008). "Influence of torrefaction on the grindability and reactivity of woody biomass." Fuel Processing Technology **89**(2): 169-175.
- Bates, R. B. and A. F. Ghoniem (2013). "Biomass torrefaction: Modeling of reaction thermochemistry." Bioresource Technology **134**: 331-340.
- Batidzirai, B., A. Migno, et al. (2013). "Biomass torrefaction technology: Techno-economic status and future prospects." Energy **62**: 196-214.
- Bergman, P. C. A., A. R. Boersma, et al. (2005). Torrefaction for biomass co-firing in existing coal-fired power stations "BIOCOAL". Petten, Netherland, Energy research Centre of the Netherlands (ECN): 45.
- Bergman, P. C. A. and J. H. A. Kiel (2005). Torrefaction for biomass upgrading. 14th European Biomass Conference & Exhibition, Paris, France.
- Bréchet, T. (2007). L'énergie : mutations passées et mutations en cours Reflets et perspectives de la vie économique. D. B. Supérieur. Bruxelles. **XLVI**: 5-11.
- Brosse, N., El Hage, et al. (2010). "Investigations of chemical modifications of Beech Wood Lignin during heat treatment." Polymer and Degradation Stability **95**(9): 1721-1726.
- C. Di Blasi (2008). "Modeling chemical and physical processes of wood and biomass pyrolysis, ." Prog. Energy Combust. Sci. **34**: 47-90.
- Candelier, K., S. Dumarçay, et al. (2013). "Thermodesorption coupled to GC-MS to characterize volatiles formation kinetic during wood thermodegradation." Journal of Analytical and Applied Pyrolysis **101**: 96-102.
- Chen, H., W. Cheng, et al. (2011). "An evaluation on improvement of pulverized biomass property for solid fuel through torrefaction." Applied Energy **88**(11): 3636-3644.
- Chen, H. and P. kuo (2011). "Isothermal torrefaction kinetics of hemicellulose, cellulose, lignin and xylan using thermogravimetric analysis " Energy **36**: 6451-6460.
- Chen, W.-H., H.-C. Hsu, et al. (2011). "Thermal pretreatment of wood (Lauan) block by torrefaction and its influence on the properties of the biomass. Energy 2011;36(5):3012-21. ." Energy **36**(5): 3012-3021.
- Chen, W.-H. and P.-C. Kuo (2010). "A study on torrefaction of various biomass materials and its impact on lignocellulosic structure simulated by a thermogravimetry." Energy **35**(6): 2580-2586.
- Chen, W. and P. Kuo (2011). "Torrefaction and co-torrefaction characterization of hemicellulose, cellulose and lignin as well as torrefaction of some basic constituents in biomass." Energy **36**: 803-811.
- Chew, J. J. and V. Doshi (2011). "Recent advances in biomass pretreatment -Torrefaction fundamentals and technology." Renewable and Sustainable Energy Reviews **15**(8): 4212-4222.
- Commandré, J., K. Le Than, et al. (2013). Volatiles Yields and solid grindability after torrefaction of various biomass types. Third international conference on thermochemical biomass conversion science-TCbiomass2013, Chicago.

- Commandré, J. and P. Rousset (2010). Torrefaction of biomass: influence of operating conditions on products. WasteEng2010 Conference, Beijing, China.
- Commandré, J. M., Dupont, C., Marrakchy, O., Nocquet, T., Verne-Tournon, C., Da Silva Perez, D., Labalette, F., Rousset, P., (2012). Torrefaction Behaviour of various type of biomasses types: kinetic s of solid mass loss and release of volatiles. IWBTE, Albi, France.
- Commandré, J. M., P. Rousset, et al. (2010). Torrefaction of biomass: influence of operating conditions on products. WasteEng2010 Conference, Beijing, China,.
- Dhungana, A. (2011). Torrefaction of biomass. Master of Applied Science, Dalhousie University.
- Di Blasi, C. and M. Lanzetta (1997). "Intrinsic kinetics of isothermal xylan degradation in inert atmosphere." J. Anal. Appl. Pyrolysis **40-41**: 287-303.
- Dirion, J.-L. (2014). Développement d'outils pour l'optimisation des procédés de valorisation thermique de la biomasse : de la conception d'expériences optimales en analyse thermique à la modélisation des fours tournants HDR, Ecole des Mines d'Albi.
