



# **Amélioration des propriétés des huiles pyrolytiques**

## **Par hydrotraitement de la biomasse**

**Thèse**

**Etienne Le Roux**

**Doctorat en sciences du bois**

Philosophiae Doctor (Ph.D.)

Québec, Canada

© Etienne Le Roux, 2015



# Résumé

La nécessité de trouver une alternative aux ressources fossiles dans les domaines énergétique et chimique oriente une partie de la recherche vers la valorisation de la biomasse. Le procédé thermo-chimique de pyrolyse rapide suscite beaucoup d'intérêts depuis quelques années car il permet de produire majoritairement une phase liquide, appelée biohuile à partir d'une biomasse. Celle-ci possède le potentiel de devenir un biocombustible ou un biocarburant mais un certain nombre de caractéristiques physico-chimiques freine son application. Les hémicelluloses et les cendres à travers leurs produits de dégradation ou leur rôle catalytique sont à l'origine de l'acidité, de l'instabilité et du faible pouvoir calorifique de l'huile pyrolytique.

Dans cette thèse, pour améliorer la qualité de la biohuile, la biomasse a été hydrotraitée avant d'être pyrolysée. Les biomasses étudiées sont des billes de faible diamètre de peuplier faux tremble (*Populus tremuloides*) et d'épinette blanche (*Picea glauca*), deux essences répandues dans la région du Bas Saint Laurent au Québec. Elles ont été mises sous forme de copeaux avant de subir l'hydrotraitement. Ce prétraitement a permis d'éliminer une partie des hémicelluloses et des cendres du peuplier et de l'épinette. Une partie des lignines du peuplier se retrouve également solubilisée par le traitement appliqué à haute sévérité.

L'influence des modifications chimiques occasionnées par l'hydrotraitement sur le comportement pyrolytique des biomasses a été étudiée par pyrolyse-chromatographie en phase gazeuse couplée à une spectrométrie de masse menée sous des conditions simulant la pyrolyse Auger pour la production de l'huile. Les composés phénoliques, dérivés des lignines, sont les constituants majoritaires des huiles pyrolytiques. Une augmentation de la teneur en anhydrosucres, principalement du lévoglucosane, a été observée pour les huiles issues de la pyrolyse de biomasse prétraitée. Ce phénomène est accentué si la vitesse de chauffe du procédé de pyrolyse augmente.

L'influence de l'hydrotraitement sur la qualité de la biohuile a été évaluée pour le peuplier faux-tremble. Le procédé de pyrolyse a été effectué au moyen d'une unité laboratoire de pyrolyse Auger. Même si l'impact sur le rendement ne semble pas évident, l'hydrotraitement a permis d'améliorer les propriétés physicochimiques de l'huile pyrolytique tels que la teneur en eau, le pouvoir calorifique, et le point d'éclair. En revanche, le pH acide de l'huile pyrolytique est maintenu.

Mots clés : biomasse forestière, peuplier faux tremble, épinette blanche, pyrolyse, biohuile ou huile pyrolytique, hydrotraitement, réacteur Auger, pyrolyse GC-MS.



# Summary

The need to find an alternative to fossil resources as source of energy and chemicals has directed the research towards the valorization of biomass. Nowadays there is a growing interest for the thermochemical process of fast pyrolysis because of its major product, liquid bio-oil. Currently, some of its physical and chemical properties impede the direct application of bio-oil as fuel. The thermal degradation of hemicelluloses generates oxygenated compounds which cause the acidity and the instability of the bio-oil. Ash constituents catalyze secondary pyrolysis reactions which decrease the quality of bio-oil.

In order to improve the bio-oil quality, the biomass is subjected in this project to a hydrothermal pretreatment before pyrolysis. Two woody biomasses, which are widespread in the forest of Bas-Saint Laurent (Quebec, Canada), are studied: trembling aspen (*Populus tremuloides*) and white spruce (*Picea glauca*). The whole logs are converted into wood chips before the hydrotreatment. This pretreatment was determined to remove hemicelluloses and ash from woody biomass. Moreover a partial solubilisation of lignins is observed for aspen.

The impact of the pretreatment on pyrolytic behavior of woody biomasses has been studied by an analytical pyroprobe with a gas chromatograph coupled with a mass spectrometer using a protocole simulating the pyrolysis process. The phenolic compounds, derived from the degradation of lignins, are the major constituents of the bio-oil. A substantial increase of anhydrosugars content is noticed in the case of the bio-oil produced from pretreated biomass. This phenomenon is enhanced if the pyrolysis is performed at a high heating rate.

The influence of the pretreatment on the bio-oil quality has been evaluated only for the trembling aspen. The pyrolysis process has been performed in a mobile pyrolysis Auger reactor. Even if the hydrotreatment seemed to have no impact on the bio-oil yield, it appeared to improve bio-oil characteristics such as water content, heating value and flash point, Nevertheless, the acid pH of bio-oil remained unchanged.

Key words: forest biomass, trembling aspen, white spruce, fast pyrolysis, bio-oil, Auger reactor, hydrothermal pretreatment



# Tables des matières

Résumé .....	iii
Summary .....	v
Tables des matières .....	vii
Listes des Figures .....	xi
Liste des Tableaux .....	xiii
Remerciements .....	xv
Avant-propos .....	xvii
Introduction .....	1
1. Revue de littérature .....	3
1.1. Biomasse lignocellulosique .....	3
1.1.1. Hémicelluloses .....	3
1.1.2. Cellulose .....	4
1.1.3. Lignines .....	5
1.1.4. Extractibles organiques et inorganiques .....	6
1.2. Comportement thermique de la biomasse lignocellulosique .....	6
1.2.1. Historique de l'étude de la dégradation thermique de la biomasse par analyse thermique .....	8
1.2.2. Analyse Py-GC/MS de la biomasse .....	10
1.3. Pyrolyse rapide .....	16
1.3.1. Historique du procédé de pyrolyse rapide .....	16
1.3.2. Conception de réacteurs de pyrolyse .....	18
1.3.3. Réacteur de pyrolyse de type Auger .....	20
1.4. Caractérisation d'une biohuile .....	23
1.4.1. Analyse des propriétés physiques et chimiques .....	23
1.4.2. Composition chimique d'une biohuile .....	28
1.5. Amélioration de la qualité de l'huile pyrolytique .....	29
1.5.1. Limites technologiques de la biohuile .....	29
1.5.2. Amélioration par apport de catalyseurs .....	30
1.5.3. Amélioration par traitement direct de la biohuile .....	30
1.5.4. Amélioration par prétraitement chimique de la biomasse de départ .....	31
1.6. Amélioration de la qualité de la biohuile par prétraitement hydrothermique de la biomasse de départ .....	33
1.6.1. Fractionnement de la biomasse par hydrotraitement .....	33
1.6.2. Effet d'un hydrotraitement sur la qualité de l'huile pyrolytique .....	36
2. Objectifs de la thèse .....	41
3. Matériels et méthodes .....	43
3.1. Biomasse forestière .....	43
3.2. Hydrotraitement .....	43
3.2.1. Description du prétraitement et conditions opératoires .....	43
3.2.2. Analyse du bois prétraité .....	45
3.2.2.1. Analyse élémentaire .....	45
3.2.2.2. Analyse immédiate .....	45
3.2.2.3. Analyse chimique .....	46
3.3. Analyse Py-GC/MS .....	46
3.4. Pyrolyse rapide .....	48
3.4.1. Préparation de la biomasse : prétraitement puis séchage/broyage .....	48
3.4.2. Description du système pyrolytique .....	48
3.4.3. Conditions opératoires de pyrolyse rapide .....	51
3.4.4. Rendement en biohuile, biochar et gaz non condensables .....	52
3.4.5. Propriétés physiques et chimiques et composition chimique de la biohuile produite .....	52
3.4.5.1. Analyse de la qualité de l'huile pyrolytique .....	52
3.4.5.2. Analyse élémentaire de la biohuile .....	53
3.4.5.3. Composition chimique de la biohuile .....	53
3.4.5.4. Analyse du biochar .....	54

4.	Characterisation of the thermally pre-treated forest biomass .....	55
4.1.	Résumé.....	55
4.2.	Abstract.....	55
4.3.	Introduction .....	55
4.4.	Methods .....	56
4.4.1.	Materials.....	56
4.4.2.	Wet Torrefaction System.....	56
4.4.3.	Chemical Analysis.....	57
4.4.4.	Proximate Analysis.....	57
4.4.5.	Elementary Analysis.....	57
4.4.6.	Thermogravimetric Analysis .....	57
4.5.	Results and discussion .....	57
4.6.	Conclusions .....	63
5.	Analytical pyrolysis of hot water pretreated forest biomass .....	65
5.1.	Résumé.....	65
5.2.	Abstract.....	65
5.3.	Introduction .....	66
5.4.	Experimental .....	67
5.4.1.	Wet torrefied biomass production.....	67
5.4.2.	Pyrolysis—gas chromatography/mass spectrometry .....	68
5.5.	Results and discussions.....	69
5.5.1.	Effect of pyrolysis operating conditions on pyrolysis product yields .....	70
5.5.1.1.	100 °C/min pyrolysis.....	70
5.5.1.2.	1000 °C/min pyrolysis .....	71
5.5.2.	Effect of pyrolysis operating conditions on chemical distribution of pyrolysis products .....	72
5.5.2.1.	Phenolics .....	75
5.5.2.2.	Fatty acids.....	78
5.5.2.3.	Acids .....	78
5.5.2.4.	Anhydrosugars.....	79
5.5.2.5.	Furans.....	81
5.5.2.6.	Ratio carbohydrates/lignins derivatives.....	82
5.6.	Conclusions .....	84
6.	Impact of a Pressurized Hot Water Treatment on the quality of bio-oil produced from aspen.....	85
6.1.	Résumé.....	85
6.2.	Abstract.....	85
6.3.	Introduction .....	86
6.4.	Experimental .....	87
6.4.1.	PHWT biomass production.....	87
6.4.2.	Grinding of untreated and pre-treated biomass.....	88
6.4.3.	Pyrolysis system.....	88
6.4.4.	Bio-oil analysis .....	89
6.5.	Results and Discussion.....	89
6.5.1.	Effect of PHWT on wood grinding .....	90
6.5.2.	Effect of PHWT on bio-oil yields.....	91
6.5.3.	Effect of PHWT on chemical and physical properties of the bio-oil .....	92
6.5.4.	Effect of PHWT on elementary composition of the bio-oil .....	93
6.5.5.	Effect of PHWT on bio-oil chemical composition as determined by GC/MS.....	94
6.6.	Conclusions .....	97
	Conclusions générales .....	99
	Bibliographie.....	103
	Annexe 1 Biomasse.....	111
	Annexe 2 Prétraitement.....	113
	Annexe 3 Analyse Py-GC/MS .....	117
	Annexe 4 Pyrolyse rapide.....	125
	Annexe 5 Propriétés physiques et chimiques de l'huile pyrolytique .....	129

Annexe 6 Composition chimique de l'huile pyrolytique.....	135
Annexe 7 Influence de l'augmentation du flux d'azote sur la qualité de l'huile pyrolytique.....	147
Annexe 8 Analyse du biochar.....	151



# Listes des Figures

Figure 1.1 Sucres constitutifs des hémicelluloses du bois .....	4
Figure 1.2 Fragment de cellulose .....	5
Figure 1.3 Molécules précurseurs des lignines .....	5
Figure 1.4 Fragment de lignines de feuillu (repris [3]) .....	6
Figure 1.5 Mécanisme réactionnel de transglycolysation proposé par Shafizadeh [11] .....	11
Figure 3.1 Ensemble de prétraitement : réacteur sous pression + contrôleur de température + thermocouple ....	44
Figure 3.2 Ensemble de refroidissement : enceinte calorifique + bain réfrigérant .....	44
Figure 3.3 Unité mobile de pyrolyse type Auger .....	49
Figure 3.4 Système d'alimentation : trémie + sas .....	49
Figure 3.5 Réacteur de pyrolyse .....	50
Figure 3.6 Vue intérieure du réacteur Auger .....	50
Figure 3.7 Système de collecte de l'huile pyrolytique .....	51
Figure 4.1 Chemical analysis of trembling aspen biomass with respect to severity factor (dry basis) .....	59
Figure 4.2 Chemical analysis of white spruce biomass with respect to severity factor (dry basis) .....	60
Figure 4.3 Ratio C/O for wet torrefied and reference wood samples .....	61
Figure 4.4 DTG profiles for trembling aspen and wet torrefied aspen .....	62
Figure 4.5 DTG profiles for white spruce and wet torrefied spruce .....	62
Figure 5.1 Total peak area values for PHWT trembling aspen (S=0 – untreated; S= 3,9 pretreated at 175 °C; S= 4,6 at 195 °C and S= 5.2 at 215 °C).fast pyrolyzes performed at heating rate of 1000 °C/min and temperatures 350 °C, 400 °C, 450 °C and 500 °C. ....	71
Figure 5.2 Total peak area values for PHWT white spruce (S=0 – untreated; S= 3,9 pretreated at 175 °C; S= 4,6 at 195 °C and S= 5.2 at 215 °C) fast pyrolyzes performed at heating rate of 1000 °C/min and temperatures 400 °C, 450 °C, 500 °C and 550 °C. ....	72
Figure 5.3 Chromatogram of trembling aspen pyrolysis products obtained from Py-GC/MS performed at heating rate of 1000 °C/min and 450 °C. ....	73
Figure 5.4 Ratio S/G for PHWT trembling aspen (S=0 – untreated; S= 3,9 pretreated at 175 °C; S= 4,6 at 195 °C and S= 5.2 at 215 °C) fast pyrolyses performed at heating rate of 1000 °C/min and temperatures 350 °C, 400 °C, 450 °C and 500 °C.,.....	77
Figure 5.5 Peak area% of 3-methyl-2, 4(3H, 5H) furandione (3-MFD) and 5-hydroxymethyl-2-furancarboxaldehyde (5-HMF) for PHWT trembling aspen (S=0 – untreated; S= 3,9 pretreated at 175 °C; S= 4,6 at 195 °C and S= 5.2 at 215 °C) fast pyrolyses performed at heating rate of 100 °C/min and temperatures 350 °C, 400 °C, 450 °C and 500 °C. ....	81
Figure 5.6 Ratio carbohydrates/lignin (C/LD) for PHWT trembling aspen (S=0 – untreated; S= 3,9 pretreated at 175 °C; S= 4,6 at 195 °C and S= 5.2 at 215 °C) fast pyrolyses performed at heating rate of 100 °C/min and temperatures 350 °C, 400 °C, 450 °C and 500 °C and for PHWT white spruce performed at the same rate and temperatures 400 °C, 450 °C, 500 °C and 550 °C. ....	83
Figure 5.7 Ratio carbohydrates/lignin (C/LD) for PHWT trembling aspen (S=0 – untreated; S= 3,9 pretreated at 175 °C; S= 4,6 at 195 °C and S= 5.2 at 215 °C) fast pyrolyses performed at rate of 1000 °C/min and temperatures 350 °C, 400 °C, 450 °C and 500 °C and for PHWT white spruce performed at the same rate and temperatures 400 °C, 450 °C, 500 °C and 550 °C. ....	83
Figure 6.1 Particle size distribution of untreated (S=0) and pre-treated (S=4.6) aspen pre ground by a cutting mill using a bottom sieve of 4 mm.....	90
Figure 6.2 Particle size distribution of untreated (S=0) and pre-treated (S=4.6) aspen ground by a cutting mill using a bottom sieve of 2 mm.....	91



# Liste des Tableaux

Tableau 1.1 Profil de température du réacteur Auger 1 <sup>ère</sup> génération de l'Université d'état du Mississippi.....	21
Tableau 1.2 Récapitulatif de pyrolyse rapide de biomasse forestière effectuée au moyen d'un réacteur Auger ..	25
Tableau 1.3 Critères requis par la norme ASTM D7544 [71].....	28
Tableau 1.4 Récapitulatif des conditions de prétraitements acides et basiques sur des échantillons de pin, inspiré de Hassan <i>et al</i> [99].....	32
Tableau 3.1 Relation entre la température de prétraitement et le facteur de sévérité S.....	45
Table 4.1 Severity factor of the wet torrefaction process.....	58
Table 4.2 Proximate analysis for raw/torrefied trembling aspen and white spruce.....	61
Table 5.1 Chemical composition of wood biomass pretreated under different PHWT conditions (wt % $\pm$ standard deviation %) [135].....	68
Table 5.2 Results of the ANOVA analysis performed on the total peak area value and the area % of each chemical family obtained from the Py-GC/MS carried out at 100 °C/min. Significant effect (+), non-significant effect (-).....	70
Table 5.3 Results of the ANOVA analysis performed on the total peak area value and the area % of each chemical family obtained from the Py-GC/MS carried out at 1000 °C/min. Significant effect (+), non-significant effect (-).....	70
Table 5.4 List of identified compounds from a Py-GC/MS performed at rate of 1000 °C/min and 450 °C on trembling aspen sample .....	73
Table 5.5 Composition of the pyrolysis products obtained at the heating rate of 100 °C/min under different pyrolysis conditions from pretreated trembling aspen (TA) and from white spruce (WS) (average peak area % $\pm$ standard deviation %)......	75
Table 5.6 Composition of the pyrolysis products obtained at the heating rate of 1000 °C/min under different pyrolysis conditions from pretreated trembling aspen (TA) and from white spruce (WS) (average peak area % $\pm$ standard deviation %)......	76
Table 6.1 Chemical and proximate analysis of untreated, S=0, and pre-treated, S=4.6, aspen (wt% $\pm$ standard deviation %)......	90
Table 6.2 Products yields from fast pyrolysis of untreated and pre-treated aspen performed at different operating conditions (wt %, db) .....	91
Table 6.3 Chemical and physical properties of bio-oil produced from untreated and pre-treated aspen.....	92
Table 6.4 Elementary analysis of bio-oil produced from untreated and pre-treated aspen (wt% $\pm$ standard deviation %)......	94
Table 6.5 Chemical composition of bio-oil produced from untreated and pre-treated aspen (peak area % $\pm$ standard deviation %)......	95



# Remerciements

Je remercie le Pr Tatjana Stevanovic, ma directrice de m'avoir donné l'opportunité de faire mes preuves dans le domaine scientifique ainsi que le Dr Papa Niokhor Diouf, mon co-directeur, pour son aide précieuse et pour les différents conseils suggérés tout au long de la thèse.

Je voudrais remercier le Dr. Mounir Chouch pour ses conseils en matière de pyrolyse.

Je remercie vivement la scierie Groupe BSL et la Coopérative de la Matapédia pour nous avoir fourni en biomasse.

Je remercie les différents techniciens du CRMR à l'Université Laval sans qui cette thèse aurait été plus difficile à réaliser : Yves Bédard pour sa grande patience devant ma maladresse, Sylvain Auger, Jean Ouellet, Luc Germain et Daniel Bourgeault.

Je remercie également tout le personnel du SEREX pour son accueil lors de mes différents stages. Je remercie plus particulièrement Caroline Rousseau et Tommy Savoie pour l'aide apportée.

Merci aux post-doctorants Mariana Royer et Yannick Viano pour leur connaissance chimique et leur côté pratique.

Merci à Claudia Caceres pour ses éclaircissements en matière d'analyse ANOVA.

Je remercie le personnel administratif du CRMR et de la Faculté de foresterie, géographie et géomatique pour leur gentillesse et leur disponibilité à tout moment. Je tiens aussi à remercier tous les professeurs en sciences du bois que j'ai pu côtoyer durant ma scolarité pour leur pédagogie et leur connaissance approfondie sur leur sujet.

Un grand merci à la communauté péruviano-brésilienne du CRMR pour avoir décoincé mes pas de danse. Merci également à toutes les personnes que j'ai côtoyées au bureau 2356, merci à Shawn d'avoir laissé la cafetière au bureau après son départ. Merci à toutes les personnes croisées au cours de ma thèse, lors du soccer en salle, lors du football gaélique, ainsi que lors de mes passages à la librairie Première Issue pour m'avoir aidé à construire ma vie à Québec.

Une pensée pour ma famille et mes amis en France qui m'ont poussé à partir à la découverte du Nouveau Monde. Merci pour leur soutien. Enfin spéciale dédicace à ma DJ qui a ambiancé ma thèse.



# Avant-propos

Cette thèse a été soutenue financièrement et techniquement par un ensemble de partenaires :

- Industriels, UNIBOARD inc. usine Sayabec et la Coopérative Forestière de la Matapédia (CFM) ;
- Institutionnels, le Consortium de Recherche et Innovations en Bioprocédés Industriels au Québec (CRIBIQ).

Le projet a été réalisé au sein du Centre de Recherche pour les Matériaux Renouvelables (CRMR) sous la direction du Pr. Tatjana Stevanovic (Université Laval, Québec, Québec, Canada) et sous la co-direction de Dr. Papa Niokhor Diouf (SErVICES de Recherche et d'EXpertise en transformation des produits forestiers, SEREX). Il a été effectué à la Faculté de foresterie, géographie et géomatique de l'Université Laval dans le cadre d'un doctorat en Sciences en Bois. Le rapport final du projet a été écrit sous forme de thèse par publications dont les références détaillées sont :

- Le Roux, E., Diouf, P.N., Stevanovic, T., Characterization of the properties of thermally pre-treated forest biomass, J--J. Sci. Technol. For. Prod. Process. 2 (2012) 33–37 ;
- Le Roux, E., Diouf, P.N., Stevanovic, T., Analytical pyrolysis of hot water pretreated forest biomass, Acceptée pour une publication dans la revue Journal of Analytical and Applied Pyrolysis ;
- Le Roux, E., Diouf, P.N., Stevanovic, T., Impact of a Pressurized Hot Water Treatment on the quality of bio-oil produced from aspen, Soumis en octobre 2014 à la revue Biomass & Bioenergy.

Les résultats concernant le prétraitement de la biomasse forestière ont fait l'objet d'une présentation orale lors du :

- 3<sup>rd</sup> International Forest Biorefinery Symposium, PaperWeek 2013 Canada, qui s'est déroulé du 6 au 7 février 2012 à Montréal, Québec, Canada

La thèse a également été l'objet d'autres présentations orales :

- Colloque du Centre de Recherche sur le Bois (CRB), le 25 Novembre 2011, Québec, Québec, Canada ;
- 80<sup>ème</sup> Congrès de l'Association Francophone pour le Savoir (ACFAS), le 07 Mai 2012, Montréal, Québec, Canada ;
- Séminaire II dans le cadre du cours SBO 8001, à l'Université Laval, session Hiver 2013, le 18 Avril 2013, Québec, Québec, Canada.

Les résultats concernant l'analyse pyrolyse-chromatographie en phase gazeuse couplée à une spectrométrie de masse ont fait l'objet d'un poster scientifique présenté à l'occasion du :

- 13<sup>ème</sup> atelier européen sur les matières lignocellulosiques et la pâte à papier (EWLP, European Workshop on Lignocellulosics and Pulp), qui s'est déroulé du 24 au 27 juin 2014 à Séville, Andalousie, Espagne.
- L'acte de colloque a été publié dans les Proceedings : Le Roux, E., Diouf, P.N., Stevanovic, T., Effect of wet torrefaction pretreatment on the composition of bio-oil from forest biomass, Proceedings 13th EWLP, 2014, 491 – 494.

# Introduction

La société actuelle est fortement dépendante des ressources fossiles. Que ce soit dans le domaine des matériaux, de la chimie ou de l'énergie, les ressources fossiles, principalement le pétrole, sont indispensables. De plus, la demande sans cesse grandissante, notamment au niveau énergétique, renforce cette tendance. Pourtant, l'exploitation et l'utilisation de la ressource pétrolière est à l'origine de bien des problèmes environnementaux de la planète. Tout d'abord, bien que les technologies de détection et d'extraction évoluent sans cesse, le pétrole est une ressource non-renouvelable. Cette raréfaction progressive pourrait entraîner une augmentation des coûts pour tous les produits dérivés du pétrole ainsi qu'une plus grande tension autour des rares lieux de production. La sécurité énergétique de nombreux pays serait alors en danger. D'un point de vue environnemental, l'utilisation massive de combustibles fossiles est responsable des émissions de gaz à effet de serre dans l'atmosphère qui contribuent aux bouleversements écologiques et climatiques de ces dernières décennies.

Face à ces menaces potentielles, les instances internationales ont décidé de réagir. Par exemple, le protocole de Kyoto, entré en vigueur en 2005, prévoyait de réduire les émissions de gaz à effet de serre de 5,2 % par rapport à leur niveau de 1990. Cela implique donc une diminution de notre consommation en ressource pétrolière. Dans la recherche de solutions durables pour la planète, l'utilisation de la biomasse d'origine forestière (deuxième génération) se pose comme une alternative. C'est une ressource abondante, présente partout dans le monde. Elle possède l'avantage de présenter un bilan carbone (volume de CO<sub>2</sub> émis lors de la combustion de la biomasse par rapport au volume absorbé lors de la croissance de la biomasse) quasi nul. Son empreinte écologique est donc faible. C'est une ressource qui peut être produite et consommée localement. Elle peut se présenter sous plusieurs formes : cultures énergétiques, résidus agricoles, bois, résidus forestiers, déchets de l'industrie papetière, déchets verts municipaux. Pour valoriser ces différentes biomasses, le concept de bioraffinerie s'est peu à peu développé. Suivant le fonctionnement des raffineries pétrolières, une bioraffinerie regroupe de multiples procédés pour convertir la biomasse en produits à haute valeur ajoutée.

Le Québec possède de vastes étendues forestières. La valorisation du bois fait donc partie intégrante du développement de la région. L'industrie de pâtes et papiers, hier fleuron de l'économie québécoise, traverse depuis quelques années une crise profonde. La recherche de nouveaux produits issus de la biomasse forestière est une des solutions pour assurer le futur de cette industrie. De plus, l'entretien et l'aménagement des forêts produisent aujourd'hui un volume important de bois de faible valeur commerciale. Valoriser ces résidus, les intégrer dans un projet de bioraffinerie apporterait une plus-value indéniable à l'industrie du bois et/ou à l'industrie chimique. Au Canada, la pyrolyse rapide, conversion thermochimique produisant majoritairement de l'huile pyrolytique ou biohuile, fait l'objet de recherche industrielle et universitaire depuis de nombreuses années [1]. Une récente étude menée conjointement par l'Association des produits forestiers du Canada, Ressources naturelles Canada et FPInnovations [1] a identifié le procédé de pyrolyse rapide, intégré à un ensemble de

bioraffinage comprenant les scieries et les industries de transformations du bois, comme une technologie économiquement intéressante. À titre de réalisation à l'échelle industrielle, les six usines de pyrolyse rapide opérées par l'entreprise Ensyn peuvent être citées en exemple. En mars 2014, Ensyn a annoncé avoir signé un contrat pour fournir en combustible de chauffage le Memorial Hospital de North Conway au New Hampshire (États-Unis) [2]. Ceci portera la production en huile pyrolytique de l'usine Ensyn située à Renfrew (Ontario) à onze millions de litres par an d'ici la mi 2014.

Mon projet de thèse s'inscrit dans ce cadre, c'est-à-dire développer les connaissances et les procédés en matière de transformation de la biomasse forestière. Il se concentre sur le procédé de pyrolyse Auger et plus particulièrement sur un moyen d'améliorer la qualité du produit majoritairement obtenu, la biohuile, en vue d'une application énergétique. Dans cette optique, l'option retenue pour cette étude est le prétraitement hydrothermique de la biomasse. L'hypothèse est que l'hydrotraitement modifie la structure et la composition de la biomasse (élimination des hémicelluloses et des cendres de la biomasse) de telle façon à ce que la biohuile produite soit de meilleure qualité (diminution de la teneur en eau, amélioration du pouvoir calorifique, diminution du pH). L'influence du prétraitement sur les propriétés physico-chimiques de la biomasse, et sur la qualité et la composition chimique de l'huile pyrolytique sera étudiée.

# 1. Revue de littérature

## 1.1. Biomasse lignocellulosique

Le terme biomasse englobe l'ensemble des matières organiques animales, végétales, et fongiques. Le bois est une biomasse de type lignocellulosique. Il s'agit d'un assemblage de trois macromolécules à savoir les hémicelluloses, la cellulose, et les lignines, auxquelles il faut ajouter les extractibles. La composition varie selon l'essence ainsi que selon la partie du bois étudiée.

### 1.1.1. Hémicelluloses

Les hémicelluloses sont des hétéropolysaccharides. Les sucres principaux sont de type cyclique à cinq carbones (pentose : xylose) ou six carbones (hexose : glucose, mannose). Les xylanes et glucomannanes composent la majorité des hémicelluloses du bois.

La chaîne principale des xylanes est un homopolymère de xyloses liés entre eux par liaison osidique  $\beta$ -(1-4). Pour les feuillus, les ramifications peuvent être soit un groupement O acétylé à la place des hydroxyles sur les C2 et C3 des xyloses, soit un acide-4-O-méthylglucuronique relié par liaison glycosidique  $\alpha$ -(1-2). Pour les résineux, il n'y a pas de groupements O acétyles mais de l'arabinofuranose ramifié par liaison  $\alpha$ -(1-3) en plus de l'acide glucuronique. La moyenne de ramification est de une ou deux chaînes latérales par macromolécule. Les teneurs en xylanes dans les feuillus et résineux sont respectivement de 20-25% et 7-13% (pourcentage massique).

Les glucomannanes sont des hétéropolymères de glucose et de mannose liés entre eux par une liaison osidique  $\beta$ -(1-4). Pour les feuillus, il n'y a aucune ramification latérale, alors que chez les résineux des chaînes latérales de galactose sont greffées par des liaisons  $\alpha$ -(1-6) ainsi que des groupements O-acétylés sur les carbone C2 et C3 de la chaîne principale. Les teneurs dans les feuillus et résineux sont respectivement de 3-5% et 20-25%.

Les différents monomères constituant les hémicelluloses ainsi que les divers groupements branchés sont représentés dans la Figure 1.1.

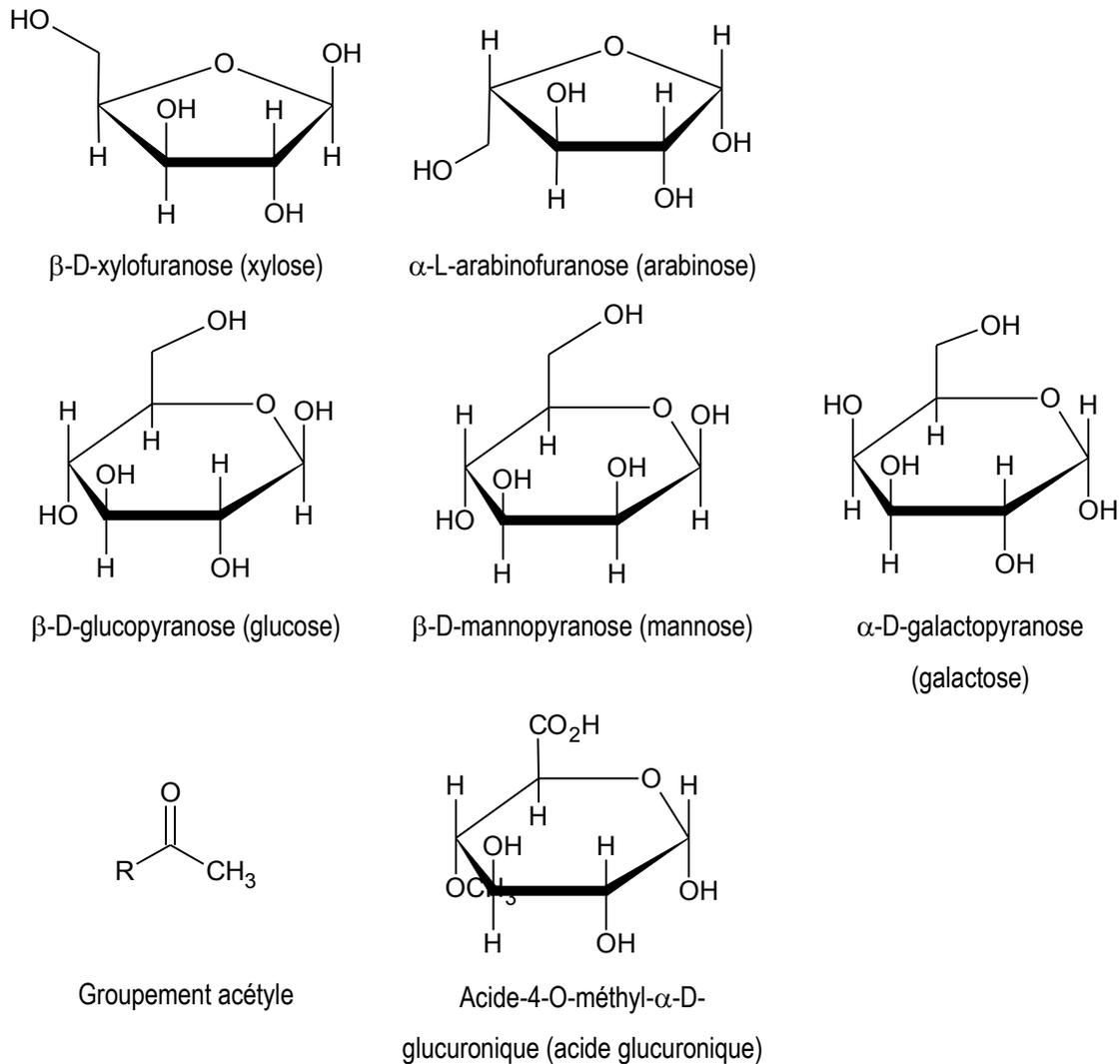


Figure 1.1 Sucres constitutifs des hémicelluloses du bois

### 1.1.2. Cellulose

La cellulose est un homopolysaccharide constitué de  $\beta$ -D-glucopyranoses liés par des liaisons osidiques  $\beta$ -(1-4) (Figure 1.2). La conformation chaise équatoriale est préférentiellement adoptée par les cycles de la chaîne car elle est plus favorable énergétiquement. C'est une molécule linéaire au degré de polymérisation élevé, entre 1000 et 9000 selon les espèces. A titre de comparaison, celui des hémicelluloses tourne autour de 200. Il existe des liaisons hydrogène intra et inter moléculaires ayant pour rôle respectif d'apporter une structure rigide à la cellulose et de la rendre insoluble dans l'eau et dans la plupart des solvants organiques. La cellulose cristallise partiellement sous forme de fibrilles de diamètre compris entre 1,2 nm et 4,8 nm. En l'absence de groupement hydroxyle libre à l'intérieur de la structure de la cellulose, l'eau ne peut pas pénétrer à l'intérieur et reste adsorbé en surface. Les régions cristallines mesurent en général une centaine de nanomètre et sont entrecoupées de parties amorphes. Les fibrilles s'associent entre elles pour former

des microfibrilles de diamètre atteignant les dizaines de nanomètres. La teneur en cellulose chez les feuillus et les résineux est similaire. Elle varie entre 40% et 50%.

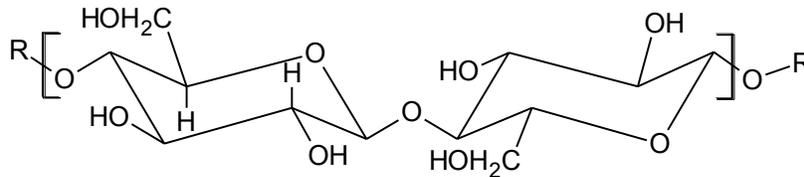


Figure 1.2 Fragment de cellulose

### 1.1.3. Lignines

Les lignines sont les polymères naturels les plus abondants dans les plantes vasculaires après la cellulose. Ce sont des composés polyphénoliques hautement réticulés qui ont pour précurseurs les alcools p-coumarylique, sinapylique et coniférylique (Figure 1.3). Pour les feuillus, les unités phénoliques principales sont les unités syringyles et guaiacyles dont le ratio change selon l'espèce avec un faible pourcentage d'unités hydroxyphényles. Les lignines de conifères contiennent presque exclusivement des unités guaiacyles. La Figure 1.4 illustre la complexité de la structure des lignines ainsi que les différentes liaisons éther et carbone-carbone entre unités constituantes. La teneur en lignines, pour les feuilles et les résineux est respectivement de 18%-25% et 25%-35%.

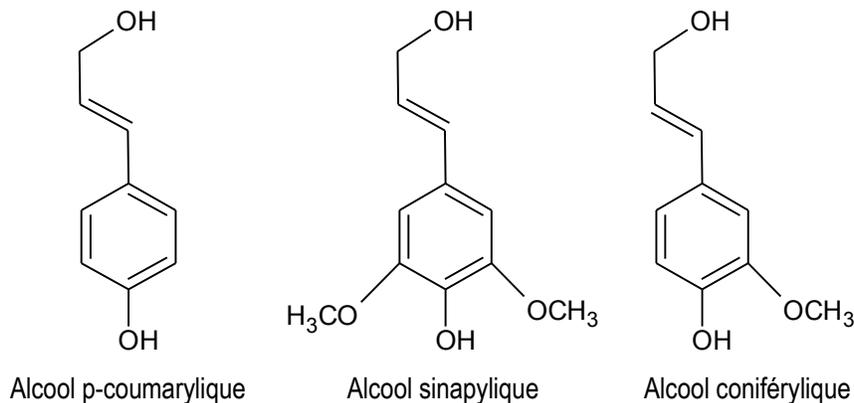


Figure 1.3 Molécules précurseurs des lignines

Les associations entre les hémicelluloses, la cellulose et les lignines sont complexes. Elles peuvent être modélisées comme étant des liaisons hydrogènes entre hémicelluloses et cellulose et comme liaisons covalentes entre les hémicelluloses et les lignines.

### 1.1.4. Extractibles organiques et inorganiques

Les extractibles organiques sont des composés pouvant être extraits de la biomasse lignocellulosique par différents procédés comme la distillation à la vapeur ou l'extraction par solvants organiques. Ils contiennent divers composants chimiques comme des terpènes, des résines, des acides gras, des polyphénols, etc.

Les matériaux inorganiques, ou cendres, sont majoritairement constitués de sels inorganiques composés de cations alcalins et alcalino-terreux tels que le potassium, le calcium, le sodium.

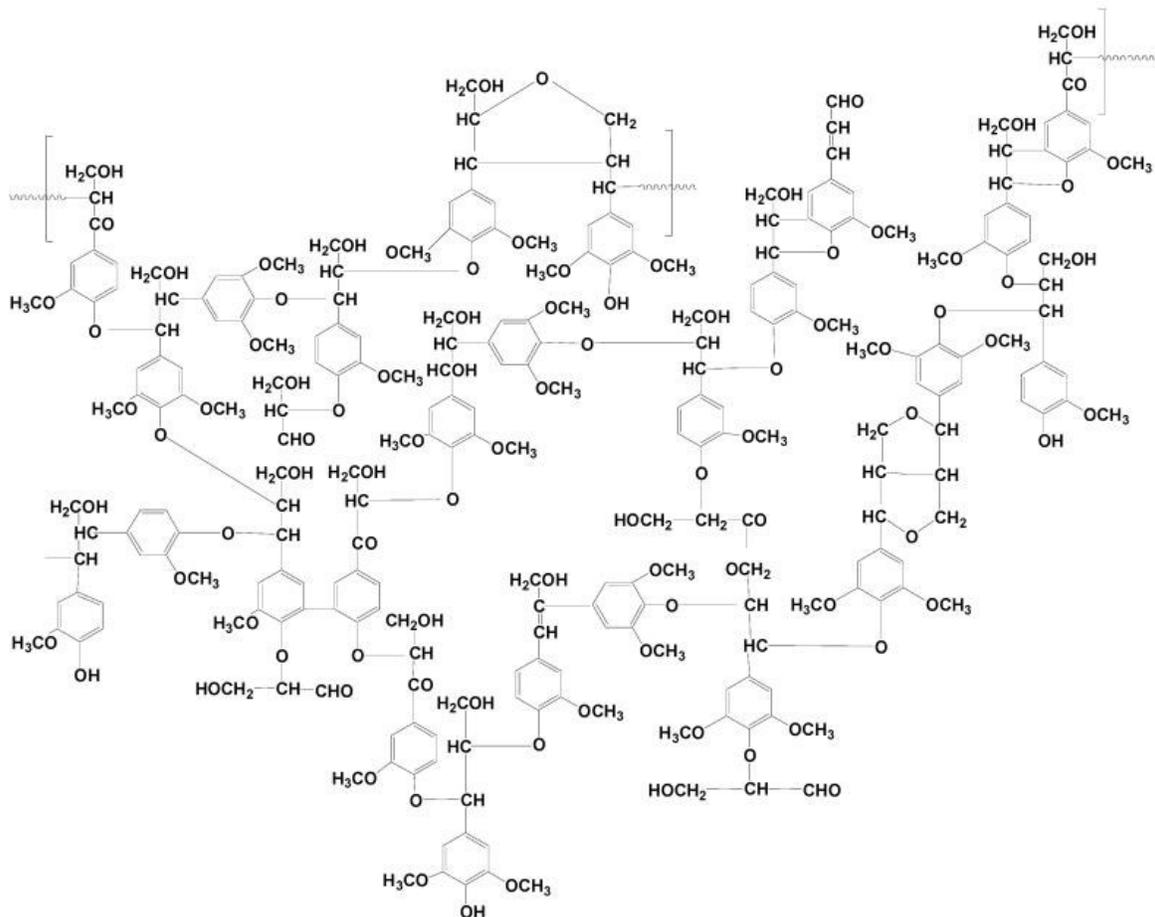


Figure 1.4 Fragment de lignines de feuillu (repris [3])

## 1.2. Comportement thermique de la biomasse lignocellulosique

La biomasse peut servir de matière première à un ensemble de procédés qui la convertit en une vaste gamme de produits à haute valeur ajoutée. Dans le cas d'une biomasse lignocellulosique, sa complexité et son hétérogénéité constituent un obstacle à toute forme de valorisation. Une des solutions se trouve dans la

bioraffinerie qui est un processus durable et qui vise à valoriser tous les constituants de la biomasse à savoir, les hémicelluloses, la cellulose et les lignines. En effet, ces trois principaux constituants sont isolés puis transformés en produits chimiques, en biocombustibles et/ou en bioénergie. Cependant, en raison du caractère récalcitrant de la biomasse lignocellulosique, celle-ci doit généralement subir un prétraitement qui est une étape cruciale de tout procédé de bioraffinage.

Parmi les différents procédés de valorisation de la biomasse, la conversion thermochimique suscite de plus en plus l'intérêt. Outre ces procédés thermochimiques, la biomasse peut également être valorisée via des procédés biochimiques.

Un procédé thermochimique met en œuvre à la fois des phénomènes de dégradation thermique avec des réactions chimiques. La conversion thermochimique d'une biomasse produit une phase solide, le charbon, des vapeurs condensables, qui après condensation forment une huile, et des gaz permanents. Le rendement et la composition de ces produits dépendent des conditions de dégradation thermique. Les procédés de conversion thermochimique de la biomasse peuvent ainsi être classés en trois grandes catégories.

La combustion se déroule en milieu oxydant. Elle est largement utilisée en milieu industriel pour fournir de la chaleur et de l'énergie. Ces dernières années, la combustion de la biomasse se développe et se traduit sous forme de réseaux de chaleur, de granules/bûches énergétiques, etc.

La gazéification décompose la biomasse en syngas ( $H_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ) dans un milieu réactionnel en atmosphère contrôlée d'oxygène. Le gaz de synthèse peut soit être utilisé directement comme combustible pour fournir de la chaleur soit être transformé en carburant liquide via le procédé Fischer-Tropsch. Bien qu'il existe de nombreuses unités de gazéification au stade semi-industriel, ce procédé perce très peu en milieu industriel. Son coût élevé explique cette difficulté.

La pyrolyse est un procédé de conversion thermochimique se déroulant en milieu inerte. La décomposition de la biomasse donne trois produits : une phase liquide (biohuile), une phase solide (biochar), et une phase gazeuse (gaz non condensables). Le rendement de ces différents produits dépend des paramètres réactionnels. Pour une température de pyrolyse modérée (400 °C-600 °C), si le temps de résidence dans le milieu réactionnel des vapeurs produites est long, la formation de biochar est favorisée. C'est le procédé de pyrolyse lente ou carbonisation. Dans le cas du procédé de pyrolyse rapide, le temps de résidence des vapeurs de pyrolyse est faible, de l'ordre de une à deux secondes, le produit majoritaire est alors la biohuile. Pour une température élevée, au-delà de 600 °C, la formation de gaz non condensables est privilégiée. Le

potentiel industriel de la biohuile est fort. Elle peut soit servir de solution de remplacement aux carburants conventionnels, soit être une source de produits chimiques à haute valeur ajoutée.

Dans le cadre de ce projet de thèse, le procédé de valorisation de la biomasse forestière qui a été choisi est la pyrolyse rapide. L'étude du comportement thermique du bois et de ses constituants est importante afin de pouvoir prédire la composition chimique et la qualité de l'huile produite. La décomposition thermique de la biomasse lignocellulosique a été étudiée au travers d'analyses thermogravimétriques ainsi que par des analyses de pyrolyse-chromatographie en phase gazeuse couplée à une spectrométrie de masse (Py-GC/MS).

### 1.2.1. Historique de l'étude de la dégradation thermique de la biomasse par analyse thermique

Dans les années 1950 Stamm [4] est l'un des premiers à s'intéresser au comportement thermique du bois. Il a étudié la dégradation d'échantillons de bois sous différentes conditions de chauffe. Stamm a prouvé que le bois subit une plus forte dégradation sous air du fait de la présence d'oxygène qu'en atmosphère inerte. De même, la décomposition thermique du bois est favorisée si elle a lieu à l'intérieur d'un système clos. Les acides formés par la dégradation de la biomasse sont retenus dans le milieu et peuvent donc catalyser la décomposition du bois. Stamm a également constaté que les échantillons d'hémicelluloses isolées se dégradaient à une vitesse quatre fois supérieure comparativement aux échantillons du bois d'origine.

En 1965, Kilzer et Broido [5] sont les premiers à proposer un mécanisme de dégradation thermique pour la cellulose. Ce mécanisme inclut des réactions de déshydratation, de dépolymérisation et de décomposition. La déshydratation se produit aux températures basses de pyrolyse (200 °C – 280 °C). L'un des produits de décomposition de cette cellulose par déshydratation est le 5-hydroxyméthylfurfural (HMF). La dépolymérisation de la cellulose s'effectue à des températures plus élevées (280 °C – 340 °C) et produit majoritairement du lévoglucosane.

Au début des années 1970, Shafizadeh *et al* [6–8] se sont intéressés, dans une série d'études à la dégradation thermique du bois. En 1971, Shafizadeh et McGinnis [6] ont d'abord étudié les propriétés thermiques du peuplier deltoïde (*Populus trichocarpa*) et de ces constituants structuraux : hémicelluloses, cellulose, lignines. L'analyse thermogravimétrique, effectuée sous atmosphère inerte dans la plage de température 50 °C – 500 °C, a révélé que le xylane, principal constituant des hémicelluloses des feuillus, est thermiquement moins stable que la cellulose et les lignines. Les auteurs affirment également que le comportement thermique du bois reflète la somme des comportements de ces constituants. L'année suivante, Shafizadeh et McGinnis en compagnie de Philpot [7] ont étudié plus spécifiquement la

décomposition du xylane à partir de composés modèles. L'analyse des composés volatiles résultant de la pyrolyse de ces dérivés de xylane a été effectuée au moyen d'une technique combinant une unité de micro-pyrolyse à un appareil de chromatographie en phase gazeuse : ce sont les prémices de l'analyse Py-GC/MS. La dégradation de ces composés de type xylane s'effectue par rupture des liaisons osidiques et forme majoritairement de l'eau et du 2-furaldéhyde (furfural). De plus, les auteurs ont observé que l'ajout d'un additif (hydroxyde de sodium et chlorure de zinc) dans le milieu réactionnel modifiait le rendement des produits formés. En 1973, Shafizadeh et Fu [8] ont montré que les produits issus de la pyrolyse de la cellulose corroborent l'idée d'un schéma de dégradation thermique impliquant des réactions de transglycosylation inter et intra moléculaire ainsi que des réactions de déshydratation.