- Dumarçay, S., A. Pétrissans, et al. (2013). "Thermodesorption coupled to GC-MS to characterize volatiles formation kinetic during wood thermodegradation." Journal of Analytical and Applied Pyrolysis **101**: 96-102.
- Froment, A. K. (2013). R&D dans les domaines « Sûreté des réacteurs» et « Valorisation énergétique de la biomasse» : une approche thermodynamique et physico-chimique commune... HDR, IMEP2/CEA.
- Hakkou, M., M. Pétrissans, et al. (2005). "Investigation of wood wettability changes during heat treatment on the basis of chemical analysis " Polymer and Degradation Stability **89**(1-5).
- Hsu, T. A. (1996). Pretreatment of Biomass. Handbook on Bioethanol, Production and Utilization. C. E. Wyman. Washington, DC., Taylor & Francis.
- IEA (2012). Possible effect of torrefaction on biomass trade: 48.
- Inari, G. N. (2008). Contribution à la compréhension des modifications moléculaires et macromoléculaires intervenant lors du traitement thermique du bois-Effet sur la réactivité chimique et sur la durabilité du matériau. PhD, Université Henri Poincaré.
- Inari, G. N., M. Pétrissans, et al. (2009). "Elemental composition of wood as a potential marker to evaluate heat treatment intensity." Polymer Degradation and Stability **94**(3): 365-368.
- Inari, G. N., P. Pétrissans, et al. (2007). "Chemical reactivity of Heat Treated Wood." Wood Science and Technology **41**: 157-158.
- Kleinschmitt, C. (2012). Overview of international developpement in torrefaction. Kema. ET Arnhem, Kema Netherland BV.
- Leboeuf, A., J. Commandré, et al. (2012). Influence of nature of biomass on grindability after torrefaction. IWBTE, Albi, France.
- Lesueur, G. (2013). Caractérisation détaillée des produits de la torréfaction de biomasse. Montpellier, Université Technologique de Compiègne: 64.
- Li, H., Xinhua_Liu, et al. (2011). "Torrefaction of sawdust in a fluidized bed reactor." Bioresource Technology **103**(1): 453-458.
- Melin, S. (2011). Torrefied wood, a new emerging energy carrier. CCPC. Canada.
- Melkior, T., S. Jacob, et al. (2012). "NMR analysis of the transformation of wood constituents by torrefaction." Fuel **92**(1): 271-280.
- Mosier, N., C. Wyman, et al. (2005). "Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass." Bioresource Technology **96**(6): 673-686.
- Mousdale, D. M. (2008). Biofuels. Biotechnology, Chemistry and Sustainable Development. Cambridge, St ed. Boca Raton1, FL: CRC Press-Taylor & Francis Group.

- Mousques, P., J. L. Dirion, et al. (2001). "Modeling of solid particles pyrolysis. ." Journal of Analytical and Applied Pyrolysis **58-59**: 733-745.
- Nguila Inari, G., M. Petrissans, et al. (2007). " Chemical reactivity of heat-treated wood." Wood Sci. Technol **41**(2): 157-168.
- Nocquet, T. (2011). Mass loss and gas release during torrefaction of biomass and its compounds. International Workshop of Biomass Torrefaction for Energy. E. d. M. d'Albi. Albi, France.
- Park, J., J. Meng, et al. (2013). "Transformation of lignocellulosic biomass during torrefaction." J. Anal. Appl. Pyrolysis **100**: 199-206.
- Peduzzi, E., G. Boissonet, et al. (2014). "Torrefaction modelling for lignocellulosic biomass conversion processes." Energy <http://dx.doi.org/10.1016/j.energy.2014.03.086>.
- Peng, J., J. Lim, et al. (2012). "Development of Torrefaction Kinetics for British Columbia Softwoods." International Journal of Chemical Reactor Engineering **10**(1).
- Pentananunt, R., A. Rahman, et al. (1990). "Upgrading of biomass by means of torrefaction." Energy **15**(12): 1175-1179.
- Perré, P. and I. W. Turner (1999). "TransPore: A Generic Heat and Mass Transfer Computational Model for Understanding and Visualising The Drying Of Porous Media." Drying Technology Journal **17**(7): 1273-1289.