Toujours dans les années 1970, Ramiah [9] a comparé la dégradation thermique des différents constituants du bois, à la fois sous atmosphère inerte et en présence d'oxygène pour des températures allant de 25 °C à 600 °C. Les résultats obtenus pour les lignines et la cellulose confirment ceux de Shafizadeh et McGinnis [6]. En plus du xylane, Ramiah a effectué l'analyse thermogravimétrique du glucomannane (composant majoritaire des hémicelluloses des résineux). Bien que le glucomannane commence sa dégradation à des températures inférieures, le xylane connaît une perte de masse plus importante. Les feuillus et les résineux auraient alors un comportement thermique différent.

En 1971, Beall [10] a étudié le comportement pyrolytique d'échantillons de bois et de ses constituants par analyse calorimétrique différentielle. Les courbes obtenues pour les xylanes, les galactoglucomannanes, les galactanes et les arabinogalactanes montrent des différences significatives. Cette différence au niveau du comportement thermique des hémicelluloses aide à expliquer la différence enregistrée entre les thermogrammes de feuillus (moyenne des données obtenues pour le bouleau à papier (*Betula papyrifera*), l'érable rouge (*Acer rubrum*) et le noyer noir (*Juglans nigra*)) et celui de résineux (moyenne des données obtenues pour la pruche du Canada (*Tsuga canadensis*), le pin ponderosa (*Pinus ponderosa*) et le séquoia (*Sequoia sempervirens*)).

En 1982, Shafizadeh [11] a rapporté l'état des connaissances sur le comportement pyrolytique de la biomasse et plus particulièrement la dégradation thermique de la cellulose. Comme évoqué précédemment, le comportement thermique du bois est la somme des dégradations de ces constituants. A faible température, en dessous de 300 °C, la pyrolyse de la cellulose implique une réduction de son poids moléculaire, un dégagement de monoxyde et de dioxyde de carbone ainsi que la formation d'un résidu charbonneux. Le monoxyde de carbone et le dioxyde de carbone sont vraisemblablement formés respectivement par décarbonylation et par décarboxylation. Entre 300 °C et 500 °C, la cellulose subit une transglycosylation, substitution intramoléculaire d'une liaison glycosidique par un groupement hydroxyle

libre. Les produits de cette dépolymérisation sont principalement des anhydrosucres, dont le lévoglucosane (1,6-anhydro- $\beta$ -D-glucopyranose) et des oligosaccharides. Ces derniers réagissent, par déshydratation, au fur et à mesure que la température augmente pour donner des dérivés furaniques (5-(hydroxyméthyl)-2-furaldéhyde) et pyraniques. Au-delà de 500 °C, les produits de pyrolyse sont majoritairement des produits volatils de faible poids moléculaire et des composés gazeux comme CO et CO<sub>2</sub>. Ces composés sont issus de la décomposition des produits primaires de pyrolyse évoqués juste auparavant, par exemple la déshydratation du lévoglucosane. Il y a également la possibilité de décomposition directe de la cellulose.

La dégradation thermique du bois continue d'être étudiée par analyse thermique, cependant une nouvelle technique d'analyse apparue dans les années 1980 a pris peu à peu de l'importance, la Py-GC/MS.

### 1.2.2. Analyse Py-GC/MS de la biomasse

C'est en 1982 que Meuzelaar *et al* [12] ont évoqué les premiers développements d'une méthode d'analyse combinant la pyrolyse avec une spectrométrie de masse (Py-MS). Ils évoquent également la technique de pyrolyse analytique couplée à une chromatographie en phase gazeuse. Ces deux méthodes offrent l'avantage de pouvoir étudier les constituants de la biomasse, cellulose, hémicelluloses et lignines, sans qu'il y ait besoin de recourir à des étapes d'extraction et de purification.

Au fur et à mesure des années, la technique d'analyse alliant une pyrolyse avec une chromatographie en phase gazeuse et une spectrométrie de masse s'est peu à peu imposée pour caractériser les constituants du bois (cellulose, hémicelluloses et lignines) par l'intermédiaire de leurs produits de dégradation thermique.

En 1987, Helleur [13] a étudié la composition de biopolymères de type hétéropolysaccharides au moyen d'une analyse Py-GC/MS. L'étape de pyrolyse rapide entraîne une réaction de transglycolysation sur ces matériaux. Les liaisons glycosidiques se brisent pour former des fragments correspondant à des unités de sucres (exemple de mécanisme présenté en Figure 1.5).

En 1991, Boon [14] a mis en parallèle les techniques de pyrolyse-spectrométrie de masse et de pyrolyse-chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie de masse. Dans le premier cas, les produits de pyrolyse sont directement analysés par MS. Cette analyse donne des informations sur la distribution de poids moléculaire des produits de pyrolyse. La Py-GC/MS, donne, quant à elle, le profil chimique des produits de pyrolyse. Ces indications permettent ensuite d'identifier la structure de la biomasse pyrolysée. L'auteur illustre son propos en analysant les produits de pyrolyse d'échantillons d'orge (*Hordeum vulgare*) avec ces deux méthodes.

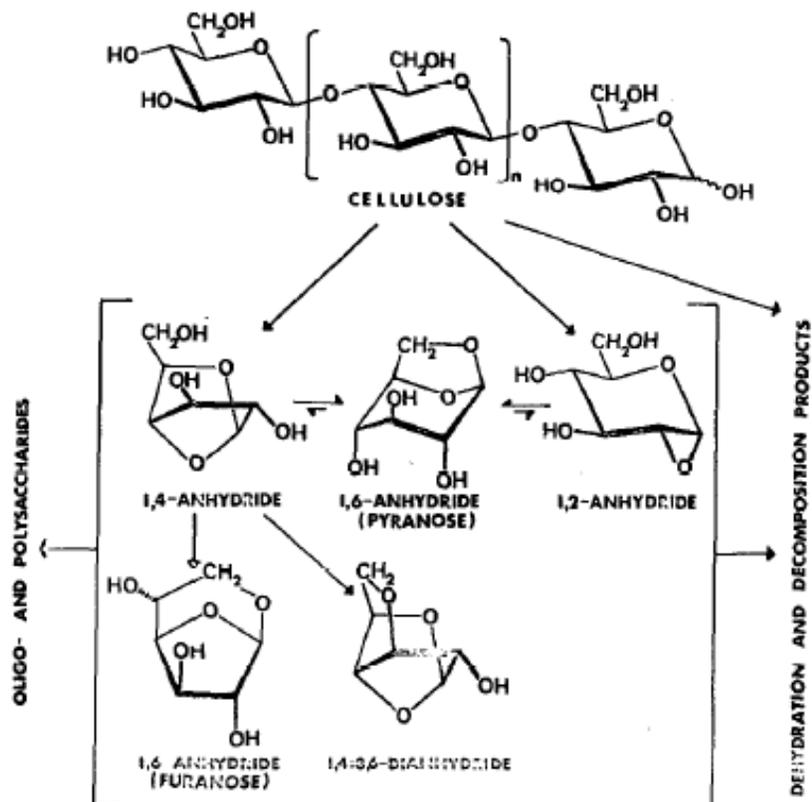


Figure 1.5 Mécanisme réactionnel de transglycolysation proposé par Shafizadeh [11]

Au début des années 1990, Faix *et al* [15–18] se sont intéressés aux produits de dégradation thermique de la biomasse lignocellulosique. Pour eux, il était important de connaître la nature chimique des produits de décomposition thermique de biomasse car cela permet d'envisager des futures applications, mais aussi de caractériser la biomasse de départ. Afin de clarifier les pyrogrammes obtenus, les auteurs ont décidé de créer une base de données regroupant les produits de dégradations par temps de rétention. L'ensemble de la gamme des ions parents de chaque composé est également présent sur cette liste. Dans un premier temps, les auteurs se sont concentrés sur les produits de dégradation des lignines [15,16]. Plus de 70 échantillons de bois ont ainsi été analysés. Quarante-deux unités monomériques dérivées de la décomposition des lignines ont été identifiées. L'identification des produits issus de la pyrolyse de l'holocellulose s'est avérée plus ardue [17,18]. En effet, les mécanismes de dégradation thermique des polysaccharides étant complexes, une multitude de produits peut être formée. De plus, certains composés possédant une structure isomère, leurs spectres de masse sont difficilement différenciables. La structure d'un pyrogramme issu de la pyrolyse d'un échantillon de bois est expliquée par les auteurs. Les premiers pics correspondent aux dérivés des polysaccharides, puis les pics des polysaccharides se superposent aux produits de dégradation des lignines au fur et à mesure que le temps de rétention augmente. La distinction

entre feuillus et résineux est plus facilement observable au niveau des composés dérivés des lignines, qui se traduit par la présence ou non des composés de type syringyle.

De la même façon, Ralph et Hatfield [19], en 1991, ont développé une méthode qualitative de comparaison entre les parois cellulaires de différentes biomasses végétales. Pour cela, ils ont procédé à l'analyse Py-GC/MS d'échantillons de luzerne (*Medicago sativa*), de brome (*Bromus inermis*), de lignines extraites de saule (*Salix alba*), de cellulose commerciale (Avicel) et d'arabinoxylane isolée à partir d'échantillons de xylane commerciale (Sigma, fabriqués à partir d'avoine). Les paramètres de pyrolyse ont été choisis de manière à optimiser la dégradation des lignines. En effet, les produits de pyrolyse des lignines gardent leurs groupements d'origine et facilitent ainsi l'identification de la nature des unités guaiacyle, syringyle ou hydroxyphényle des lignines de départ. L'identification des composés dérivés de l'holocellulose est considérée comme plus difficile par les auteurs. C'est la raison pour laquelle, ils ont choisi de mettre plus particulièrement l'accent sur les lignines. À la suite de leurs nombreuses analyses Py-GC/MS, les auteurs ont compilé les spectres de masse de 130 produits de dégradation thermique de la cellulose, des hémicelluloses et des lignines.

En 1995, Galetti et Bocchini [20] ont discuté de l'intérêt de l'analyse Py-GC/MS pour la détermination de la composition de matériau lignocellulosique. Ils ont également comparé les avantages respectifs des systèmes Py-MS et Py-GC/MS comme Boon l'avait fait quelques années auparavant. Malgré son court temps d'analyse, le spectre de masse obtenu par Py-MS, sorte d'empreinte digitale de la biomasse, est difficile à interpréter du fait de l'enchevêtrement des fragments issus des nombreux produits de pyrolyse. L'analyse Py-GC/MS d'une biomasse lignocellulosique peut fournir deux types d'informations. Elle peut donner une idée de la teneur en holocellulose et en lignines du matériau de départ ; elle peut également identifier la nature des lignines (ratio syringyle/ guaiacyle/hydroxyphényle).

Dans cette publication sont également présentés 56 spectres de masse de produits de pyrolyse de biomasse lignocellulosique. Il s'agit principalement de composés phénoliques, furaniques et pyraniques.

En 1996, Alen *et al* [21] ont étudié la formation des principaux produits de pyrolyse du pin sylvestre (*Pinus sylvestris*) par Py-GC/MS. Une comparaison entre le comportement thermique du bois avec ceux de ces constituants a été réalisée afin de savoir si pour un intervalle de température donnée, la pyrolyse d'une biomasse de type bois était la somme des réactions pyrolytiques de ses composants structuraux. Les auteurs ont souligné le fait qu'individuellement les constituants du bois se dégradent moins vite que le bois correspondant. Parmi les trois produits de pyrolyse d'une biomasse lignocellulosique que sont les résidus solides, les gaz permanents et les composés volatils, seuls ces derniers sont concernés par l'analyse Py-GC/MS. L'influence catalytique des composés inorganiques, présents dans les cendres du bois, sur la

dégradation de la cellulose n'est pas prise en compte. Les produits de pyrolyse de la cellulose ont été classés en quatre grandes familles chimiques : les composés volatils légers (méthanol, acide acétique, hydroxyacétaldéhyde, etc.), les anhydrosucres (anhydroglucopyranose, anhydroglucofuranose, dianhydroglucopyranose), les furanes (furfural, (2H)-furane-3-one, 5-méthyl-(3H)-furan-2-one, 5-méthyl-2-furaldéhyde, 5-hydroxyméthyl-3-furaldéhyde), et les autres composés dont des dérivés de pyranes. Pour des températures de pyrolyse inférieures à 600 °C, la cellulose se décompose majoritairement sous forme d'anhydrosucres. La part des volatils légers dans les produits de dégradation devient importante à partir de 800 °C qui s'est traduit par une diminution du nombre de pics.

La décomposition thermique des hémicelluloses suit des mécanismes réactionnels similaires à ceux de la cellulose. Ainsi, pour la pyrolyse du glucomannane, les auteurs ont observé que le composé majoritaire à 400 °C est le lévoglucosénone; l'augmentation de la température entraîne la production croissante des anhydrosucres dérivés du glucose, du mannose et du galactose. En ce qui concerne le xylane, l'élévation de la température de pyrolyse se manifeste par une formation croissante de composés volatils légers tels que les acides formique et acétique, l'hydroxyacétaldéhyde, et le 1-hydroxy-2-propanone.

Les réactions de dégradation des lignines consistent en des ruptures de liaisons s'effectuant en fonction de leur énergie de liaison. La rupture des liaisons  $\alpha$  et  $\beta$  alkyle aryle éther se produit de façon systématique. À 400 °C, les produits de pyrolyse sont des dérivés de guaiacol et de vanilline. À 600 °C, ces derniers composés réagissent pour former des dérivés de catéchols et de phénols. Aux températures les plus élevées, la proportion des hydrocarbures aromatiques et des phénols devient importante.

La pyrolyse des extractibles à faible température (400 °C) provoque la formation d'acides gras issus des extractibles de type lipophiles.

L'analyse des résultats de pyrolyse des échantillons de pin a permis aux auteurs d'affirmer que la dégradation thermique du bois est la somme des décompositions de ces constituants. Parmi les produits de décomposition du bois se trouvent des composés volatils (provenant de la dégradation de tous les constituants), des anhydrosucres et des dérivés furaniques (provenant de l'holocellulose), des dérivés phénoliques (provenant des lignines) ainsi que des composés dérivés des extractibles.

Parallèlement à l'émergence du procédé de pyrolyse rapide, les années 2000 voient une augmentation du nombre d'études s'intéressant à la pyrolyse-GC/MS du bois.

L'influence de la température, et de la vitesse de chauffe lors d'un procédé de pyrolyse rapide a été étudiée par Thangalazhy-Gopakumar *et al* [22] sur des échantillons de pin et de panic érigé (Alamo cultivar). Les produits de dégradation thermique des biomasses ont été classés et quantifiés en sept familles chimiques : les cétones (principalement des cyclopentenones ou pentanediones), les anhydrosucres (lévoglucosane),

les dérivés furaniques (dont le furfural et l'hydroxyméthylfurfural), les dérivés phénoliques (crésols, catéchols, hydroquinone), les dérivés de type guaiacycle (guaiacol, méthyl/éthyl/propenyl guaiacol), les dérivés de type syringyle (syringol, syringaldéhyde), et les composés aromatiques (toluène). Aucun dérivé de type hydroxyphényle n'a été quantifié. À température de pyrolyse constante, la variation de la vitesse de chauffe n'a que peu d'effet sur les rendements des différents composés. Les auteurs soulignent que même si la vitesse de chauffe de leur système de pyrolyse analytique varie, la vitesse de chauffe de la biomasse reste elle constante. La différence observée entre les rendements des différents groupes chimiques pour le bois et l'herbacée montrent bien que l'origine de la biomasse influence les produits de pyrolyse.

Malgré le fait que la cellulose ait fait l'objet de nombreuses études, l'identification du mécanisme exact de sa dégradation thermique est considérée comme une tâche ardue par les auteurs car la dégradation thermique est influencée à la fois par les paramètres de pyrolyse et par l'interaction de la cellulose avec les hémicelluloses et les lignines. De même la grande diversité structurale des lignines rend difficile la description exacte de leur mécanisme de pyrolyse. Toutefois, les auteurs ont observé que pour une pyrolyse effectuée à une température supérieure à 550 °C, le craquage thermique des guaiacols devenait prépondérant. Cela se traduit par une diminution du rendement en composés de type guaiacycle en parallèle d'une augmentation du rendement en composés phénoliques (crésols, catéchol, etc.).

Nonier *et al* ont effectué, en 2006, l'analyse Py-GC/MS de plusieurs espèces de chêne [23] : chêne rouvre ou chêne sessile (*Quercus petraea*), chêne du Japon (*Quercus acutissima*), chêne de Garry (*Quercus garryana*) et chêne blanc (*Quercus alba*). Le but de cette étude était d'identifier la structure des constituants du bois et d'établir un profil aromatique pour chaque espèce en fonction de leurs produits de pyrolyse respectifs. Pour acquérir le plus de données possibles sur la structure chimique du chêne et sur ces macromolécules, les auteurs ont optimisé la température de pyrolyse. Ils ont ainsi exploré une gamme de température de pyrolyse allant de 300 °C à 600 °C. Une température trop faible, en dessous de 300 °C, n'engendre pas assez de décomposition alors qu'une température trop élevée, au-dessus de 600 °C, entraîne des réactions de fragmentations trop sévères sur les constituants du bois. Les pyrogrammes obtenus ont permis de classer les produits de pyrolyse en trois familles chimiques : furanique, pyranique et phénolique. Les deux premières catégories de composés proviennent de la dégradation par réactions de déshydratation et de réarrangement des polysaccharides du bois. Les composés furaniques, tels que le furaldéhyde (furfural) issu des pentoses des hémicelluloses ou encore le 5-hydroxyméthyl-2-furaldéhyde (HMF) issu des unités de glucose de la cellulose, sont formés de façon plus importante que les composés pyraniques. Leur production est maximale pour une pyrolyse réalisée à 450 °C et diminue ensuite avec l'augmentation de la température de pyrolyse. Les composés phénoliques proviennent de la dégradation des lignines. Ils sont formés de façon plus abondante et sont également mieux identifiables que les produits

de dégradation des polysaccharides, comme l'avaient déjà fait remarquer Faix *et al* [15,16] et Ralph *et al* [19] au début des années 90. La première étape de décomposition thermique des lignines est la dépolymérisation et la thermo-oxydation des groupements alcools en aldéhydes. Ces aldéhydes peuvent ensuite soit former des aldéhydes phénoliques comme le syringaldéhyde ou la vanilline, soit s'oxyder en composés acides intermédiaires. Ces derniers forment par thermo-carboxylation des composés phénoliques volatils (syringol, 4-allyl-syringol, guaïacol, eugénol) qui peuvent ensuite se transformer en cétones phénoliques (acétosyringone, acétovanillone). La dégradation des lignines guaïacyles intervient à des températures plus élevées que celle des lignines syringyles.

Dong *et al* [24] ont étudié la distribution des produits de pyrolyse d'une espèce de peuplier très répandue en Chine (*Populus adenopoda*) au moyen d'une analyse Py-GC/MS. Les auteurs se mettent dans les conditions d'une pyrolyse rapide avec une vitesse de chauffe réglée à 20 °C/ms.

Comme précédemment évoqué par Nonier *et al* [23], aucun produit de pyrolyse n'a été détecté pour une température inférieure à 300 °C. L'aire totale des pics des pyrogrammes obtenus après analyse atteint son maximum pour 550 °C avant de diminuer avec l'augmentation de la température de pyrolyse. Ainsi à des températures allant de 300 °C à 550 °C, la pyrolyse favorise la formation de composés volatils alors qu'au-delà de cet intervalle de température, la pyrolyse favorise la formation de gaz permanents.

Les auteurs ont classé les produits de pyrolyse en huit familles chimiques : anhydrosucres, furanes, aldéhydes linéaires, cétones linéaires, acides linéaires, composés phénoliques, hydrocarbures et autres composés. La teneur relative en acides et anhydrosucres dans les vapeurs de pyrolyse est maximale pour des températures de pyrolyse respectivement égales à 400 °C et 550 °C alors que les cétones linéaires et les hydrocarbures voient leur teneur relative atteindre un maximum pour des températures élevées, autour de 900 °C.

Les anhydrosucres proviennent de la dépolymérisation de l'holocellulose. Le lévoglucosane principalement dérivé de la cellulose en est le composé majoritaire. Pour des températures inférieures à 550 °C, la pyrolyse favorise le clivage de la liaison glycosidique et par conséquent la formation de lévoglucosane. Au-delà de 600 °C, les réactions concurrentes de fragmentation de la cellulose prennent progressivement le dessus, et la réaction secondaire de craquage thermique du lévoglucosane prend de l'ampleur. Parmi les composés furaniques, le HMF et le furfural sont les plus importants. Leur mécanisme de formation a été précédemment étudié [25,26]. Pour le HMF, dérivé de la cellulose, il s'agit tout d'abord d'une rupture des liaisons glycosidiques, suivi d'une réaction de déshydratation intramoléculaire formant un cycle furane. Le furfural provient de la dégradation thermique de la cellulose au travers d'une réaction concurrente à celle du HMF et est également un produit caractéristique de la dépolymérisation des hémicelluloses. Pour des températures supérieures à 550 °C, le HMF et le furfural se dégradent respectivement en méthylfurane et

en furane. Les aldéhydes et les cétones linéaires sont formés par fragmentation de l'holocellulose (hydroxyacétaldéhyde, hydroxyacétone, acétaldéhyde), ou bien par craquage des chaînes latérales des lignines. Les principaux acides identifiés lors de cette étude sont l'acide acétique, et quelques acides gras à longue chaîne carbonée comme l'acide tétradécanoïque ou l'acide hexadécanoïque. L'acide acétique provient majoritairement de la déacétylation des hémicelluloses, mais peut également être formé par fragmentation de la cellulose, ou par craquage des chaînes latérales des lignines. Sa formation est favorisée pour des températures de pyrolyse peu élevées, autour de 400 °C. Les acides gras proviennent de la pyrolyse des extractibles du bois. Ces derniers étant extrêmement instables sous pyrolyse, la teneur relative maximum en acides gras a été observée à 350°C. Plus de 70 composés phénoliques ont été identifiés par les auteurs. Ils ont été classés suivant cinq catégories de dérivés : guaiacol, syringol, phénol, crésol et catéchol. Il a été observé que la teneur relative des composés de type guaiacol et syringol diminuait avec l'augmentation de la température de pyrolyse alors que celle des autres composés phénoliques augmentait. Pour expliquer ce résultat, les auteurs ont repris l'hypothèse formulée par Jiang *et al* [27] selon laquelle les réactions de déméthoxylation, de déméthylation et d'alkylation sont favorisées par l'augmentation de la température de pyrolyse.

### **1.3. Pyrolyse rapide**

Avant l'avènement du tout pétrole du début du 20<sup>ième</sup> siècle, la biomasse était la matière première principale pour la fabrication de combustibles/carburants et de produits chimiques. Les deux crises pétrolières des années 1970 ont montré les dangers inhérents à la dépendance aux ressources fossiles et ont ramené sur le devant de la scène scientifique l'utilisation de la biomasse. De nombreuses recherches se sont alors tournées vers la biomasse végétale comme solution alternative au pétrole. Les années 70-80 ont vu le développement de la technologie de pyrolyse rapide comme moyen de valorisation de la biomasse en substitut du pétrole comme source d'énergie et de produits chimiques. Quelques travaux majeurs de recherche de l'époque sont présentés ci-dessous.

#### **1.3.1. Historique du procédé de pyrolyse rapide**

Dès la fin des années 1960, Lakshmanan *et al* ont étudié le potentiel industriel de production de lévoglucosane par pyrolyse [28]. Le procédé consistait à pyrolyser des granules d'amidon de maïs sous un flux de gaz chaud (vapeur d'eau, azote, hélium). Le produit obtenu est décrit comme ayant l'aspect d'un sirop visqueux. En faisant varier différents paramètres opératoires, tels que la température de pyrolyse, la masse d'amidon présent dans le réacteur, le flux de gaz, la pression à l'intérieur du réacteur, la présence ou non de catalyseur, les auteurs ont réussi à obtenir un rendement maximum en lévoglucosane de 44,5 %.

Durant les années 1970, Tillman a édité un ouvrage regroupant les principaux travaux de l'époque concernant la valorisation de la biomasse et le procédé de pyrolyse [29]. Parmi les nombreuses recherches présentées, se trouve l'étude d'une huile pyrolytique produite à partir de sciures de pin. Le procédé de pyrolyse utilisé est celui élaboré par Tech-Air Corporation et l'Université de Georgia Tech [30]. Ce procédé de pyrolyse avait été préalablement développé dès 1968 comme moyen de valorisation de coquilles d'arachides. Différents types de réacteurs ont ensuite été proposés, du réacteur à lit vertical fixe à celui à lit entraîné.

En 1980, l'Institut de recherche sur l'énergie solaire (Solar Energy Research Institute), ancien nom de l'actuel Laboratoire national sur les énergies renouvelables (National Renewable Energy Laboratory), a monté, en partenariat avec le Département de l'Énergie des États-Unis, un atelier de recherche consacré au procédé de pyrolyse rapide de la biomasse. Cet atelier a permis de mettre en lumière les différentes technologies de réacteurs mises en œuvre : réacteur à lit fixe, à lit entraîné, à lit fluidisé, réacteur type cyclone, réacteur ablatif. De toutes ces études, il ressort que la comparaison des résultats entre les différentes techniques de pyrolyse est rendue difficile, d'une part par l'hétérogénéité des biomasses utilisées (différence au niveau des teneurs en cellulose, hémicelluloses, lignines, cendres et extractibles, ainsi qu'au niveau de la teneur en humidité) ; et d'autre part par la variété des types de réacteur utilisés. Une proposition de standardisation de la procédure a été suggérée.

À cette même époque, Graham *et al*, de l'Université de Western Ontario (Canada) font un état des connaissances du procédé de pyrolyse et de ses mécanismes [31]. Les auteurs classent la pyrolyse en trois catégories. Le procédé conventionnel est caractérisé par ses faibles vitesses de chauffe et températures de pyrolyse, respectivement inférieure à 10 °C/s et 500 °C. Les temps de résidence des solides et des gaz sont longs. L'ensemble de ces paramètres induit une lente dévolatilisation de la biomasse ainsi que des plus grandes probabilités de réactions de recombinaison des produits primaires de pyrolyse. Le produit majoritaire dans le cas d'un procédé de pyrolyse conventionnel est le biochar. Les deux auteurs différencient ensuite la pyrolyse rapide de la pyrolyse éclair dans les termes suivants :

- La pyrolyse éclair possède une vitesse de chauffe plus grande, comprise entre 10 °C/s et 1000 °C/s, pour une température de pyrolyse entre 400 °C et 600 °C. Le faible temps de résidence des gaz, inférieur à 2 s, favorise la production de la biohuile par rapport au biochar et aux gaz permanents ;
- La pyrolyse rapide favorise la production d'oléfines et autres composés légers sous forme de gaz. La vitesse de chauffe appliquée est de l'ordre de 1000 °C/s à 10000 °C/s pour une température supérieure à 600 °C. Le temps de résidence est réduit à 0,5 s.

Il faut noter ici la différence de définition des pyrolyses rapides et éclairés entre les années 80 et maintenant. Graham *et al* avaient, à l'époque de l'écriture de la publication, souligné le fait que ces notions de pyrolyse rapide et éclair pouvaient être interchangeable selon les publications. De nos jours, la pyrolyse rapide désigne la dégradation thermique dont le produit majoritaire est la biohuile, alors que la pyrolyse éclair tend plus vers la gazéification. Le projet de thèse porte donc sur la pyrolyse rapide.

Dans les années 80, Scott *et al*, de l'Université de Waterloo, Canada, ont effectué des travaux considérés comme pionniers en matière de pyrolyse de la biomasse. Le but de leur première étude [32] était de déterminer le meilleur type de réacteur ainsi que les meilleures conditions opératoires pour obtenir un rendement maximal en huile pyrolytique à partir d'échantillons de peuplier blanc (*Populus alba*). La taille des particules sélectionnées pour les expériences est comprise entre 105  $\mu\text{m}$  et 250  $\mu\text{m}$ . La biomasse est entraînée de façon continue dans un réacteur à lit fluidisé constitué de grains de sable de taille identique à celle du bois. Un rendement de 65 %, par rapport à la masse anhydre du bois de départ a été obtenu pour une vitesse d'alimentation de 15 g/h, une température de pyrolyse proche de 500 °C et un temps de résidence des gaz de 0,44 s. Un préchauffage du bois n'influence pas le rendement en huile. Scott *et al* ont ensuite augmenté la capacité d'alimentation à 2-3 kg/h [33]. Le réacteur est toujours à lit fluidisé. Son mode de fonctionnement a été conçu de façon à ce que le biochar formé au cours de la pyrolyse ne s'accumule pas dans le réacteur. Pour un domaine de température de pyrolyse compris entre 500 °C et 550 °C, le rendement en huile obtenu pour des échantillons de bois d'érable rouge (*Acer rubrum*) et de peuplier blanc (*Populus alba*), est de 65 %-75 % alors que celui de la paille de blé (*Triticum aestivum*) est de 45 %-50 %. Par le biais d'une étude de faisabilité économique préliminaire effectuée à l'époque [34], Scott *et al* ont affirmé que le coût de production de l'huile pyrolytique à partir de déchets de bois peut être compétitif avec celui d'une huile conventionnelle d'origine fossile dans le cas où l'huile trouverait une application directe en tant que combustible. Le procédé a été amélioré et breveté au fur et à mesure des années [35,36].

### 1.3.2. Conception de réacteurs de pyrolyse

Le procédé de pyrolyse rapide dans son ensemble peut être divisé en trois parties. La première concerne la matière première : récolte de la biomasse sur son lieu de production, transport, stockage, séchage et broyage ; la deuxième est l'étape de pyrolyse à proprement dite : pyrolyse de la biomasse, récupération des produits de pyrolyse (huile, charbon, gaz). La dernière partie consiste au stockage des produits et à leur transport.

Le réacteur de pyrolyse a concentré énormément de recherches. Sa conception ainsi que ses paramètres opératoires influencent grandement le rendement et la qualité de l'huile pyrolytique produite. La technologie du réacteur de pyrolyse s'est développée au fil des années avec pour principal objectif d'obtenir le meilleur

transfert de chaleur possible entre l'élément chauffant utilisé et la biomasse. Il existe de nombreuses revues de littérature concernant les avancées technologiques en matière de réacteur de pyrolyse [3,37,38]. Ces derniers peuvent être regroupés selon quatre grandes technologies : réacteurs à lit fluidisé bouillonnant, à lit fluidisé circulant, réacteurs sous vide, réacteurs ablatifs.

Le procédé le plus étudié est celui du réacteur à lit fluidisé bouillonnant. Il présente les avantages d'être facile d'utilisation et d'offrir un bon contrôle de la température de pyrolyse. Le transfert de chaleur s'effectue de manière efficace au moyen d'un matériau/fluide caloporteur, du sable préalablement chauffé dans la plupart des cas. Les temps de résidence des gaz de pyrolyse et de la biomasse sont contrôlés par le gaz de fluidisation. Cette technologie produit une biohuile de qualité avec rendement massique compris entre 70% et 75%, la part de biochar formé se situe autour des 15%. Pour atteindre ce seuil de productivité, le réacteur doit être alimenté par des particules de biomasse de taille inférieure à 2 mm.

Les réacteurs à lit fluidisé circulant possèdent de nombreuses caractéristiques communes aux réacteurs à lit bouillonnant. Il existe néanmoins des différences. Les temps de résidence des gaz de pyrolyse et du biochar formé à l'intérieur du réacteur à lit circulant sont égaux alors que ce n'est pas le cas pour les réacteurs à lit bouillonnant. Le sable caloporteur et le biochar sont évacués ensemble du réacteur de pyrolyse vers un second réacteur où le sable est réchauffé grâce à la combustion du charbon. Le sable est ensuite redirigé vers le réacteur principal. Le transfert de chaleur ne s'effectue pas de manière aussi efficace que pour un lit bouillonnant. Cette technologie a néanmoins l'avantage d'être déjà utilisée pour de gros volumes dans l'industrie pétrochimique.

Le réacteur sous vide est un procédé qui a été développé à l'Université Laval [39]. Techniquement parlant, cette technologie n'est pas considérée comme un procédé de pyrolyse rapide du fait du faible transfert de chaleur existant entre l'élément chauffant et la biomasse. Le procédé sous vide implique une décomposition thermique de la biomasse sous pression réduite. Un rendement massique compris entre 35 % et 40 % a été atteint pour une température de pyrolyse de 450 °C et une pression de 15 kPa. Bien que la pyrolyse réalisée sous vide comporte quelques avantages comme une taille de particules de biomasse plus élevée ou la non-nécessité d'un gaz porteur, le coût élevé inhérent à une technologie sous vide constitue un frein à son développement.

La pyrolyse rapide réalisée dans un réacteur de type ablatif s'effectue selon des principes différents des technologies énoncées précédemment. Dans ce type de réacteur, les particules de biomasse sont écrasées contre une paroi chauffée mobile sous l'action d'une pression exercée par une force soit mécanique soit centrifuge. Le déplacement de la biomasse contre la paroi chauffée améliore la décomposition thermique.

Les produits de pyrolyse forment d'abord un film huileux sur la paroi puis s'évaporent par la suite. Des rendements massiques compris entre 60 % et 75 % ont été obtenus avec cette technique [40,41].

### 1.3.3. Réacteur de pyrolyse de type Auger

Depuis les années 2000, un autre modèle de réacteur de pyrolyse émerge : le réacteur Auger. Plutôt que d'utiliser des gaz de fluidisation, la biomasse se déplace à l'intérieur du réacteur Auger au moyen d'une hélice/vis.

L'une des premières pyrolyses de biomasse utilisant ce système date de 1969. Lakshmanan *et al* ont étudié la pyrolyse de particules d'amidon de maïs dans le but de produire du lévoglucosane [42]. Parmi les trois procédés utilisés, un était de type Auger. Le réacteur était alimenté en continu à la vitesse de 200 g/h et était chauffé par deux éléments chauffants électriques. L'ensemble du système était scellé de façon à créer un vide à l'intérieur du réacteur. Le rendement maximum en lévoglucosane, 33%, est obtenu pour une température de pyrolyse comprise entre 340 °C et 380 °C. Pour expliquer ce faible rendement, les auteurs supposent que le lévoglucosane subit une décomposition avant que les vapeurs de pyrolyse ne s'échappent du réacteur. De plus, les auteurs soulignent qu'un réacteur de type vis sous vide ne garantit pas un bon transfert de chaleur. Ils ont noté une différence de 30 °C entre les parois du réacteur et le centre de la vis.

En 2005, Badger, de la compagnie Renewable Oil International® LLC (ROI), et Fransham, de la compagnie ABRI Tech, ont discuté de la faisabilité de produire une biohuile à partir de biomasse forestière au moyen d'une unité mobile de pyrolyse de type Auger [43]. La technologie Auger a l'avantage de pouvoir être compacte et donc d'être transportable sur les sites de production de la biomasse. Le but est d'intégrer cette nouvelle technologie à celles déjà préexistantes dans le domaine. Les plus importants atouts d'une unité mobile de pyrolyse Auger dégagés par les auteurs sont la simplification de la chaîne transport/stockage/utilisation de la biomasse, et la diminution des coûts notamment au niveau du transport et des terrains immobilisés pour le stockage.

Fransham, au sein de la compagnie Advanced BioRefinery Inc. (ABRI) alors appelé Encon Enterprises Inc., avait auparavant travaillé sur les réacteurs Auger dans le but de valoriser des poteaux de bois récupérés [44]. Pour une température de pyrolyse relativement faible, en comparaison à celles appliquées dans les autres types de réacteurs (400 °C) le rendement massique en biohuile atteint les 60 %. Néanmoins, le transfert de chaleur se révélant peu efficace au sein du réacteur Auger, une mise à l'échelle du système laboratoire s'est avérée tout d'abord irréalisable. Afin d'améliorer le transfert de chaleur au sein du procédé Auger, un matériau caloporteur est mélangé à la biomasse. Les résultats des expériences menées à échelle laboratoire ayant été concluants, la technologie s'est développée. ABRI a ainsi confectionné des unités

Auger mobiles de capacité égale à 1 et 5 tonnes de biomasse anhydre par jour. Azargohar *et al* de l'université de Saskatchewan (Saskatchewan, Canada) ont utilisé une unité mobile de pyrolyse Auger de capacité 1 t/j, développée par ABRI, afin d'étudier le comportement thermique de quatre biomasses (paille de blé et de lin, sciure de bois, litière à volailles) à trois températures de pyrolyse (400 °C, 475 °C, 550 °C) [45,46]. Aucun gaz de fluidisation n'était présent dans le réacteur et des billes d'acier jouaient le rôle de matériaux caloporteurs. Le temps de résidence des vapeurs de pyrolyse était d'environ 1 s alors que celui de la biomasse pyrolysée était estimé à 15 min. Le réacteur était alimenté à une vitesse de 200 g/min et chaque cycle de pyrolyse durait 8 h.

Durant les années 2000, l'Université d'État du Mississippi (Starkville, Mississippi, États-Unis) a développé sa propre unité de pyrolyse Auger. La première génération de réacteur Auger est de capacité de 1 kg/h [47]. L'alimentation des particules de biomasse, de taille comprise entre 2 et 4 mm, s'effectue par un système de vis. Le profil de température du tube de pyrolyse est résumé dans le

Tableau 1.1. Le temps de résidence de la biomasse dans chaque section définie du réacteur a été déterminé pour une vitesse de rotation de la vis égale à 12 tr/min. Cette vitesse entraîne un déplacement de la biomasse équivalent à 91 cm/min.

Au cours des différentes expériences menées au fil des années [48–51], il a été observé que ce réacteur Auger de première génération conduit à un temps de résidence des solides à l'intérieur du réacteur plus long que ceux déterminés pour des réacteurs à lit fluidisé. Il conduit également à un transfert de chaleur beaucoup moins efficace. Ces observations ont également été relevées pour les technologies de pyrolyse Auger des entreprises ABRI et ROI. Ces défauts expliquent en partie la faiblesse des rendements massiques en biohuile enregistrés, entre 40% et 60%, pour des pyrolyses de biomasse forestière. Afin de pallier ces défauts, un réacteur de seconde génération a été développé ces dernières années [52]. Des améliorations ont été apportées au niveau du chauffage et de la condensation de la vapeur de pyrolyse. Ces modifications technologiques ont été brevetées (exemple : avant d'être condensées, les vapeurs de pyrolyse sont aspergés de fines gouttelettes d'eau au moyen d'un système de spray).

Tableau 1.1 Profil de température du réacteur Auger 1<sup>ère</sup> génération de l'Université d'état du Mississippi

	Température de la section	Longueur de la section (cm)	Temps de traversée (s)
Zone de préchauffage	130 °C	10,2	6-7
Zone de pyrolyse	Température de pyrolyse fixée	25,4	30
		20,3	
Zone de refroidissement	T <sub>pyrolyse</sub> - 100 °C	20,3	13-14
Zone isolée	Chute de la température du	7,6	5

	réacteur		
--	----------	--	--

Durant cette même période des années 2000, l'Université de Géorgie (Athens, Georgie, États-Unis) a conçu sa propre unité de pyrolyse Auger. En 2007, Garcia-Perez *et al* ont pyrolysé des granules du pin au moyen d'un réacteur Auger fonctionnant en continu [53]. Le réacteur en lui-même est un tube en acier inoxydable de diamètre égal à 10 cm. Il est encastré dans un four qui fournit le chauffage nécessaire à la pyrolyse. Les granules sont alimentés dans le réacteur par une vanne rotative à la vitesse de 1,5 kg/h. La vis du réacteur tourne à 2,2 tr/min ce qui correspond à un passage de la biomasse dans la zone de pyrolyse équivalent à 5,91 min. Pour une pyrolyse effectuée à 500 °C, Garcia-Perez *et al* ont obtenu un rendement massique en biohuile, biochar et gaz non condensables respectivement de 57,8 %, 30 % et 12,2 %. L'équipe de Garcia-Perez a ensuite continué de travailler sur les systèmes de pyrolyse Auger au sein de l'Université d'État de Washington (États-Unis) [54].

Toujours aux États-Unis, l'Université d'Auburn (Auburn, Alabama, États-Unis) a elle aussi conçu, dans les années 2010, son propre réacteur Auger [55]. Celui-ci est un tube en acier inoxydable de longueur égale à 0,863 m et de diamètres interne et externe respectivement égaux à 0,0714 m et 0,0762 m. Trois bandes chauffantes sont enroulées autour du réacteur pour fournir la chaleur nécessaire à la pyrolyse. La température du réacteur est mesurée par deux thermocouples situés sur la paroi externe du réacteur. La biomasse est introduite à la vitesse de 11,11 g/min dans le réacteur de pyrolyse au moyen d'une trémie équipée d'une vis. Le temps de résidence des solides à l'intérieur du réacteur a été mesuré à 15 s. Les rendements massiques en biohuile obtenus après une pyrolyse de particules de pin réalisée par Thangalazhy-Gopakumar *et al* [56] ont été de 45 % pour 425 °C et 50 % pour 450 °C. Les auteurs notent que ces résultats sont en accord avec les travaux effectués par l'Université de Géorgie [53] et ceux de l'Université d'État du Mississippi [48] utilisant un réacteur Auger pour pyrolyser du pin.

Parmi les systèmes de pyrolyse Auger développés en dehors de l'Amérique du Nord, celui de l'Institut de la Carbochimie (Instituto de Carboquímica, Espagne) est à signaler. Des travaux sur la pyrolyse de rebuts de pneu [57] et de biomasse forestière ont été menés ces dernières années.

Le Tableau 1.2 récapitule les différentes pyrolyses qui ont été menées avec un réacteur Auger à partir de biomasse végétale.

En raison d'un transfert thermique moins efficace comparativement à ceux obtenus dans les autres types de réacteurs, la pyrolyse s'effectuant dans un réacteur Auger peut être qualifiée de moyenne et non de rapide. Néanmoins, le terme de "fast pyrolysis" est très souvent utilisé dans les publications traitant de la pyrolyse dans un réacteur Auger. C'est pour cela que dans la revue de littérature, le terme de pyrolyse rapide est

utilisé. En ce qui concerne la partie expérimentale, le procédé de pyrolyse sera qualifié de pyrolyse Auger afin de nuancer le caractère rapide de la pyrolyse.

## **1.4. Caractérisation d'une biohuile**

### **1.4.1. Analyse des propriétés physiques et chimiques**

La biohuile possède des propriétés physiques et chimiques bien différentes des carburants conventionnels d'origine pétrolière. Étant composée de produits de dégradation thermique de la biomasse, la biohuile est caractérisée par une forte teneur en composés oxygénés, tandis que la présence d'oxygène dans les carburants conventionnels ne se mesure qu'en ppm. Les outils et méthodes d'analyse développés pour les carburants pétroliers doivent donc être adaptés.

Les recherches sur la caractérisation physique et chimique des biohuiles ont débuté dans les années 80 [58].

À la fin des années 80, Alleyne *et al* [59] ont rassemblé les travaux menés par le Centre de Recherche British Columbia Research Corporation (Burnaby, Colombie Britannique, Canada), dans le cadre d'un projet visant à créer une banque de données regroupant à la fois les méthodes et les résultats d'analyse de biohuiles et de produits de liquéfaction de la biomasse lignocellulosique. Neuf biohuiles, sept issues de centres de recherche canadiens et deux provenant des États-Unis, ont ainsi été analysées.

L'une des applications envisagées des huiles pyrolytiques est de remplacer ou d'être ajoutées à des combustibles fossiles. En conséquence, Rick et Vix, en 1991, ont résumé les propriétés physiques essentielles à la combustion ainsi que les normes de détermination alors en vigueur [60]. Les caractéristiques les plus importantes à considérer pour une biohuile sont d'après eux : la densité, le pouvoir calorifique supérieur et inférieur, la viscosité, le point de solidification et de trouble, la chaleur spécifique et la conductivité thermique, le point d'éclair, les limites d'explosivité, la température de combustion spontanée, et les teneurs en carbone (C)/hydrogène (H)/azote (N)/oxygène (O) de l'huile.

En 1994, remarquant le peu d'information disponible à l'époque sur les propriétés physiques des huiles produites par pyrolyse rapide, Peacocke *et al* ont mené leur propre série d'analyses sur deux huiles pyrolytiques provenant de biomasses et de procédés de pyrolyse différents [61]. Les auteurs ont souligné l'importance des caractéristiques physiques en vue de leurs applications dans le domaine énergétique, par exemple dans les systèmes de combustion. Leurs propriétés telles que leur densité, leur viscosité, leur indice de réfraction, leur capacité thermique, et leur conductivité thermique ont été étudiées en fonction de la température, du temps et de l'exposition des huiles pyrolytiques à l'air. Les résultats ont montré le

caractère particulier des huiles pyrolytiques par rapport aux carburants conventionnels. Peacocke *et al* [61] ont aussi observé que la température et l'exposition à l'air sont deux paramètres influençant la viscosité d'une biohuile.

En 1997, Meier *et al* ont compilé les propriétés physiques et chimiques de plusieurs huiles pyrolytiques issues de différents procédés de pyrolyse rapide [62]. Une nouvelle méthode a été mise au point afin d'étudier la fraction de l'huile à haut poids moléculaire. L'analyse par Py-GC/MS et par chromatographie d'exclusion stérique (GPC) de cette fraction ont montré une certaine ressemblance avec les caractéristiques des lignines originelles.

Tableau 1.2 Récapitulatif de pyrolyse rapide de biomasse forestière effectuée au moyen d'un réacteur Auger

Biomasse	Rendement (%)			Paramètres de pyrolyse	Référence
	biohuile	biochar	gaz		
Copeaux de pin : mélange de pin sylvestre ( <i>Pinus sylvestris</i> ) et de pin noir ( <i>Pinus nigra</i> )	58,7	25,8	24,7	500 °C, vitesse d'alimentation de 6,9 kg/h	[63]
Particules de pin de dimensions : 2 – 4 mm	48,7 – 55,2	17,5 – 19,8		450 °C, 40 – 60 min de pyrolyse, vitesse d'alimentation de 1 kg/h, vitesse Auger 12 rpm	[48]
Particules de chêne de dimensions : 2 – 4 mm	49,6 – 56,2	17,5 – 19,2			
Particules d'écorces de pin de dimensions : 2 – 4 mm	42,8 – 44,2	9,7 – 23,2			
Particules d'écorces de chêne de dimensions : 2 – 4 mm	43,8 – 49,8	21,3 – 27,8			
Copeaux de pin jaune américain de dimensions : 2 – 3 mm	50,1	19,1	30,8	450 °C, vitesse d'alimentation de 1 kg/h, vitesse Auger 12 rpm	[49]
Particules de pin de dimensions : 1 – 3 mm	60,1	19,1	20,8	450 °C, vitesse d'alimentation de 3 kg/h, vitesse Auger 13 rpm	[50]
Particules de peuplier deltoïde de dimensions : 1 – 3 mm	52,7	16,0	31,3		
Particules de pin entier de dimensions : 1 – 3 mm	53,7	28,1	18,2		
Particules de peuplier deltoïde entier de dimensions : 1 – 3 mm	44,1	24,3	31,6		
Particules d'écorces de pin de dimensions : 1 – 3 mm	48,2	34,7	17,1		
Particules d'écorces de peuplier deltoïde de dimensions : 1 – 3 mm	43,7	26,1	30,2		
Particules d'aiguilles de pin de dimensions : 1 – 3 mm	49,7	27,0	23,3		
Particules de feuilles de peuplier deltoïde de dimensions : 1 – 3 mm	40,3	25,6	34,1		
Particules de tiges de maïs de dimensions : 0,5 – 5 mm	35,0	23,5	32	450 °C, vitesse d'alimentation de 1 kg/h, vitesse Auger 12 rpm	[51]
Particules de tiges de maïs de dimensions : 0,5 – 5 mm	35,0	29,0	13,5	400 °C, vitesse d'alimentation de 2,5 kg/h, vitesse Auger 12 rpm	
Copeaux de pin de dimensions : 0,60 – 0,84 mm	50,0	26,0	24,0	450 °C, vitesse d'alimentation de 1 kg/h, vitesse Auger 12 rpm	[56]
Granules de pin de diamètre moyen 6,46 mm et de longueur moyenne de 12,80 mm	57,8	30,0	12,2	450 °C, vitesse d'alimentation de 1,5 kg/h, vitesse Auger 2,2 rpm	[53]
Particules de sapin douglas ( <i>Pseudotsuga menziesii</i> ) de dimensions inférieures à 2 mm	59,0	19,0	22,0	350 °C, vitesse d'alimentation de 10 – 12 g/min, vitesse Auger 13 rpm	[54]



Afin d'uniformiser les différentes méthodes d'analyses des propriétés physiques et chimiques des biohuiles, des tests inter-laboratoires ont été mis en place. Ils avaient pour objectif de vérifier la fiabilité des méthodes employées et d'apporter des améliorations s'il y a lieu. Le premier test de ce genre s'est déroulé en 1988 et se concentrait sur l'analyse élémentaire et la détermination de la teneur en eau [64,65]. Deux huiles, aux teneurs en oxygène très différentes, ont été étudiées par 15 laboratoires aux États-Unis, Canada, Finlande, Allemagne et France. La reproductibilité des analyses élémentaires a été vérifiée pour l'huile pyrolytique ayant les plus faibles teneurs en oxygène et en eau. En revanche, une grande variabilité dans les résultats a été observée pour l'huile ayant une forte teneur en eau. En conclusion de ce premier test inter-laboratoires, les auteurs ont suggéré d'appuyer les recherches sur la caractérisation des huiles à forte teneur en eau afin d'en améliorer la précision.