- Perré, P., W. Turner, et al. (2013). "A comprehensive dual-scale wood torrefaction model: Application to the analysis of thermal run-away in industrial heat treatment processes." International Journal of Heat and Mass Transfer **64**(838-849).
- Pétrissans, A., R. Younsi, et al. (2012). "Experimental and numerical analysis of wood thermodegradation : Mass loss kinetics " Journal of thermal analysis and calorimetry **109**(2): 907-914.
- Phanphanich, M. and S. Mani (2011). "Impact of torrefaction on the grindability and fuel characteristics of forest biomass " Bioresource Technology **102**(2): 1246-1253.
- Prins, M. J., K. J. Ptasinski, et al. (2006). "Torrefaction of wood Part 2. Analysis of products." J. Anal. Appl. Pyrolysis **77**: 35-40.
- Repellin V, Govin A, et al. (2010). "Modelling anhydrous weight loss of wood chips during torrefaction in a pilot kiln." Biomass and Bioenergy **34**: 602-609.
- Repellin, V., A. Govin, et al. (2010). "Energy requirement for fine grinding of torrefied wood." Biomass and Bioenergy **34**(7): 923-930.
- Rodrigues, T. O. and P. Rousset (2009). "Effects of torrefaction on energy properties of Eucalyptus grandis wood." Cerne, Lavras **15**(4): 446-452.
- Rousset, P., C. Aguiar, et al. (2011). "Torrefaction of bamboo to enhance combustible properties." Bioresource Technology **102**: 8225-8231
- Rousset, P., C. Aguiar, et al. (2013). "Torrefaction of Babassu: A Potential Utilization Pathway." BioResource **8**(1).
- Rousset, P., D. Davrieux, et al. (2010). "Characterisation of the torrefaction of beech wood using nirs: combined effects of temperature and duration." Biomass and Bioenergy **35**(3): 1219-1226.
- Rousset, P. and F. Karina (2013). "Change in Particle Size Distribution of Torrefied Biomass during Cold Fluidization." Energy **10.1016/j.energy.2013.01.030**.
- Rousset, P., C. Lapierre, et al. (2009). "Effect of severe thermal treatment on spruce and beech wood lignins." Annals of Forest Science **66**(1).
- Rousset, P. and L. Macedo (2012). "Biomass torrefaction under different oxygen concentrations and its effect on the composition of the solid by-product." Journal of Analytical and Applied Pyrolysis **96**: 86-91.
- Rousset, P., T. Petithuguenin, et al. (2012). "The fluidization behaviour of torrefied biomass in a cold model." Fuel **102**: 256-263.

- Rousset, P., I. W. Turner, et al. (2006). "Choix d'un modèle de pyrolyse ménagée du bois à l'échelle de la microparticule en vue de la modélisation macroscopique." Ann. For. Sci **63**: 213-229.
- Seiler, J. M. and C. Hohwiller (2010). "Technical and economical evaluation of enhanced biomass to liquid fuel processes." Energy **35**: 3587-3592.
- Shang, L., J. Ahrenfeldt, et al. (2013). "Changes of chemical and mechanical behavior of torrefied wheat straw." Biomass and Bioenergy **40**(0): 63-70.
- Shen, D. K., S. Gu, et al. (2010). "Thermal degradation mechanisms of wood under inert and oxidative environments using DAEM methods." Bioresource Technology **102**(2): 2047-2052.
- Sierra, R., A. Smith, et al. (2008). "Producing fuels and chemicals from lignocellulosic biomass." Chemical Engineering Progress **104**(8): 10-18.
- Turner, I. W., P. Rousset, et al. (2010). "An experimental and theoretical investigation of the thermal treatment of wood (*Fagus sylvatica* L.) in the range 200–260°C." International Journal of Heat and Mass Transfer **53**: 715-725.
- Union Européenne (2010). renewable energy policy. EU. Bruxelles.
- Van der Stelt, M. J. C., H. Gerhauser, et al. (2011). "Biomass upgrading by torrefaction for the production of biofuels: A review." Biomass and Bioenergy **35**: 3748-3762.
- Wannapeera, J., B. Fungtammasan, et al. (2011). "Effects of Temperature and Holding Time during Torrefaction on the Pyrolysis Behaviors of Woody Biomass." Journal of Analytical and Applied Pyrolysis **92**(1): 99-105.
- Yang, H. and H. Chen (2007). "Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis." Fuel **86**: 1781-1788.