En 1997, deux groupes de recherche internationaux, PyNE (Pyrolysis Network for Europe) et PyRA (International Energy Agency Pyrolysis Activity) ont mené en parallèle leur(s) propre(s) test(s) inter-laboratoires. Plusieurs publications ont rapporté leurs résultats [66,67]. Le test mené par le groupe de recherche PyNE a mis à contribution huit laboratoires afin de comparer la précision des mesures de viscosité, de teneur en eau, de pouvoir calorifique, d'analyse élémentaire, de pH, de teneur en solides et de densité. La détermination de la teneur en eau par la méthode Karl-Fisher s'est révélée précise tandis que de grandes variations ont été observées pour la mesure de teneur en solides entre les différents laboratoires. Sur ce dernier point, l'étude propose de privilégier l'utilisation de l'éthanol comme solvant de solubilisation de l'huile. Le deuxième test inter-laboratoires, PyRA, était orienté sur l'analyse élémentaire, et la mesure des teneurs en eau et en lignines pyrolytiques.

Pour évaluer les améliorations apportées à la suite des deux études, un nouveau test inter-laboratoires a été effectué en 2005 [68]. Ce test a permis de dégager quelques enseignements concernant les procédures d'analyse. Pour la détermination de la teneur en eau, la fiabilité de la méthode Karl-Fisher est confirmée. L'exactitude de la mesure du pH est liée à la fréquence de calibration de l'appareil. La solubilité d'une biohuile dépendant de l'origine de la matière première, il est préférable de tester divers solvants avant de déterminer sa teneur en solides.

Le dernier test inter-laboratoires date du début des années 2010 et se concentre sur l'étude de la stabilité et du vieillissement de l'huile pyrolytique [69,70]. L'évolution du vieillissement de l'huile pyrolytique est suivie soit en la soumettant à 80 °C pendant 24h (vieillessement accéléré), ou bien en la stockant pendant 1 an à 21 °C, 5 °C et -17 °C. Leur stabilité est ainsi évaluée en comparant les valeurs de viscosité de l'huile avant et après vieillissement. Une des observations importantes de cette étude est que la filtration des particules solides d'une biohuile améliore sa stabilité. Les huiles préalablement filtrées ont offert les meilleurs résultats concernant l'étude de vieillissement. Le stockage effectué dans des conditions réfrigérées permet de diminuer le changement de viscosité de l'huile à l'issue de cette période. De plus, il a été constaté que le vieillissement accéléré simule les effets d'un stockage de 6 à 12 mois dans des conditions atmosphériques.

En 2009, la norme ASTM D7544 [71] est établie pour les huiles de pyrolyse produites à partir de biomasse. Elle concerne uniquement leur utilisation dans des brûleurs industriels. Le Tableau 1.3 résume les critères requis pour les différentes propriétés physiques de l'huile.

Tableau 1.3 Critères requis par la norme ASTM D7544 [71]

Propriété	Méthode de mesure	Critères requis	Unités
Pouvoir calorifique supérieur	D240 [72]	15 (minimum)	MJ/kg
Teneur en eau	E203 [73]	30 (maximum)	% massique
Teneur en solides	Annexe A1, D7544 [71]	2,5 (maximum)	% massique
Viscosité cinématique à 40°C	D445 [74]	125 (maximum)	mm <sup>2</sup> /s
Densité à 20°C	D4052 [75]	1,1 – 1.3	kg/dm <sup>3</sup>
Teneur en soufre	D4294 [76]	0,05 (maximum)	% massique
Teneur en cendres	D482 [77]	0,25 (maximum)	% massique
pH	E70 [78]		
Point d'éclair	Procédure B, D93 [79]	45 (minimum)	°C
Point d'écoulement	D97 [80]	-9 (maximum)	°C

#### 1.4.2. Composition chimique d'une biohuile

Il est difficile d'effectuer une caractérisation chimique complète d'une huile de pyrolyse du fait de la présence d'oligomères à fort poids moléculaire dans sa composition.

Une des premières publications de référence dans le domaine de la caractérisation chimique d'une huile pyrolytique est celle de Piskorz *et al* datée de 1988 [81]. Les auteurs ont analysé la composition de quatre huiles provenant chacune de biomasses différentes : deux espèces peupliers (non précisé dans la publication), un érable rouge (*Acer rubrum*) et une épinette blanche (*Picea glauca*). Une fois produite, l'huile est séparée en deux phases par addition d'eau. La fraction insoluble à l'eau, analysée par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) du carbone 13, est composée majoritairement de produits de dégradation de la lignine qui sont appelés lignines pyrolytiques. La fraction soluble à l'eau, étudiée par chromatographie en phase liquide à haute performance (HPLC), est constituée de composés dérivés de l'holocellulose : sucres et anhydrosucres, acides acétique et formique, composés carbonylés et hydroxycarbonylés. Piskorz *et al* [81] ont également observé que les quatre espèces de bois donnaient des biohuiles de composition chimique quasi similaires.

La technique de fractionnement de la biohuile en vue d'une caractérisation chimique s'est par la suite développée. Le Centre de recherche technique de Finlande (VTT) utilise le fractionnement à l'eau comme étape préalable à sa procédure de caractérisation chimique de la biohuile. La fraction insoluble est directement analysée ; dans un deuxième temps la fraction soluble est de nouveau séparée soit par addition de diéthyl éther [82], soit par du diéthyl éther et du dichlorométhane [83,84].

En 1994, Maggi *et al* avaient auparavant étudié la composition de cinq huiles issues de procédés différents en les séparant au préalable en quatre fractions : composés acides, composés basiques, molécules polaires et hydrocarbures [85]. Ces phases ont ensuite été analysées par GC/MS et par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.

En 2003, Branca *et al* ont publié une étude référence sur l'analyse chimique d'une biohuile par GC/MS et sans étape de fractionnement [86]. Plus de 90 composés chimiques ont pu être identifiés. Une étude quantitative a pu être menée sur 40 de ces composés, dont l'acide acétique, l'hydroxypropanone, l'hydroxyacétaldéhyde, le lévoglucosane, l'acide formique, le syringol et le furfural. Cette publication fournit les résultats de l'analyse GC/MS sous forme de tableaux détaillés qui peuvent ainsi servir de banque de données pour de futures études.

Il existe une revue de littérature concernant la composition chimique des huiles issues de la pyrolyse rapide de biomasse lignocellulosique écrit par Milne *et al* en 1997 [87]. Plus de 300 composés y sont référencés.

## **1.5. Amélioration de la qualité de l'huile pyrolytique**

### **1.5.1. Limites technologiques de la biohuile**

Dans leur revue de littérature, Czernik et Bridgwater ont identifié les principales limites d'une biohuile de biomasse lignocellulosique en termes de propriétés physiques et chimiques [88].

Il y a en premier lieu leur forte teneur en oxygène, entre 35% et 40%, qui est liée à la présence importante d'eau et de composés oxygénés dans la composition chimique. La teneur en eau varie en fonction de l'humidité de la matière première et de la sévérité du procédé en termes de réactions secondaires. Un pourcentage élevé en eau entraîne des problèmes de séparation de phases dans l'huile ainsi qu'un pouvoir calorifique réduit. La forte teneur en composés oxygénés contribue à diminuer le pouvoir calorifique de l'huile pyrolytique de moitié par rapport à celui des carburants conventionnels. C'est également la raison de son immiscibilité avec eux.

La viscosité, paramètre important pour un pompage ou une pulvérisation de l'huile, dépend de la biomasse de départ, des conditions de pyrolyse et de l'efficacité de sa collecte. Concernant la biohuile, il a été constaté que la viscosité a tendance à évoluer en fonction de son temps de stockage. La biohuile étant le fruit de la condensation des produits intermédiaires de pyrolyse, ceux-ci cherchent à atteindre un équilibre chimique, d'où une instabilité difficilement compatible avec un stockage.

La présence en quantité importante d'acide formique et d'acide acétique dans la composition de la biohuile amène une acidité élevée, avec des pH compris entre 2 et 3. Ce caractère acide de la biohuile entraîne des phénomènes de corrosion ce qui rend difficile leur application industrielle.

Une teneur en solide, présence de fines particules, dans l'huile peut provoquer des bouchons ou un blocage dans les tuyauteries ainsi que l'érosion des buses d'injection.

De plus, dans le cas où la biohuile a pour application d'être un réservoir à composés chimiques, il faut que ceux-ci rencontrent les caractéristiques exigées par le marché, par exemple une concentration suffisante des composés ciblés. Parmi les nombreux produits chimiques contenus dans la biohuile, le lévoglucosane et le furfural ont été identifiés comme ayant un fort potentiel d'application [89]. Le furfural peut servir de solvant dans l'industrie pétrochimique et de précurseur à une multitude de produits chimiques à valeur ajoutée tel que l'alcool furfurylique [90]. La situation pour le lévoglucosane est différente. Bien qu'il existe des débouchés pour ce produit, (polymère biodégradable, précurseurs à composés chimiques à haute valeur ajoutée), sa taille de

marché demeure relativement faible. En effet, il n'est pas encore produit à grande échelle. Pour autant, le lévoglucosane est présent dans des biohuiles de matières premières très diverses et son rendement peut être amélioré par prétraitement.

A l'heure actuelle, la biohuile produite par pyrolyse rapide présente donc beaucoup d'inconvénients par rapport au pétrole pour trouver des débouchés commerciaux. Les principales approches pour en améliorer la qualité sont le prétraitement de la matière première, une meilleure optimisation des conditions de pyrolyse avec éventuellement un apport de catalyseur, et un post-traitement direct sur l'huile.

Comme mentionné dans la partie 1.3.2, le réacteur de pyrolyse fait l'objet de continuel développements. Le point clé de la pyrolyse est d'amener la biomasse à sa température de réaction le plus rapidement possible au risque de favoriser la formation du biochar au détriment de l'huile pyrolytique.

### 1.5.2. Amélioration par apport de catalyseurs

Un procédé de pyrolyse catalytique permet d'améliorer la biohuile (diminution de la teneur en composés oxygénés) [38,91,92]. Pour se rapprocher des propriétés et caractéristiques des carburants conventionnels, la biohuile doit subir notamment une complète désoxygénation, réalisée le plus souvent par hydrogénation. Toutefois, il est important de rappeler que la biomasse contient déjà des catalyseurs en son sein, les métaux alcalins, le potassium étant le plus réactif suivi du sodium. Ces cendres peuvent causer des réactions secondaires indésirables comme le craquage des vapeurs de pyrolyse. Cela entraînerait une diminution du rendement en huile pyrolytique ainsi qu'une baisse de sa qualité. Il existe plusieurs façons d'aborder le procédé catalytique de pyrolyse rapide :

- Élimination ou augmentation des catalyseurs naturels de la biomasse [93] ;
- Ajout de catalyseurs dans la biomasse ;
- Ajout de catalyseurs au sein du réacteur. Selon la conception de l'appareillage, les catalyseurs peuvent soit agir directement sur le processus de pyrolyse (par exemple : un système intégré au lit fluidisé) soit sur les vapeurs de pyrolyse (par exemple : un ajout d'un second réacteur conçu pour l'étape de catalyse) ;
- Post-traitement, c'est-à-dire une étape s'effectuant directement sur la biohuile formée. (par exemple : l'hydrotraitement) [91,94].

Les catalyseurs utilisés peuvent aussi être divers, tels que des métaux précieux pour le post-traitement ou des zéolithes pour le craquage des vapeurs de pyrolyse.

### 1.5.3. Amélioration par traitement direct de la biohuile

Une action directe sur la biohuile peut améliorer la qualité des huiles pyrolytiques. Ainsi l'ajout de solvants polaires permet de stabiliser et de réduire la viscosité de l'huile. Diebold et Czernik ont démontré l'influence

positive du méthanol ajouté comme additif à 10% sur le vieillissement d'une huile [95]. De plus, afin d'éviter toutes modifications de procédés industriels existants, des recherches portent sur un possible mélange biohuile/carburant conventionnel. Malheureusement les deux sont incompatibles du fait principalement d'une trop forte teneur en composés oxygénés de la part de l'huile de pyrolyse. Cependant des études montrent qu'une émulsion dans du diesel serait possible [38]. L'inconvénient majeur de ce système est une acidité toujours présente qui accélère la corrosion de l'équipement. Enfin il est à signaler que des recherches portent sur l'optimisation du séparateur gaz-solide dans le but de limiter la présence de particules pouvant altérer la composition et la viscosité de l'huile.

#### 1.5.4. Amélioration par prétraitement chimique de la biomasse de départ

Le prétraitement de la biomasse a été essentiellement développé pour la production de bioéthanol et pour la densification énergétique de la biomasse.

Concernant le bioéthanol, l'objectif est d'augmenter l'accessibilité du substrat à une hydrolyse enzymatique afin de produire du glucose par fermentation. Les méthodes les plus référencées sont les hydrolyses acides (concentrées ou diluées), les hydrotraitements (autohydrolyse et explosion à la vapeur), et les traitements alcalins (traitement NaOH et chaux, peroxydes alcalins, explosion à froid à l'ammoniaque). Tandis que les deux premiers sont des méthodes de solubilisation des hémicelluloses, le dernier vise plus particulièrement une décomposition des lignines (une délignification).

Le type de prétraitement à effectuer avant une pyrolyse rapide dépend de l'application ciblée. En effet, le prétraitement de la biomasse altère sa structure et sa composition chimique. La matière première ayant changé, les mécanismes de décomposition de pyrolyse le sont également. Le rendement, la composition et la distribution des composés de la biohuile sont ainsi influencés par la nature du prétraitement. Comme cité précédemment, si la biohuile trouve son application directement en tant que carburant, il faut réduire sa teneur en composés oxygénés et en particules solides, améliorer sa stabilité chimique et augmenter son pouvoir calorifique. Par contre, si l'huile sert de réserve à produits chimiques à fort potentiel commercial, il faut que le prétraitement favorise la réaction de pyrolyse de manière à atteindre une concentration viable pour les composés chimiques ciblés.

Dès la fin des années 80, Piskorz *et al* ont observé une augmentation de la production de lévoglucosane par pyrolyse rapide en prétraitant la biomasse de départ, du peuplier, par hydrolyse acide [96].

Au cours de son travail de thèse, Hague a fait un état de l'art des différents prétraitements appliqués à la biomasse en vue de favoriser la production de lévoglucosane par pyrolyse rapide [97]. Il les a classés en deux grandes catégories. Premièrement les lavages à l'eau que ce soit sous forme de pulvérisation, d'imprégnation, ou de ruissellement de pluie, et les lavages à l'acide dilué ont pour objectif de retirer les métaux alcalins de la biomasse et ainsi de modifier la réaction de pyrolyse de la cellulose. Deuxièmement, les prétraitements par hydrolyse acide diffèrent du lavage par ses conditions opératoires plus poussées et notamment une

concentration plus élevée de l'acide. Ce traitement a pour effet d'éliminer/hydrolyser certains constituants de la biomasse (hémicelluloses, cendres, extractibles) et de réduire la cristallinité de la cellulose. Cela facilite ainsi l'accessibilité à la cellulose et favorise la formation du lévoglucosane.

En 2003, Dobele *et al* ont développé une méthode alliant un prétraitement par imprégnation d'une solution d'acide phosphorique avec une pyrolyse rapide [98]. Au moyen d'une pyrolyse analytique d'échantillons de bouleau, les auteurs ont étudié l'influence de la concentration de la solution acide sur la production en lévoglucosane et lévoglucosénone. Les vapeurs de pyrolyse formées étaient analysées par GC/MS.

En 2009, Hassan *et al* ont comparé l'action de six prétraitements chimiques sur les propriétés physiques et chimiques d'une biohuile ainsi que sur sa composition chimique [99]. Le Tableau 1.4 récapitule les solutions acides et basiques et les conditions opératoires de prétraitement utilisées. Les particules de pin ont été immergées, pendant une heure, dans différentes solutions diluées de prétraitement avec un ratio biomasse/solution de 1 pour 5 par rapport à la masse sèche du bois. A la fin du traitement, la biomasse était filtrée puis lavée pour atteindre un pH neutre. Une fois séchés, les échantillons étaient stockés en attente de pyrolyse.

Tableau 1.4 Récapitulatif des conditions de prétraitements acides et basiques sur des échantillons de pin, inspiré de Hassan *et al* [99]

Réactif de prétraitement	Température (°C)	Ratio réactif/biomasse (g/g masse sèche biomasse)
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	100	0,140
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	100	0,104
NaOH	100	0,106
Ca(OH) <sub>2</sub>	100	0,100
NH <sub>4</sub> OH	100	0,344
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	80	0,143

La pyrolyse rapide s'est effectuée à l'aide d'un réacteur de technologie Auger à la température de 450 °C sur des copeaux de pin non écorcés préalablement séchés et broyés finement. Le système de pyrolyse est celui développé par l'Université d'État du Mississippi et expliqué dans la partie 1.3.3. Une fois produite, la biohuile est réfrigérée à 4 °C afin de prévenir tout vieillissement.

Les propriétés physiques de la biohuile, pH, teneur en eau, valeur d'acidité, densité, viscosité, pouvoir calorifique sont déterminées pour le bois brut et prétraités. De même, des analyses de GC/MS, de chromatographie d'exclusion stérique et de spectroscopie infrarouge ont permis une comparaison au niveau chimique.

Les biomasses prétraitées en solution acide produisent une huile plus acide (pH en dessous de 3), et plus visqueuse que celles provenant des prétraitements alcalins ou de la biomasse brute. Le pouvoir calorifique supérieur est compris entre 19,7 et 24,4 MJ/kg pour une teneur en eau comprise entre 16,9 % et 19,4 %, quel que soit le traitement à l'exception de celui au peroxyde d'oxygène (7,28 MJ/kg pour une teneur en eau égale à 24 %). Cela présente toujours la moitié du pouvoir calorifique des carburants pétroliers, par exemple le fioul (42,5 MJ/kg). L'analyse infrarouge a permis aux auteurs d'observer une similitude de groupements fonctionnels entre les biohuiles provenant des bois prétraités et celle du bois brut. Cependant, l'analyse GC/MS a montré que la

concentration des produits de dégradation des hémicelluloses, de la cellulose et des lignines dans les biohuiles de bois prétraités est inférieure à celle obtenue pour la biohuile de bois brut. Les prétraitements basiques et acides ont pour effet d'éliminer les hémicelluloses de la biomasse. Leurs principaux produits de dégradation, le furfural et le 5-hydroxyméthylfurfural, voient donc leur concentration diminuée. Il en est de même pour le lévoglucosane, produit de dégradation thermique majeur de la cellulose. Les auteurs expliquent cela par une instabilité thermique et une décomposition secondaire en plus petits fragments lors de la condensation des gaz de pyrolyse. Seul le traitement avec l'hydroxyde de calcium influence positivement la concentration en lévoglucosane.

## **1.6. Amélioration de la qualité de la biohuile par prétraitement hydrothermique de la biomasse de départ**

L'étude de la décomposition thermique des principaux constituants de la biomasse lignocellulosique, décrite dans la partie 1.2, montre que les hémicelluloses se décomposent en de nombreux composés oxygénés, qui font augmenter la teneur en oxygène de l'huile, dont l'acide acétique. Les hémicelluloses sont considérés comme la principale source de cet acide [3]. De plus, les cendres présentes dans la biomasse jouent le rôle de catalyseur naturel en favorisant les réactions secondaires de pyrolyse. Ceci a pour effet de diminuer le rendement et la qualité de la biohuile [38]. Pour améliorer la qualité de la biohuile, une des solutions serait donc d'éliminer sélectivement de la biomasse les hémicelluloses et les cendres tout en préservant la cellulose et les lignines. Une des solutions est de prétraiter la matière première, c'est-à-dire la biomasse lignocellulosique, par un procédé de type hydrothermique.

### **1.6.1. Fractionnement de la biomasse par hydrotraitement**

Le prétraitement hydrothermique porte différents noms selon les publications : torréfaction humide, aquathermolyse, traitement à l'eau chaude pressurisée (Hot Compressed Water), hydro-thermolyse. Bobleter *et al*, en 1976, ont été parmi les premiers à développer cette technologie pour le fractionnement de la biomasse [100]. Ils l'ont utilisé comme prétraitement pour l'hydrolyse enzymatique. En 1992, Mok et Antal, ont traité dix biomasses dont six essences de bois et quatre herbacés, avec de l'eau chaude pressurisée [101]. Les expériences ont été effectuées dans un percolateur. Comme la température et le temps de réaction ne semblaient pas influencer les produits finaux, elles ont été fixées à 2 min et à 230 °C sous un débit d'eau de 1 mL/min. Les hémicelluloses ont été entièrement solubilisées et se retrouvent en grande majorité dans la phase aqueuse sous forme de monosaccharides (entre 75% et 99 %). Les lignines et, dans une moindre mesure, la cellulose se décomposent également. Comme attendu par les auteurs, seule la partie amorphe de la cellulose se solubilise. Les lignines semblent suivre la même réactivité avec une partie intacte après traitement et une partie plus fragile, détériorée par le prétraitement. Les proportions varient selon la nature de la biomasse.

Bobleter a publié, en 1994, un état de l'art des techniques d'hydrotraitement [102]. Le mode d'action général de ces procédés est de briser les liaisons éthers et esters existants dans la biomasse, comme par exemple, les liaisons entre les pentosanes et les groupements acétyles dans les hémicelluloses ou encore les liaisons éther entre les unités phénoliques des lignines. Pour discuter du comportement de la cellulose, l'auteur a pris pour modèle la cellobiose, le disaccharide représentant le motif de répétition constitué de deux molécules de glucose liées par une liaison osidique de type  $\beta$ -(1-4). Cette dernière est la cible de l'hydrolyse. La cellobiose se dégrade en glucose. Ce monosaccharide est en équilibre avec du fructose. Ces deux sucres se décomposent ensuite en furfural et en hydroxyméthylfurfural. La réactivité de l'hydro-thermolyse est moins forte que celles des hydrolyses acide et basique. Toutefois la stabilité de la cellulose est beaucoup plus forte que celle de son motif de répétition du fait de sa structure supramoléculaire (des liaisons hydrogènes et de son caractère cristallin). Son mécanisme de dégradation serait :

Cellulose  $\rightarrow$  Glucose  $\rightarrow$  produits de dégradation.

Le clivage des liaisons éthers est considéré comme aléatoire. Le furfural et l'hydroxyméthylfurfural sont cités comme produits de décomposition potentiels.

Les hémicelluloses sont plus fragiles envers l'hydrolyse. Leur faible stabilité s'explique par la présence de chaînes ramifiées (par exemple les acides glucuroniques) et de groupements fonctionnels (type acétyles). Les liaisons hydrogènes sont alors affaiblies, rendant l'ensemble plus accessible à une attaque hydrolytique. Une expérience menée sur des échantillons de peuplier a montré une décomposition dès 180 °C.

Les lignines démontrent une bonne stabilité face à l'hydrolyse. Leur solubilisation requiert des températures plus élevées. Néanmoins, les différentes expériences ont été menées sur des lignines extraites, isolées. Elles possèdent donc une structure différente des lignines natives de la biomasse (peuplier, épinette, hêtre). Elles sont plus réticulées, plus condensées. La dégradation de la lignine à l'intérieur d'un matériau lignocellulosique se ferait donc de manière plus complète. Pour illustrer cette hypothèse, l'auteur a cité l'exemple d'un hydrotraitement de feuillus (peuplier) où 50 % de la lignine est passée en solution dès 200 °C. Les principaux produits de dégradation sont des phénols monomériques.

Yu *et al*, en 2008, ont fait état des derniers avancements en matière de traitement à l'eau chaude pressurisée [103]. Dans les conditions d'utilisation de cette technologie, l'eau se trouve à l'état sous-critique. L'eau sous critique a pour particularité d'avoir une constante diélectrique plus faible que l'eau à l'état ambiant. La réaction d'auto-ionisation de l'eau est favorisée. L'eau sous-critique peut alors agir comme catalyseur pour l'hydrolyse de liaisons osidiques, éthers ou esters.

Il existe très peu d'études sur l'hydrolyse de la biomasse dans son ensemble. Ando *et al* ont étudié les caractéristiques de décomposition de plusieurs biomasses (bambou, cèdre du Japon, chinquapin) en s'intéressant à l'analyse des produits de dégradation [104]. Les échantillons, réduits en poudre, ont été passés sous un flux d'eau, 10 mL/min (procédé en continu), à une pression de 9,8 MPa. Ils subissent deux paliers de

température : 20 minutes à 180 °C puis 7 minutes à 285 °C avec une vitesse de 5 °C/min. Les effluents obtenus sont analysés à la fois par :

- Chromatographie d'échange d'anions haute performance pour l'identification des sucres. Pour le chinquapin (feuillu), la première fraction est constituée d'arabinose, de glucose, de galactose et d'un composé non identifié. Les produits suivants proviennent de la décomposition de l'O-acétyl-(4-O-méthyl-glucurono)-xylane, principal constituant des hémicelluloses des feuillus : arabinose, xylose et d'autres oligosucres. À la fin, arrivent les fractions contenant des sucres issus de la décomposition de la cellulose, du glucose majoritairement. Le schéma d'hydrothermolyse est presque similaire pour le cèdre du Japon (résineux). La première fraction est constituée uniquement d'arabinose, alors que les suivantes contiennent de l'arabinose, du xylose, du mannose et d'autres oligosaccharides provenant de la dégradation des hémicelluloses. Les sucres issus de la décomposition de la cellulose arrivent également dans les dernières fractions.
- Chromatographie liquide pour les acides organiques. Les acides citriques et maliques, contenus dans les cellules de la biomasse, sont élués en premier. Les acides acétique et formique sont détectés par la suite. Ils proviennent de la décomposition des hémicelluloses et de la cellulose.
- Spectrophotométrie UV pour les lignines (bandes d'absorption à 205 et 280 nm)

En résumé, les hémicelluloses commencent à se dégrader à partir d'une température d'hydrotraitement de 180°C alors que la décomposition de la cellulose commence lorsque la température d'hydrotraitement dépasse 230°C. Une partie des lignines est hydrolysée en même temps que les hémicelluloses. La plus grande résistance du cèdre est liée au fait d'une structure plus condensée des lignines, commune chez les conifères. Yu *et al* concluent en affirmant que le procédé d'hydro-thermolyse peut être utilisé comme prétraitement pour récupérer les sucres des hémicelluloses [103]. La non-présence de catalyseurs ou d'acides constitue un avantage économique.

Dans sa revue de technique de prétraitements applicables à une bioraffinerie, Carvalheiro a décrit l'hydrotraitement à l'eau chaude sous pression comme ayant un mécanisme similaire à l'hydrolyse acide dilué [105]. Pour l'autohydrolyse, nom donné à cette réaction, l'eau est le seul réactif ajouté au substrat. Dans un premier temps, le catalyseur de l'hydrolyse, l'ion hydronium,  $H_3O^+$ , provient de l'auto-ionisation de l'eau. Cela mène à une dépolymérisation des hémicelluloses en hydrolysant préférentiellement les liaisons glycosidiques et les groupements acétyles des hémicelluloses. Les ions  $H_3O^+$  sont alors formés par dissociation de l'acide acétique en milieu aqueux. Leur concentration dépasse celle de l'auto-ionisation de l'eau. Les acides uroniques participent également mais leur rôle est encore incertain. L'hydrolyse des liaisons entre hémicelluloses et lignines se produit ensuite. Les produits contenus dans la phase liquide en fin d'autohydrolyse sont des mélanges d'oligosaccharides, de monosaccharides, d'acide acétique, et de dérivés de furanes (furfural, hydroxyméthylfurfural, ...).

### 1.6.2. Effet d'un hydrotraitement sur la qualité de l'huile pyrolytique

En 2009, Johnson et al ont montré par analyse Py-GC/MS que le prétraitement hydrothermique affecte la sélectivité de la pyrolyse d'une biomasse [106]. Les auteurs émettent l'hypothèse que les hémicelluloses et la présence en grande proportion de métaux alcalins au sein d'une biomasse altèrent la qualité de la biohuile. En effet, durant la pyrolyse d'une biomasse lignocellulosique, les cendres catalyseraient la fragmentation de la cellulose et inhiberaient ainsi la réaction de dépolymérisation qui a pour produits principaux des anhydrosucres dont le lévoglucosane. Ces derniers permettent d'augmenter le pouvoir calorifique de la biohuile produite. Pour leur part, les hémicelluloses seraient en partie responsable du pH acide de l'huile par l'intermédiaire d'un de ces produits de dégradation, l'acide acétique. Pour les auteurs, l'hydrotraitement devrait améliorer la conversion pyrolytique de la cellulose vers des composés à fort pouvoir calorifique (par exemple le lévoglucosane) par l'élimination des cendres et des hémicelluloses.

L'hydrotraitement a été effectué dans un réacteur sous pression Parr de capacité 1 L. La biomasse choisie, paille et  $\alpha$ -cellulose, est laissée tremper une heure avant le chauffage pour permettre une meilleure humidification. Le ratio eau/biomasse utilisée pour l'expérience est égal à 8/1. Les conditions opératoires sont : une plage de température 150 °C-260 °C, une vitesse de chauffe égale à 5,5 °C/min, une vitesse d'agitation de 200 tr/min. La pression enregistrée au cours des expériences est proche de la valeur de la pression de vapeur saturante. Elle est comprise entre 0,5 MPa pour un hydrotraitement effectué à 150 °C et 4,5 MPa pour 260 °C. Les échantillons sont refroidis immédiatement après que la température de l'hydrotraitement soit atteinte. Les phases liquide et solide sont séparées par filtration sous vide.

La décomposition de la paille a été observée dès 150 °C pour stagner à partir de 225 °C. Ceci est dû à l'hydrolyse des hémicelluloses et à l'élimination importante des cendres et d'une partie des extractibles. L'analyse chimique des constituants de la biomasse, prétraitée et brute, a confirmé la disparition rapide des sucres constituant les hémicelluloses (xylose, mannose, galactose, arabinose), et celle plus lente des cendres. Le glucose a été partiellement dégradé. Il s'agit de la partie amorphe de la cellulose. Les lignines ont été également affectées à partir du prétraitement à 225 °C, principalement la partie des lignines soluble dans l'acide. Une autre preuve de modification chimique intervenant dans la biomasse, a été l'augmentation des extractibles. A partir de données de diffraction aux rayons X, Johnson *et al* [106] ont conclu à une augmentation de la cristallinité de la cellulose. Elle est probablement due à la disparition des hémicelluloses et de la partie amorphe de la cellulose.

Le comportement de la biomasse prétraitée lors de sa pyrolyse a été étudié par Py-GC/MS. Les échantillons sont portés instantanément à 500 °C et sont maintenus à cette température pendant 3 minutes. L'augmentation du ratio lévoglucosane/hydroxyacétaldéhyde en fonction de la température de prétraitement montre que la sélectivité des réactions de décomposition est modifiée : la dépolymérisation de la cellulose serait favorisée par rapport à la fragmentation. L'explication avancée par Johnson *et al* [106] est l'élimination progressive des métaux alcalins. Cependant les auteurs ont observé la même évolution pour l'échantillon d' $\alpha$ -cellulose qui est libre de toutes cendres. Une autre justification possible serait alors le fait que l'élévation de température entraînerait la formation de la « cellulose active » qui jouerait le rôle d'intermédiaire dans la réaction de dépolymérisation. Au niveau des

lignines, les résultats suggèrent que l'hydrotraitement élimine préférentiellement les sous-unités guaïacyles. En effet, le ratio entre le 4-vinyl guaïacol et le syringol, monomères dérivés respectivement des unités guaïacyles et syringyles diminue avec l'augmentation de la température de l'hydrotraitement.

Dans leur récente revue de littérature concernant l'influence des prétraitements sur la qualité et la composition de l'huile pyrolytique, Carpenter *et al* ont souligné le faible nombre de publications concernant les hydrotraitements [107]. Les travaux de Chang [108] et de Stephanidis *et al* [109] ont été cités comme seuls exemples.

En 2011, Stephanidis *et al* ont étudié les effets séparés et conjugués d'un hydrotraitement et d'un système de pyrolyse avec catalyseurs intégrés sur le rendement et la composition d'une biohuile [109]. La matière première choisie pour effectuer les différentes expériences est de la biomasse lignocellulosique commerciale, Lignocel HBS 150–500, provenant de bois de hêtre. L'hydrotraitement a été réalisé dans un réacteur Parr de volume égal à 600 mL avec un ratio massique biomasse/H<sub>2</sub>O fixé à 1/15. Le mélange est porté à 190 °C à la vitesse de chauffe de 7 °C/min puis laissé à cette température de prétraitement pendant 8 minutes, le tout sous une vitesse d'agitation de 150 tr/min. Après hydrotraitement, Stephanidis *et al* [109] ont récupéré un solide ayant 65 % de sa masse initiale et ayant une teinte marron foncé ce qui est le signe, d'après les auteurs, de la repolymérisation des lignines dissoutes sur la surface de la biomasse prétraitée. Une forte diminution de la teneur en cendres a été observée pour la biomasse prétraitée. L'analyse de la phase aqueuse de cette torréfaction humide a révélé la présence d'acide acétique (preuve de la dégradation des hémicelluloses) de furfural et d'hydroxyméthylfurfural (preuve de la dégradation de pentoses et d'hexoses) mais également de traces de monomères de lignines.

Puis, la pyrolyse rapide a été effectuée à 500 °C dans un réacteur tubulaire à lit fixe d'échelle expérimentale. La biohuile obtenue à partir de la biomasse prétraitée a présenté un rendement supérieur à celui du bois brut. Les analyses chimiques ont révélé que le prétraitement a eu pour effet d'augmenter la teneur en lévoglucosane de la biohuile. Ceci confirme les résultats obtenus par Johnson *et al* au moyen d'une analyse Py-GC/MS [106]. Pour expliquer ce phénomène, Stephanidis *et al* [109] ont effectué la même expérience sur des échantillons de cellulose seule. À partir de ces derniers résultats, les auteurs ont émis l'hypothèse que la biomasse prétraitée posséderait une « structure ouverte » permettant une élimination rapide du lévoglucosane dans le flux des vapeurs de pyrolyse avant sa conversion en produits de pyrolyse secondaire. De plus, l'élimination des hémicelluloses lors de l'hydrotraitement entraîne une diminution de la teneur en acides et en cétones dans la biohuile, et la dissolution partielle des lignines entraîne également une diminution de la teneur en phénols. À ceci s'ajoute une diminution de la teneur en eau dont la conséquence est une teneur en oxygène de la biohuile de la biomasse prétraitée inférieure de 3 % à celle de la biomasse brute.

En 2013, Chang *et al* se sont également intéressés à l'influence d'un hydrotraitement sur les propriétés d'une biohuile produite à partir d'eucalyptus [108]. Le prétraitement a été réalisé dans un réacteur pressurisé à quatre températures différentes : 160 °C, 170 °C, 180 °C et 190 °C. Le mélange biomasse/H<sub>2</sub>O, avec un ratio massique de 1 pour 9, est maintenu à ces températures pendant 5 minutes. Une fois le solide prétraité récupéré, il est lavé à l'eau à plusieurs reprises, puis séché jusqu'à 5-6 % d'humidité. Chang *et al* [108] ont souligné que le procédé

d'hydrotraitement permet une élimination efficace des hémicelluloses et des cendres de la biomasse tout en évitant une carbonisation et une réticulation de la cellulose et des lignines qui risqueraient d'apporter une plus grande stabilité thermique à la biomasse. La pyrolyse rapide s'est effectuée à une température fixée à 500 °C dans un réacteur à lit fluidisé de capacité d'alimentation égale à 1 kg/h. Tout comme l'avaient rapporté Stephanidis *et al*, [109] la biohuile est produite avec un rendement plus élevé lorsque la biomasse est prétraitée. L'analyse des propriétés de l'huile a démontré que l'hydrotraitement a eu pour effet de diminuer la teneur en eau, et donc d'augmenter la viscosité ainsi que la valeur calorifique. En revanche, les auteurs ont noté que le prétraitement n'influait pas le pH de l'huile. Pourtant, l'analyse GC/MS des biohuiles a montré que l'huile issue des biomasses prétraitées possède des teneurs en acide acétique, cétones et aldéhydes plus faibles que l'huile de biomasses brutes. Les teneurs en acide propanoïque et butanoïque sont faibles, inférieures à 0,2 %, que ce soit pour l'huile issue des biomasses prétraitées et celle de biomasses brutes. Ces changements de composition chimique ne semblent donc pas avoir d'impact sur le caractère corrosif de l'huile. Toutefois, au regard de ces résultats, Chang *et al* [108] ont conclu que le prétraitement hydrothermique améliore la qualité des huiles pyrolytiques.

En 2011, Fviga a étudié l'influence de plusieurs prétraitements sur la qualité de l'huile pyrolytique dont de l'aquathermolyse/hydrotraitement [110]. L'auteur est parti du principe que les différents prétraitements doivent améliorer la biohuile en termes de distribution chimique. Les effets du prétraitement sur les composants de la biomasse doivent affecter la composition de la biohuile. L'auteur explore également la voie d'optimisation du procédé de pyrolyse par apport de catalyseur.

L'hydrotraitement est opéré à 200 °C sous 16 bars dans un réacteur autoclave de capacité de 0,5 L. La vitesse de chauffe est de 6 °C/min. Le furfural est récupéré en grande quantité. Seule la paille est soumise à cette torréfaction humide.

Fviga a mis l'accent sur la teneur en cendres de la biomasse. C'est une donnée importante car elle affecte la distribution chimique des vapeurs de pyrolyse. Une forte teneur favoriserait la fragmentation de la cellulose, au dépend de la dépolymérisation, pendant la pyrolyse rapide. La formation de molécules à faible poids moléculaire tel que l'hydroxyacétaldéhyde serait avantagé par rapport à celles de plus haut poids moléculaire comme le lévoglucosane. L'hydrotraitement fait baisser la teneur en cendres de leurs matières premières respectives. De plus, comme attendu par les auteurs, le pouvoir calorifique de la paille prétraitée est supérieur à celui de la biomasse initiale. L'élimination des hémicelluloses par hydrotraitement est illustrée par analyse thermogravimétrique. Il a été observé que sur la courbe TGA de la paille hydrotraitée, la température du début de dégradation augmente. Ainsi, la température onset de la courbe TGA correspondant à la paille brute se trouve autour de 260 °C et celle de la courbe TGA de la paille hydrotraitée se situe autour de 310 °C. La biomasse est donc plus stable thermiquement ce qui contredirait les hypothèses émises par Stephanidis *et al* [109]. Les spectres Py-GC/MS présentent une augmentation de la production de lévoglucosane et de syringols, ainsi qu'une diminution de composés volatils légers (notamment acide acétique) et de guaiacols.

L'impact le plus significatif de l'hydrotraitement de la paille est l'élévation significative de la teneur en lévoglucosane. Cette évolution trouve son origine dans le lessivage des métaux alcalins lors du prétraitement. De plus Fviga a observé une plus grande homogénéité de l'huile dans le cas où l'hydrotraitement a été effectué.

Les travaux menés par de Wild *et al* [89,90] sont également à prendre en considération. Ils ont développé un procédé combinant un prétraitement d'aquathermolyse avec une pyrolyse rapide. Les biomasses étudiées sont de type conifère (épinette), feuillu (peuplier et hêtre), et herbacé (paille).

Après une série de tests préliminaires, la torréfaction humide/hydrotraitement est conduite dans une autoclave, à une température de 200 °C pendant 30 minutes avec une vitesse d'agitation de 100 tr/min, avec une taille moyenne de particules d'environ 1 mm. Le rapport massique biomasse/eau est de 1/10 pour toutes les matières lignocellulosiques sauf le hêtre, 1/5. La vitesse de chauffe est égale à celle de refroidissement 6 °C/min. Les essais préliminaires ont permis aux auteurs d'optimiser le rendement en furfural de l'hydrotraitement. Jusqu'à 200 °C, la concentration en furfural est en augmentation constante ; par la suite, la cellulose commence à se dégrader. Il a été constaté que le temps de prétraitement n'a qu'une faible influence sur le rendement en furfural. L'analyse de la composition de la phase liquide d'hydrotraitement a confirmé la décomposition partielle de la cellulose et des lignines pour chaque biomasse étudiée. Les principaux métaux alcalins (calcium, potassium, magnésium) sont lessivés durant l'hydrotraitement. La disparition sur la courbe DTG de l'épaule existant entre 200 °C et 325 °C pour les échantillons de hêtre et d'épinette prouve la disparition des hémicelluloses. De plus, l'analyse TGA démontre la plus grande stabilité thermique des bois hydrotraités par rapport aux bois bruts. L'étape de pyrolyse rapide s'effectue dans un réacteur à lit fluidisé bouillonnant à 350 °C. Pour l'ensemble des biomasses, le prétraitement permet de produire moins de charbon et plus de composés organiques. Parmi ceux-ci, Wild *et al* [90] ont noté pour toutes les biomasses une augmentation de concentration du lévoglucosane et du furfural tandis que le rendement des composés phénoliques diminue. Une des explications avancées par les auteurs est la formation de lignines recondensées pendant le prétraitement qui serait plus stable thermiquement que les lignines natives de la biomasse. L'absence ou la faible quantité de composés issus de la fragmentation de la biomasse est une preuve de l'élimination des métaux alcalins pendant l'hydrotraitement.

Pour approfondir la compréhension des changements chimiques qui s'opèrent pendant ce procédé en deux étapes, de Wild *et al* [90] ont effectué une analyse RMN <sup>13</sup>C sur les biomasses de peuplier, d'épinette, et de hêtre conditionnées de différente manière : brutes, prétraitées, pyrolysées et enfin prétraitées puis pyrolysées. En optimisant la résolution des spectres obtenus et en les comparant avec ceux des bois bruts, la décomposition des hémicelluloses est confirmée pour les échantillons prétraités. Le clivage des liaisons éther β-O-4 des lignines est également observé. Les auteurs ont constaté, d'après les spectres des biomasses prétraitées puis pyrolysées, que l'hydrotraitement semble avoir un effet stabilisant sur la cellulose et les lignines. Celles-ci résisteraient mieux à la pyrolyse. La cellulose deviendrait également plus cristalline. Les lignines sont, quant à elles, peu affectées par l'hydrotraitement à l'exception des ruptures de leurs liaisons éthers.

En conclusion le procédé hybride, hydrotraitement puis pyrolyse Auger, a permis une production plus sélective en ce qui concerne les composés cibles : le furfural et le lévoglucosane.



## 2. Objectifs de la thèse

Le projet de thèse s'inscrit dans la volonté de la région du Bas-Saint-Laurent de développer son industrie forestière via de nouveaux procédés. Au niveau de la disponibilité, la biomasse forestière issue des éclaircies représente de 160 000 à 250 000 tma, estimation fournie par la Conférence Régionale des ÉluEs du Bas-Saint-Laurent. Les projections pour la période courant de 2016 à 2036 vont même jusqu'à 450 000 tma. Cette biomasse se présente sous forme de billes de trop faibles diamètres pour rentrer dans les circuits de production classiques de l'industrie de bois. Il existe donc un réservoir important de biomasse en attente de valorisation.

Le choix du procédé de pyrolyse rapide s'explique par la revue de littérature évoquée dans le chapitre 1. Ce procédé thermo-chimique est connu depuis plusieurs décennies et il suscite un intérêt grandissant ces dernières années. Parmi les technologies de réacteur de pyrolyse existant, les unités mobiles de type Auger ont l'avantage d'être transportables sur les sites de récolte du bois et d'avoir une prise en main plus aisée. De plus, différentes études ont démontré la faisabilité économique et technologique d'un tel système pour produire une huile pyrolytique. Pour toutes ces raisons, le réacteur de pyrolyse utilisé lors de cette thèse est un système Auger, spécialement conçu par le SEREX pour répondre aux besoins de ce projet.

Concernant la qualité de l'huile pyrolytique, les recherches dans ce domaine ont révélé que les hémicelluloses et les cendres sont à l'origine de plusieurs barrières technologiques qui constituent à l'heure actuelle un frein au développement de la biohuile. Les produits de dégradation des hémicelluloses seraient responsables des caractères acide et corrosif de l'huile, des problèmes d'instabilité de l'huile et de la forte odeur qui s'en dégage. La présence de cendres au sein de la biomasse favoriserait la réaction de fragmentation lors de la pyrolyse de la cellulose. Cela aurait pour conséquence la formation d'un plus grand nombre de petites molécules qui affaibliraient le pouvoir calorifique de l'huile. Au regard de la revue de littérature, résumée dans le chapitre 1, l'élimination sélective des hémicelluloses et des cendres par hydrotraitement, apparaît comme un prétraitement idéal en vue d'améliorer la qualité de la biohuile.

L'objectif principal de cette thèse est de produire une biohuile de qualité, qui consiste en la diminution de la teneur en eau, et l'augmentation du pouvoir calorifique de cette huile, à partir d'une biomasse forestière pyrolysée au moyen d'une unité mobile Auger. Pour cela, cette thèse part de l'hypothèse qu'effectuer un prétraitement hydrothermique de la biomasse modifierait sa structure et sa composition de manière à obtenir en bout de chaîne une huile qui répondrait aux spécifications de la norme ASTM D7544-09, standard encadrant l'usage des liquides de pyrolyse en tant que biocombustible.

Les biomasses sélectionnées pour ce projet sont un résineux et un feuillu, respectivement l'épinette blanche (*Picea glauca*) et le peuplier faux tremble (*Populus tremuloides*). L'épinette a été choisie car c'est une espèce très présente dans forêts du Bas-Saint-Laurent. Elle représente donc un important pourcentage des bois d'éclaircies. L'un des objectifs de ce projet est de trouver une valorisation possible à cette essence disponible en

quantité importante Le peuplier n'est pas beaucoup utilisé commercialement. Ce projet de thèse a également pour but d'évaluer le potentiel de cette espèce en vue d'un débouché commercial.

Ce projet est une collaboration entre le laboratoire du CRMR de l'Université Laval et le SEREX. Les travaux ont été répartis entre ces deux centres de recherche :

1. Réaliser la partie prétraitement de la biomasse au sein du laboratoire de chimie du CRMR. Évaluer différents facteurs de sévérité afin de trouver un compromis entre une élimination maximale des hémicelluloses et des cendres et une dégradation minimale de la cellulose et des lignines. Étudier l'action du prétraitement sur la structure et la composition des deux biomasses par analyse chimique, analyse immédiate et analyse élémentaire (SEREX).

2. Analyser les propriétés des bois prétraités en simulant un procédé de pyrolyse Auger par Py-GC/MS au sein du laboratoire d'analyse chimique du CRMR à l'Université Laval. Étudier l'influence de la vitesse de chauffe et de la température de pyrolyse sur la composition de la biohuile.

3. Effectuer une pyrolyse Auger dans un réacteur de type Auger (SEREX). Analyser les caractéristiques physico-chimiques de la biohuile obtenue. Étudier l'influence du prétraitement sur la qualité de la biohuile.

L'originalité de ce projet de thèse se distingue par plusieurs points :

- Une approche innovatrice d'optimisation des conditions opératoires de la pyrolyse Auger a été appliquée au cours de ce projet de thèse. L'analyse Py-GC/MS a été effectuée en vue de simuler un procédé de pyrolyse s'effectuant dans un réacteur Auger. De plus, la Py-GC/MS a permis de développer les connaissances sur le sujet et a contribué à la création d'une banque de données sur les produits de pyrolyse de bois. Ce type d'analyse pourrait servir, à l'avenir, de technique de caractérisation d'échantillons de bois.
- A notre connaissance, c'est la première fois que ce procédé en deux étapes (hydrotraitement puis pyrolyse effectuée dans un réacteur Auger) est appliqué sur des copeaux provenant des arbres entiers de faible diamètre d'essences canadiennes. Cette unité mobile de pyrolyse Auger a été l'une des premières conçue dans la région de Québec;
- Ce projet s'inscrit dans le développement économique de la région du Bas-Saint-Laurent avec des partenariats industriels locaux : l'usine UNIBOARD de Sayabec et la Coopérative Forestière de la Matapédia. Il participe ainsi à une nouvelle dynamique économique de ce territoire;
- Ce projet est un précurseur, au Québec, en matière de transformation/valorisation de la biomasse forestière par pyrolyse. En 2013, la ville de La Tuque a démarré son propre projet de production de biohuile à partir de biomasse forestière.

## 3. Matériels et méthodes

### 3.1. Biomasse forestière

Les biomasses étudiées sont le peuplier faux tremble, PFT (*Populus tremuloides*), et l'épinette blanche, EB (*Picea glauca*). Les billes de bois non écorcées, de diamètres inférieures ou égales à 10 cm, sont mises sous forme de copeaux puis séchés jusqu'à 8 % d'humidité par la scierie Groupe BSL localisée à Amqui, Québec, Canada. Les copeaux sont donc constitués de bois et d'écorce. Une fois la réception des copeaux de bois effectuée à l'Université Laval, ils sont tamisés et les granulométries comprises entre 3 et 45 millimètres sont conservées.

L'annexe 1 présente des photographies des billes de peuplier et d'épinette, ainsi qu'un exemple de sac de copeaux.

### 3.2. Hydrotraitement

#### 3.2.1. Description du prétraitement et conditions opératoires

L'hydrotraitement s'est effectuée dans un réacteur sous pression Parr, série 4522, de capacité de 2 L. Le ratio eau/biomasse, utilisé pour toutes les expériences, est de 8 pour 1 par rapport à la masse sèche du bois. Cent cinquante grammes de copeaux sont placés dans le réacteur. La quantité d'eau à ajouter prend en compte l'humidité du bois. L'ensemble est mélangé manuellement pendant 5 minutes. Une fois le réacteur scellé, un flux d'azote purge le système, durant 15 minutes, pour éliminer l'oxygène. Le réacteur est ensuite plongé à l'intérieur d'un four à résistance. La température de prétraitement ainsi que la vitesse de chauffe sont fixés par un régulateur PID Parr, série 4822, équipé d'un microprocesseur Watlow, série 982. Deux thermocouples, de type J, sont plongés à l'intérieur du réacteur. La première sonde appartient au contrôleur de température. La seconde est reliée à un thermomètre portatif Omega, série HH147U. Elle mesure et suit en direct l'évolution de la température réelle du milieu réactionnel. Une interface permet une lecture et un enregistrement des données sur ordinateur. Le dispositif d'hydrotraitement est illustré par la Figure 3.1. Les températures étudiées sont 175 °C, 195 °C, 215 °C. Les expériences d'hydrotraitement sont répétées trois fois.



Figure 3.1 Ensemble de prétraitement : réacteur sous pression + contrôleur de température + thermocouple

Une fois la température d'hydrotraitement atteinte, le réacteur est immédiatement plongé dans un bain de glace. Le système de refroidissement (Figure 3.2) consiste en une enceinte calorifique alimentée en glycol par un bain réfrigérant dont la température est fixée à  $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Le bain de glace n'est versé qu'au dernier moment dans l'enceinte. Le mélange eau/biomasse est refroidi jusqu'à la température ambiante. Le refroidissement dure en moyenne 5 minutes. Les phases solide et liquide sont séparées par filtration sous vide. Le liquide de prétraitement est collecté dans une fiole puis congelé en attente de futur d'analyse. Le bois hydrotraité est lavé avec un litre d'eau chaude, puis séché à l'air ambiant pendant 2 à 3 jours et enfin mis en sachet en attente d'analyses et/ou de pyrolyse.



Figure 3.2 Ensemble de refroidissement : enceinte calorifique + bain réfrigérant

Afin de faciliter la lecture et la comparaison des résultats pour l'hydrotraitement, un facteur de sévérité, S, a été calculé selon l'équation suivante :

$$- S = \log [\exp((T_{\text{hydro}} - 373)/14,75) * t_{\text{hydro}}] \text{ (inspiré des travaux de Overend } et \text{ al [111] et Abatzoglou } et \text{ al [112])}$$

S regroupe sous une seule valeur les paramètres de température ( $T_{\text{hydro}}$ ) et temps ( $t_{\text{hydro}}$ ) de prétraitement. Les hydrotraitements sont classés comme décrit dans le Tableau 3.1 :

Tableau 3.1 Relation entre la température de prétraitement et le facteur de sévérité S

Température de prétraitement	S	Degré
175 °C	3,85	Faible sévérité
195 °C	4,57	Douce sévérité
215 °C	5,15	Forte sévérité

L'Annexe 2, publié en fin de rapport, concerne l'hydrotraitement. Les détails du calcul du facteur de sévérité ainsi qu'un exemple de courbe de suivi de température pour un prétraitement donné y sont présentés. L'évolution de la couleur de la biomasse selon la sévérité de l'hydrotraitement est montrée dans cette Annexe 2. L'ensemble des données des analyses des bois prétraités se retrouvent également en Annexe 2.

### 3.2.2. Analyse du bois prétraité

Les bois bruts et prétraités ont été étudiés par analyses élémentaire, immédiate, et chimique. Toutes ces analyses nécessitent un broyage préliminaire des copeaux. Ceux-ci passent tout d'abord dans un broyeur à coteaux Fritsch de modèle Pulverisette 19. Ils sont ensuite réduits en plus fine sciure, de taille inférieure à 1 mm, par un broyeur à marteaux MIKron-Bantam.

#### 3.2.2.1. Analyse élémentaire

Les teneurs en carbone, hydrogène, azote, ont été déterminés par un analyseur élémentaire Perkin Elmer 2400 contenant une colonne CHN. La teneur en oxygène est calculée par différence. Les échantillons étudiés sont de taille inférieure à 0,45 millimètres.

#### 3.2.2.2. Analyse immédiate

La taille des sciures analysées est inférieure à 450 millimètres. Les teneurs en humidité et en cendres des bois ont été déterminées respectivement par les méthodes ASTM E 871-82 et ASTM D 1102-84. Pour les mesures d'humidité, l'échantillon (environ 2 grammes) est mis à sécher durant 24 heures à 103°C dans un flacon préalablement taré. Pour les mesures du taux de cendres, deux grammes de sciure, placés dans un creuset en porcelaine préalablement taré, sont déposés dans un four à moufle pendant huit heures à 600 °C. Les tests sont respectivement répétés deux et trois fois. La méthode pour la détermination des matières volatiles est celle de la norme ASTM E 872-82. Un gramme de sciure est introduit dans un creuset nickel-chrome auparavant taré avec

un couvercle. Le tout est chauffé à 950°C pendant sept minutes dans un four à moufle. La teneur en carbone fixe est calculée par différence.

### 3.2.2.3. *Analyse chimique*

Les mesures des indices de cellulose, hémicelluloses et lignines se font sur des biomasses extraites. En effet, les extractibles sont de nature à interférer lors des réactions chimiques se déroulant pendant l'analyse des fibres. La norme ASTM D1105-84 [113] indique la manière d'obtenir une sciure sans extractibles. L'extraction de la sciure s'effectue en deux étapes. La sciure est tout d'abord extraite au mélange éthanol anhydre (1 L) / toluène (427 mL). L'expérience est réalisée sur une vingtaine de grammes au moyen d'un Soxhlet. L'opération dure au minimum 6 h. Les composés extraits ici sont les cires, les acides gras, les résines, certaines gommés ainsi que quelques substances solubles dans l'eau. La sciure est ensuite séchée à l'air. La seconde se déroule à reflux sous eau chaude pendant 3 h. Cette extraction élimine les tanins, les gommés, et les matières colorantes. La sciure est de nouveau séchée à l'air. Seule la fraction de particules comprises entre 0,42 et 0,25 millimètres est concernée par cette analyse.

La méthode choisie pour déterminer le taux de cellulose a été celle de Kurschner Hoffner. Elle consiste en une attaque de la biomasse, libre de tout extractible, par un mélange acide nitrique/éthanol (1/4, v/v). La sciure est portée à ébullition et le mélange des réactifs est renouvelé toutes les heures pendant 3 h. Au cours de la réaction, les lignines se transforment en dérivés nitrophénoliques et les hémicelluloses s'hydrolysent.

La méthode employée pour déterminer la teneur en lignines insolubles à l'acide est une adaptation de la norme ASTM D1106-96 [114]. Le but est de dégrader les polysaccharides en laissant une fraction insoluble à l'acide appelée lignine Klason. La biomasse lignocellulosique est d'abord mise en réaction avec un acide concentré, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 72%, qui agit comme un agent de gonflement de la cellulose, à une température de 30 °C pendant une heure. Le milieu réactionnel est ensuite dilué, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4%, et passé à l'autoclave une heure à 125 °C. La biomasse est alors soumise à une hydrolyse acide. Cette dernière étape remplace la période de chauffage à reflux qui dure 4 h. Le solide restant est la partie des lignines insolubles à l'acide, aussi appelée lignine Klason. La partie solubilisée est collectée dans le filtrat. Sa concentration est déterminée par absorbance UV à 205 nm.

Les hémicelluloses sont calculées par différence. Les raisonnements sur les teneurs en constituants pour le reste de l'étude se feront toujours sur la base de la biomasse sans les extractibles.

## 3.3. **Analyse Py-GC/MS**

L'analyse Py-GC/MS permet d'étudier l'influence de la sévérité du prétraitement et des paramètres de pyrolyse sur la composition et la distribution des vapeurs de pyrolyse.

La pyrolyse analytique a été effectuée au moyen d'un pyrolyseur Pyroprobe 2000 CDS. Les plages de température de pyrolyse utilisées ont été respectivement de 300 °C – 350 °C – 400 °C – 450 °C – 500 °C pour le peuplier et 350 °C – 400 °C – 450 °C – 500 °C – 550 °C pour l'épinette. Le choix des températures s'explique

par la plus grande résistante thermique naturelle des résineux. Le temps de pyrolyse a été de 3 min pour les deux espèces. Deux vitesses de chauffe ont été appliquées, 100 °C/min et 1000 °C/min afin de balayer la gamme des vitesses de chauffe définissant le procédé de pyrolyse intermédiaire. La masse de l'échantillon était différente selon la vitesse de montée en température. Pour 100 °C/min, 1 mg de biomasse a été pyrolysé avec un rapport de dilution (split) de 1 pour 50. Ce rapport permet d'éviter la saturation de la colonne GC. Les analyses pour 1000 °C/min ont débuté selon les mêmes paramètres. Cependant, il a été observé lors d'expériences préliminaires que certains composés de pyrolyse notamment les anhydrosucres, restaient accrochés à l'intérieur de la colonne. Afin de palier à ce problème, la masse de l'échantillon a été réduite jusqu'à 0,15 mg et le ratio de dilution augmenté à 1 pour 100. L'analyse GC/MS ne commence qu'une fois la pyrolyse achevée. Il y a donc un temps d'attente entre le déclenchement de la pyrolyse et le début de l'analyse à proprement dit. Cet écart est de 4 min pour la pyrolyse effectuée à la vitesse de 100 °C/min et de 1 min à 1000 °C/min. Les vapeurs de pyrolyse sont séparées par chromatographie gazeuse (Varian CP-3800). Les gaz sont entraînés, grâce à un flux d'hélium 1mL/min, dans une colonne Varian de type VF-5ms où ils sont séparés par différence de point d'ébullition. Comme le chauffage de la colonne et du pyrolyseur démarre au même instant, la colonne chromatographique est maintenue à 45°C le temps que la pyrolyse se termine. La température augmente ensuite jusqu'à 280°C, à la vitesse de 5 °C/min, puis maintenue pendant 10 minutes. Enfin, les différents produits de pyrolyse sont détectés par spectrométrie de masse (Varian Saturn 2200 GC/MS/MS). Cette dernière fonctionne en mode impact électronique sur la plage m/z 40-500 avec une vitesse de scan égale à 1 scan/s. Seuls les monomères et quelques dimères peuvent être détectés par MS. L'identification des composés est faite grâce à la banque de données interne de l'appareil de chromatographie créée par l'Institut National des Standards et Technologies américain (NIST) et grâce à une revue de littérature.

Afin d'évaluer la pertinence des résultats obtenus au cours de l'analyse Py-GC/MS, une étude ANOVA a été réalisée sur les aires des pics ainsi que sur les pourcentages relatifs des aires de pics au moyen du logiciel SAS. L'intervalle de confiance de l'étude ANOVA a été fixé à 95%. À partir de cette limite, les différents résultats ont été classés soit comme significatifs soit comme non significatifs.

L'Annexe 3 décrit l'analyse Py-GC/MS. Une description illustrée du principe de pyrolyse analytique s'y trouve également. Les tableaux des composés identifiés pour un exemple de Py-GC/MS effectué sur l'épinette et le peuplier sont également présents dans cette Annexe. Dans le cas du peuplier, il s'agit du même exemple que celui du chapitre 5 Analytical pyrolysis of hot water pretreated forest biomass avec le détail des répétitions. À titre de comparaison, le tableau pour l'épinette est tiré à partir des mêmes conditions de pyrolyse analytique, c'est-à-dire une pyrolyse effectuée à 450 °C à une vitesse de 1000 °C/min.

## **3.4. Pyrolyse Auger**

### **3.4.1. Préparation de la biomasse : prétraitement puis séchage/broyage**

Seul le peuplier faux tremble est concerné par l'étape de pyrolyse. L'hydrotraitement sélectionné pour le reste du projet a été celui de sévérité douce,  $S=4,6$ . Comme le prétraitement fonctionne par séries de 150 grammes chacune, une dizaine de répétitions se sont avérées nécessaires pour obtenir de la biomasse prétraitée en quantité suffisante pour réaliser une pyrolyse en duplicata. Une fois les copeaux prétraités, ils ont été séchés à l'air libre pendant une semaine et ont été ensuite regroupés dans un seul et même sachet hermétiquement fermé en attente de pyrolyse.

Afin de prévenir l'éventualité d'une forte teneur en eau au sein de la biohuile finale, les biomasses brute et prétraitée ont été placées à l'étuve la nuit à  $90\text{ }^{\circ}\text{C}$  -  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  avant leur passage en pyrolyse.

Une fois sortie de l'étuve, les copeaux sont passés directement au broyage. C'est une étape importante dans le procédé global de production d'huile pyrolytique. Contrairement à la pyrolyse analytique, la vitesse de chauffe de la biomasse ne peut être réglée lors d'un procédé de pyrolyse Auger. Dans ce dernier cas, la taille des particules est le seul paramètre du système pyrolytique permettant de réguler la vitesse du transfert de chaleur à travers la biomasse. Un diamètre trop élevé entraînerait une pyrolyse incomplète, qui n'irait pas jusqu'au cœur de la matière. La formation de biochar serait ainsi favorisée. Une taille des particules trop petite amènerait une vitesse de pyrolyse telle qu'elle favoriserait la production de gaz non condensables. Le broyage des copeaux de peuplier brut et prétraité a été réalisé au moyen d'un broyeur à couteaux (SM 300, Retsch). Les couteaux sont montés sur un rotor dont la vitesse a été fixée à  $1500\text{ tr/min}$ . Une procédure de broyage en deux étapes a été mise en place : la première, assimilée à une étape de prébroyage, utilisait un tamis de fond de granulométrie  $4\text{ mm}$ , alors que pour la seconde étape, le broyage proprement dit, le diamètre des ouvertures était de  $2\text{ mm}$ .

L'étude sur la broyabilité du peuplier prétraité est présentée dans le chapitre 6.

### **3.4.2. Description du système pyrolytique**

La teneur en humidité de la biomasse broyée a été mesurée à l'aide d'une balance infrarouge (IR) (MB 23, Ohaus). Une étude comparative de détermination de la teneur en humidité avec la procédure normée (ASTM E871 [115]) utilisant une étuve a certifié la validité de cette technique par IR.

La pyrolyse a été réalisée par une unité mobile de type Auger. La Figure 3.3 présente l'unité de pyrolyse dans son ensemble, panneau électrique compris. Cette unité a été conçue et développée par le SEREX. L'assemblage a été effectué par l'entreprise Usinage R/G Inc basé à Amqui, Québec, Canada d'après des plans dessinés par le SEREX. L'automatisation de l'appareillage a été effectuée également par une entreprise de la vallée de la Matapédia, Automation d'Amours, Sayabec, Québec, Canada.

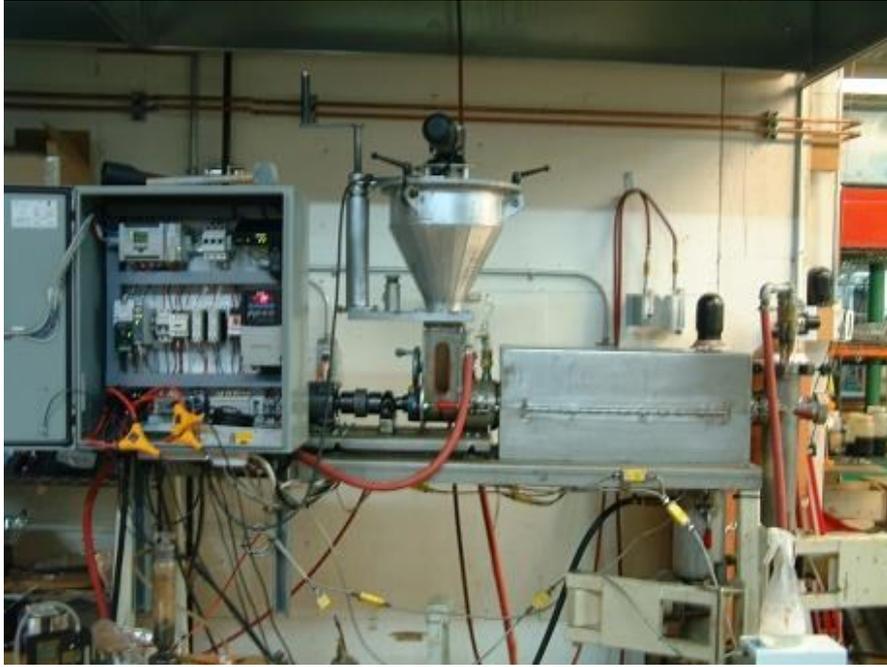


Figure 3.3 Unité mobile de pyrolyse type Auger

L'unité de pyrolyse peut être divisée en trois parties distinctes :

- Le système d'alimentation (Figure 3.4) est constitué d'une trémie fonctionnant au moyen d'hélices. Celles-ci font descendre la biomasse dans un sas à l'entrée du réacteur. Cette zone étant en contact avec un élément chauffant, la biomasse subit un léger préchauffage avant d'être introduite dans le réacteur.



Figure 3.4 Système d'alimentation : trémie + sas

- Le réacteur de pyrolyse à proprement dit est de type Auger. Une fois arrivée dans le sas, la biomasse est poussée à travers le réacteur au moyen d'une vis. Comme le montre la Figure 3.5, le réacteur se présente sous la forme d'un coffre métallique. Dans la partie supérieure de ce coffre se trouvent les deux collets chauffants, placés chacun à un bout du réacteur, qui permettent la pyrolyse. L'imbrication

de la vis à l'intérieur du réacteur est illustrée, vue décoffrée du réacteur en Figure 3.6. Cette vis ainsi que le système d'hélices de la trémie sont reliés au même moteur. Ils tournent donc tous les deux à la même vitesse. En même temps que la biomasse avance, la pyrolyse s'effectue. Les vapeurs de pyrolyse composées des produits de dégradation thermique de la biomasse se forment et sont poussées hors du réacteur à l'aide d'un gaz transporteur. Le biochar est récolté en fin de réacteur par gravitation dans une trappe. Comme il se présente sous la forme d'une fine poudre et afin d'éviter tout risque d'explosion, la récupération du biochar se fait une fois qu'il a refroidi.



Figure 3.5 Réacteur de pyrolyse



Figure 3.6 Vue intérieure du réacteur Auger

- En bout de réacteur, se trouvent le système de collecte de l'huile pyrolytique. Les vapeurs de pyrolyse se condensent dans un système constitué de deux condenseurs comme le montre la Figure 3.7. Le premier, relié au réacteur, est refroidi à l'eau jusqu'à une température avoisinant les 4 °C, tandis que le second est refroidi par un mélange glycol/eau (50/50 volumique) pour atteindre les -10 °C. Juste après ce condenseur, un tuyau servant à l'évacuation des gaz est également refroidi à -10 °C. Il s'agit de la dernière zone de condensation de l'huile pyrolytique. Le hublot présent sur le premier condenseur est aligné sur la sortie du réacteur. Il permet d'observer l'avancement de la pyrolyse : premières vapeurs, condensation, arrêt progressif des vapeurs (illustration en Annexe 4).



Figure 3.7 Système de collecte de l'huile pyrolytique

Dans l'état actuel des choses, les gaz qui ne se sont pas condensés sont rejetés dans l'atmosphère via un système de hotte ventilée.

Six thermocouples mesurent et contrôlent les températures sur l'ensemble de l'unité pyrolytique.

### 3.4.3. Conditions opératoires de pyrolyse Auger

Avant toute pyrolyse, il faut allumer les éléments chauffants. Une fois la température de pyrolyse atteinte et stabilisée dans le réacteur, environ 700 g (masse anhydre) de biomasse brute ou prétraitée sont introduits dans la trémie d'alimentation. Le système est alors scellé, son étanchéité est contrôlée. Afin de créer une atmosphère inerte propice à la pyrolyse, un flux d'azote de 6 L/min est employé durant 20 min pour purger le système pyrolytique en oxygène. Passé ce délai, la pyrolyse est lancée. La vitesse du moteur est fixée à 500 tr/min. En dessous de cette valeur, la force d'entraînement n'était pas assez élevée, une agglomération de biomasse du niveau de sas d'alimentation a été observée dans le cas du bois prétraité. Pour connaître la valeur réelle de la vitesse de rotation de la vis du réacteur Auger ainsi que celle des hélices de la trémie, il faut diviser par 30 celle de moteur, ce qui donne environ 17 tr/min. Le moteur est programmé pour qu'il tourne pendant 3 s toutes les 20 s. Pour ce rythme, le temps de résidence des solides à l'intérieur du réacteur Auger a été mesuré à 3 min 30 s. La durée totale d'un procédé de pyrolyse est de 90 min. Ce temps permet de s'assurer que l'intégralité de la biomasse ait traversé le réacteur et que toutes les vapeurs de pyrolyse se soient condensées. Durant toute cette période de pyrolyse, un flux continu d'azote est appliqué afin de préserver l'atmosphère inerte du milieu.

La pyrolyse du peuplier brut a été répétée deux fois dans les mêmes conditions alors que le débit du gaz transporteur, l'azote, a été changé entre les deux répétitions de pyrolyse du bois prétraité. Il a été augmenté, passant de 3,5 L/min à 5 L/min, dans le but de diminuer le temps de résidence des vapeurs de pyrolyse dans le réacteur. Les risques de réactions secondaires des produits de pyrolyse, qui abaissent le rendement en biohuile, devraient être alors diminués.

#### 3.4.4. Rendement en biohuile, biochar et gaz non condensables

L'huile pyrolytique est principalement récoltée dans le premier condenseur. La masse récupérée est pesée. Le prélèvement de l'huile au niveau du second condenseur et du tuyau refroidi au glycol étant soit insignifiant soit impossible, la masse de l'huile, alors bloquée, est estimée par la différence entre les masses de ces instruments de condensation avant et après pyrolyse. De plus, lors du nettoyage à l'acétone du premier condenseur, il est toujours possible de récupérer une certaine quantité d'huile dans les eaux de lavage. Cette masse est déterminée après évaporation de l'acétone. La somme de toutes ces masses représente la production totale en huile pyrolytique. Après avoir attendu le refroidissement, rendant la manipulation moins dangereuse, le biochar est récupéré et sa masse déterminée. La quantité de gaz non condensable est calculée par différence.

L'Annexe 4 donne des compléments d'informations sur le procédé de pyrolyse. L'observation de l'avancement de la réaction à travers le hublot y est expliquée. La description du second condenseur y est plus détaillée et l'explication de sa faible récupération en huile est donnée.

#### 3.4.5. Propriétés physiques et chimiques et composition chimique de la biohuile produite

Le guide publié par le centre de recherche technique de Finlande (VTT) concernant les propriétés des liquides de pyrolyse rapide dérivés de biomasse est une publication de référence en la matière. Tous les procédés d'analyse y sont décrits et expliqués. Ce guide est régulièrement actualisé ce qui permet d'avoir accès aux données les plus récentes. Le dernier guide en date, VTT Publications 731, a servi de support pour cette partie du projet de thèse [116].

##### 3.4.5.1. *Analyse de la qualité de l'huile pyrolytique*

L'analyse de la qualité de la biohuile est effectuée en comparaison avec les spécifications données par la norme ASTM D7544 [71]. Les méthodes d'analyses suivies sont celles de la norme ou sont basées sur celles décrites dans la norme. La teneur en eau de l'huile est l'une des caractéristiques les plus importantes d'une biohuile. Les propriétés comme le pouvoir calorifique, la viscosité, la densité et le point éclair dépendent de cette valeur. Elle est déterminée par titration en suivant la méthode Karl-Fischer (890 Titrand + 803 Ti-Stand, Metrohm). Le pouvoir calorifique de l'huile est déterminé avec une bombe calorimétrique (6400 calorimeter, Parr). Pour les biohuiles, le raisonnement se base sur les valeurs de pouvoir calorifique supérieur. La détermination de la teneur

en solide réalisée sur la biohuile produite est une adaptation de celle décrite en annexe de la norme ASTM D7544 [71]. De plus, elle s'inspire des méthodes développées dans la littérature qui utilise le méthanol comme solvant de solubilisation [48,117]. La teneur en cendres est mesurée, quant à elle, dans des creusets nickel-chrome pour une température d'analyse de 775 °C comme indiquée dans la norme ASTM D 482 [77]. La densité de l'huile produite est mesurée à l'aide d'une verrerie spécialement conçue pour cela : un flacon de capacité 25 mL Gay-Lussac, Pyrex. Des mesures de viscosité dynamique sont effectuées à 20 °C et à 80 °C à l'aide d'un viscosimètre rotationnel (DV-II + Pro viscometer, Brookfield). Pour simuler le vieillissement provoqué par un an de stockage en condition atmosphérique, la biohuile est placée à l'étuve pendant 24 h à 80 °C. La mesure de la viscosité se fait immédiatement après, pour ne pas laisser le temps à l'huile de refroidir. La comparaison entre les valeurs mesurées à 20 °C et à 80 °C donne une indication sur la stabilité temporelle de l'huile. Le point éclair est déterminé par un appareil de mesure en vase clos (Multiflash Pensky, Stanhope – Seta). Les caractères corrosif et acide de l'huile sont évalués respectivement par les mesures de pH et d'indice d'acide total. Le pH est déterminé directement dans l'huile, aucune eau n'est ajoutée. La procédure suivie pour la mesure de l'indice d'acide est décrite par Agblevor et Shao [118].

#### 3.4.5.2. *Analyse élémentaire de la biohuile*

La détermination des teneurs en carbone, hydrogène et azote s'est effectuée sur le même appareil que celui utilisé pour le bois prétraité. La teneur en oxygène est calculée par différence.

#### 3.4.5.3. *Composition chimique de la biohuile*

La composition chimique de l'huile pyrolytique a été déterminée par analyse GC/MS. Afin de faciliter l'analyse et de s'assurer qu'elle porte sur toute la biohuile, cette dernière est solubilisée dans du méthanol. Cette solution est ensuite filtrée afin d'enlever les éventuelles particules solides présentes. Le mélange est ensuite injecté dans le système GC/MS (Varian CP-3800, Varian Saturn 2200). Le programme de la colonne capillaire (VF-5 ms de dimensions 30 m x 0.25 mm x 0.25 µm diamètre intérieur) est le suivant : 4 min à 45 °C, montée jusqu'à 280 °C à la vitesse de 5 °C/min, maintien de la température pendant 10 min. Les composés passent ensuite à l'étape de détection par MS. Le spectromètre de masse fonctionne en mode impact électronique (70 eV) sur la plage m/z 40-400 avec une vitesse de scan égale à 1 scan/s.

La détection MS se déclenche après un délai de 4 min, le temps que le méthanol (solvant de dilution) sorte du système. Par ce fait, il est impossible de détecter des composés organiques très volatiles qui possèdent un point d'ébullition proche du méthanol.

L'identification des pics des chromatogrammes résultant de cette analyse s'est effectuée à l'aide de la banque de données de l'Institut National des Standards et Technologies américain (NIST) interne à l'appareil et grâce à une revue de littérature.

L'Annexe 5 détaille les différentes méthodes d'analyse des propriétés de l'huile et présente les appareils de mesure utilisés. Le principe de la méthode Karl Fischer y est notamment détaillé.

Un exemple de chromatogramme est donné avec l'identification des pics principaux ainsi que son tableau de données brutes en Annexe 6. Les données brutes de l'analyse GC/MS pour le peuplier brut et prétraité sont données sous forme de tableau. Les résultats présentés dans cette annexe prennent en compte à la fois la répétition de pyrolyse du peuplier brut et la pyrolyse du peuplier prétraité effectuée avec un débit d'azote de 5 L/min.

L'Annexe 7 étudie l'influence de l'augmentation du débit d'azote de 3,5 L/min à 5 L/min sur les propriétés physico-chimiques de la biohuile produite à partir du peuplier prétraité.

#### **3.4.5.4. Analyse du biochar**

L'analyse élémentaire et la détermination du pouvoir calorifique ont été effectuées au sein du laboratoire du SEREX selon des protocoles déjà mentionnés ci-dessus. Cette analyse est présentée en Annexe 8.

## **4. Characterisation of the thermally pre-treated forest biomass properties**

(Publié dans J-J. Sci. Technol. For. Prod. Process. 2 (2012) 33-37)

### **4.1. Résumé**

Cette étude s'intéresse au prétraitement de la biomasse comme moyen d'amélioration de la qualité de l'huile pyrolytique. Le traitement hydrothermique appliqué est celui de la torréfaction en voie humide. La torréfaction en voie humide est un traitement à l'eau chaude pressurisée. Le procédé a été réalisé dans un réacteur sous pression Parr de capacité 2 L à trois températures : 175 °C, 195 °C et 215 °C. Deux essences de bois sont utilisées pour le prétraitement : un résineux, épinette blanche, et un feuillu, peuplier faux tremble. Comme attendu, les hémicelluloses sont éliminées pour les deux biomasses. Ainsi pour un prétraitement effectué à forte sévérité, les hémicelluloses sont complètement éliminées de l'épinette tandis qu'il en reste une faible teneur pour le peuplier. Une solubilisation partielle des lignines a également été observée pour le peuplier. La torréfaction humide mène aussi à une modification du comportement thermique des deux biomasses.

### **4.2. Abstract**

This study focuses on the pre-treatment of the biomass in order to improve the quality of the pyrolysis oil subsequently produced. The hydrothermal treatment applied to the biomass was the wet torrefaction. Wet torrefaction is a pressurised hot water treatment. The process has been done in a 2 L pressure reactor over the temperatures, 175 °C, 195 °C, and 215 °C. The biomass feedstocks were white spruce (softwood) and trembling aspen (hardwood). As expected, hemicelluloses were removed from both biomass. At harsh severity, they were completely eliminated for the spruce while a small amount of 4.0%, remained after treatment of aspen. A partial solubilisation of lignins was noticed for the wet torrefaction of aspen. Wet torrefaction led also to a modification in the thermal behaviour for both biomasses.

### **4.3. Introduction**

Lignocellulosic biomass represents an appealing alternative to fossil fuels as feedstock for chemicals and energy. It is an available and renewable resource which could respond to the environmental concerns due to the increasing use of fossil fuels. The valorisation of forest biomass could offer to the forest industries new perspectives, new markets to get them out of the crisis. Among all the transformation process, fast pyrolysis is the only one to produce a high yield of liquid phase called bio-oil. Bio-oil is a complex blend of polar organic compounds and water. It can be used directly as a biofuel for heat or power but needs to be improved particularly in terms of acidity, temperature sensitivity, oxygen and water contents, chemical instability, ash content and heating values.

The acidity of the bio-oil, pH 2-3, causes transport and storage issues because of the corrosion. The high content of oxygenated compounds and water reduce the heating value of the oil. Its high viscosity could cause slowdown of bio-oil injection or pumping in industrial devices. The bibliography reveals that two biomass components, hemicelluloses and the alkali metals which make part of ashes may be at the origin of its low quality. Several processes have been tried in order to reduce or eliminate these constituents from the biomass, among which wet torrefaction [101,104].

Wet torrefaction is a hydrothermal treatment of lignocellulosic biomass which involves contact of biomass with hot compressed water at temperatures of 175–250 °C in inert atmosphere. It is also known as hot pressurised treatment, hot compressed water treatment, autohydrolysis and aquathermolysis. Wet torrefaction has been widely used to pre-treat the biomass. Most of the studies use wet torrefaction to pretreat lignocellulosic biomass to enhance ethanol production from lignocellulosic biomass to solubilize mainly the hemicelluloses to improve cellulose accessibility [100,119–123]. However, to our knowledge, only a few studies have examined wet torrefaction as a biomass pre-treatment before subsequent pyrolysis of the lignocellulose residue in order to improve bio-oil quality [109,124].

The main objective of this study is to evaluate the impact of a wet torrefaction on woody biomasses. The wet torrefaction temperatures are chosen to remove as much as possible of hemicelluloses and ashes from the biomass and to preserve cellulose and most of lignin. This study is focused on the torrefied material. It is examined by chemical analysis, proximate analysis, elementary analysis and thermogravimetric analysis. The influence of the operating conditions as well as the origin of the feedstock will be discussed.

## **4.4. Methods**

### **4.4.1. Materials**

Small diameter trees (8–10 cm in diameter), of trembling aspen and white spruce were collected from Groupe BSL sawmill located in Amqui, Québec, Canada. The whole-tree feedstocks (without debarking) were chipped directly on site using a disk chipper to 1.58 cm [5/8 inch] along the grain and oven dried to 8% moisture content.

### **4.4.2. Wet Torrefaction System**

Whole-tree chips were passed through a 45 mm top screen and those that remained on a 3 mm bottom screen were accepted prior to pre-treatment. Wet torrefaction of whole-tree chips was performed in a 2L Parr stirred pressure reactor model 4522. Approximately 150 g of wood chips were loaded in the reactor. They were mixed with distilled water in a 1:8 biomass/water ratio (w/w). This ratio takes account of the initial moisture of the wood. Prior to the reaction, a flow of nitrogen purged oxygen out of the reactor for 15 min. The wet torrefaction was achieved at 175 °C-195 °C-215 °C. Samples were heated up to the pre-treatment temperatures at 10 °C/min. When the set temperature was reached, the reactor was immediately cooled in an ice bath. At 50 °C, the non-

condensable gases were released and the reactor was opened. The torrefied solid and the aqueous phase were separated by vacuum filtration. The solid was air-dried and the filtrate collected was stored in a freezer for further analysis. Three experiments were repeated for each temperature conditions and for each species.

#### 4.4.3. Chemical Analysis

Torrefied chips were sampled and prepared according to the ASTM standard D1105 [113]. The insoluble lignin content was determined by the modified Klason method ASTM 1106 [114] according to the procedure described in the standard testing methods of the Department of Wood and Forest Sciences of Université Laval [125], and the acid-soluble lignin was quantified using absorption spectroscopy at 205 nm using Tappi useful method UM-250 [126]. The cellulose content was determined by the Kürschner and Hoffner nitric acid method [127]. The content of hemicelluloses was calculated by difference.

#### 4.4.4. Proximate Analysis

The moisture content was determined by drying in an oven at 103 °C for 24 h according to standard ASTM E871 [115]. The ash content was measured according to ASTM D1102 [128]. The analysis of the volatile matter was inspired by the standard ASTM E872 [129]. The content of fixed carbon was determined by difference based on the dry mass of wood.

#### 4.4.5. Elementary Analysis

The determination of carbon, hydrogen and nitrogen were performed using an elemental analyzer Perkin Elmer model 2400. The content of oxygen was determined by difference.

#### 4.4.6. Thermogravimetric Analysis

Thermogravimetric Analysis (TGA) of wood samples was conducted using a Mettler Toledo TGA/DTA 851<sup>e</sup>. The measurement took place in an inert atmosphere, with a heating rate of 20 °C/min.

### 4.5. Results and discussion

The operating conditions were established after preliminary studies. A temperature above 215 °C led to a carbonized wood. Different water/biomass ratios were tested. 1:8 (w/w) represented the best choice for the removal of hemicelluloses and for the capacity of the reactor to treat wood chips.

The assessment of the wet torrefaction process was performed by calculation of the severity factor, S as described by Overend *et al* [111] and Abatzoglou *et al* [112]. Equation. S combines two parameters, temperature and time of the torrefaction into a single one. S is given by Eqs (1) and (2):

$$S = \log R$$

Eq (1)

$$R = \int_0^t \exp\left(\frac{T-T_{REF}}{w}\right) dt$$

Eq (2)

The severity factor made the study of the influence of the hydrothermal treatment on the torrefied solid easier. For sake of simplicity, severity factor for raw biomass was considered as zero. The severity factor values calculated for the wet torrefaction temperatures applied in this study are presented in Table 4.1.

Table 4.1 Severity factor of the wet torrefaction process

Temperature	Severity factor
175 °C	3.85
195 °C	4.57
215 °C	5.15

The severity factor of 3.9 is described as the low severity, 4.6 as the mild severity and 5.2 harsh severity.

The first parameter that could be defined was the mass yield [130]. As expected, when the severity increased, the mass yield of torrefied wood decreased. Hardwood samples were more fragile than softwood. For the medium and harsh severity, the mass yield for aspen and spruce were 79.4 % (± 0.9) – 72.0 % (± 0.7) and 86.0 % (± 1.0) – 77.8 % (± 0.5), which correspond to the mass losses: 20.6 % - 28.0 % and 14.0 % - 22.2 % respectively. This could be explained by the highest content of hemicelluloses in aspen, represented mainly by xylan.

The elimination of hemicelluloses was observed by wet chemical analysis. All contents are on the free-extractive biomass dry weight basis. The results obtained for softwood and hardwood torrefaction are presented in and.

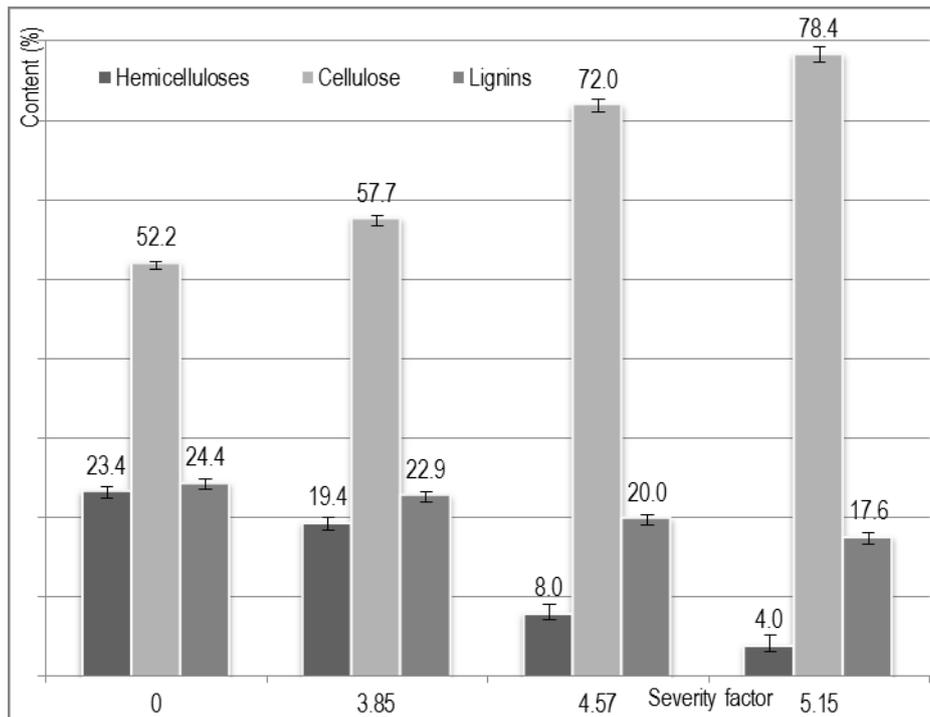


Figure 4.1 Chemical analysis of trembling aspen biomass with respect to severity factor (dry basis)

The hemicellulose contents decreased steadily with the severity of the hydrothermal treatments and ranged between 0.7 % and 8.0 % of the residual dry wt. for mild and harsh torrefaction. In the case of aspen, the hydrothermal treatment at harsh torrefaction solubilized also lignins: 24.4 % for raw material to 17.6 % for torrefied wood.

This phenomenon was not observed for the softwood studied here. Only hemicelluloses were removed from the white spruce samples. They were almost entirely eliminated for the harsh conditions; 0.7% of hemicelluloses remained in the biomass.

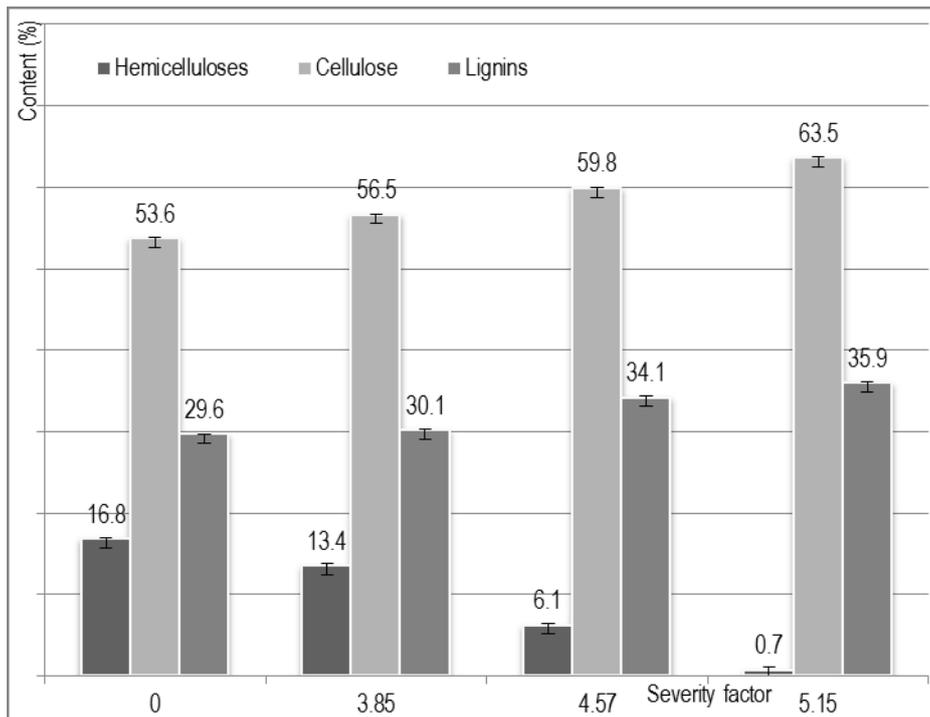


Figure 4.2 Chemical analysis of white spruce biomass with respect to severity factor (dry basis)

The behavior of trembling aspen and white spruce could be explained by the mechanism of the hydrothermal treatment. The wet torrefaction reaction is similar to dilute acid hydrolysis. Carvalho *et al* [105] described the autohydrolysis reaction on lignocellulosic biomass. The catalysts of the reaction are the hydronium ions;  $H_3O^+$ . They are created firstly by auto-ionisation of water and by the release of acidic extractives of the biomass into the reaction medium. Hemicelluloses are hydrolysed. Their glycosidic and acetyl group linkages are cleaved. The decomposition of hemicelluloses leads to the formation of acetic acid the dissociation of which also contributes to hydronium ions release. Depending on the operating conditions, the covalent bonds between hemicelluloses and lignins could also be cleaved and lignins could be partially solubilised. The literature [109,119,120,122,123] confirms that hemicelluloses are the most reactive component but also a partial solubilisation of lignins is speculated. Cellulose is partially degraded only at harsh conditions of wet torrefaction.

The results of our experiments confirmed these observations. Hemicelluloses were the first components of the biomass to be degraded by the wet torrefaction for both biomass. The acid-soluble lignin amount was determined to be higher for aspen, 3.6 % than for spruce, 0.7 %, so the partial degradation of hardwood lignins was expected. As mentioned by Ando *et al* [104] the lignins from softwoods could be more resistant because they are more cross-linked than lignins from hardwoods. Indeed, the guaiacyl structure of the softwood lignins is more condensed than the guaiacyl/syringyl structure of lignins in hardwoods.

For both wood species, hemicelluloses were almost completely removed, particularly for harsh wet torrefaction, and at the same time cellulose was preserved. Only a small portion of trembling aspen lignin was solubilised.

The content of ash, volatile matter and ash (Table 4.2) are expressed relative to the oven dry biomass.

Table 4.2 Proximate analysis for raw/torrefied trembling aspen and white spruce

Severity factor	Biomass	Volatile Matter (%)	Fixed Carbon (%)	Ash (%)
0 (reference biomass)	trembling aspen	83.8 ( $\pm 0.3$ )	14.9 ( $\pm 0.3$ )	1.31 ( $\pm 0.01$ )
	white spruce	83.1 ( $\pm 0.2$ )	16.1 ( $\pm 0.2$ )	0.78 ( $\pm 0.01$ )
3.85	trembling aspen	86.1 ( $\pm 0.1$ )	13.2 ( $\pm 0.1$ )	0.68 ( $\pm 0.02$ )
	white spruce	84.3 ( $\pm 0.4$ )	15.1 ( $\pm 0.4$ )	0.59 ( $\pm 0.05$ )
4.57	trembling aspen	86.2 ( $\pm 0.5$ )	13.4 ( $\pm 0.5$ )	0.44 ( $\pm 0.06$ )
	white spruce	84.2 ( $\pm 0.1$ )	15.3 ( $\pm 0.1$ )	0.44 ( $\pm 0.01$ )
5.15	trembling aspen	86.1 ( $\pm 0.3$ )	13.4 ( $\pm 0.3$ )	0.46 ( $\pm 0.03$ )
	white spruce	83.1 ( $\pm 0.2$ )	16.6 ( $\pm 0.2$ )	0.38 ( $\pm 0.02$ )

The volatile matter amount is higher for aspen than spruce; therefore the bio-oil yield produced by subsequent fast pyrolysis could be higher for aspen. The volatile matter content increased with the treatment severity. Ash content decreased with increasing severity process. Yan *et al* [130] noticed the same evolution of these parameters for mild wet torrefaction of pine wood samples.

Elementary analyses allowed determining C/O ratio. As it can be seen from Figure 4.3, the ratio C/O tended to increase with the severity [131]. This increase was more significant for spruce, especially for the highest severity factor applied. The complete removal of hemicelluloses could explain this increase.

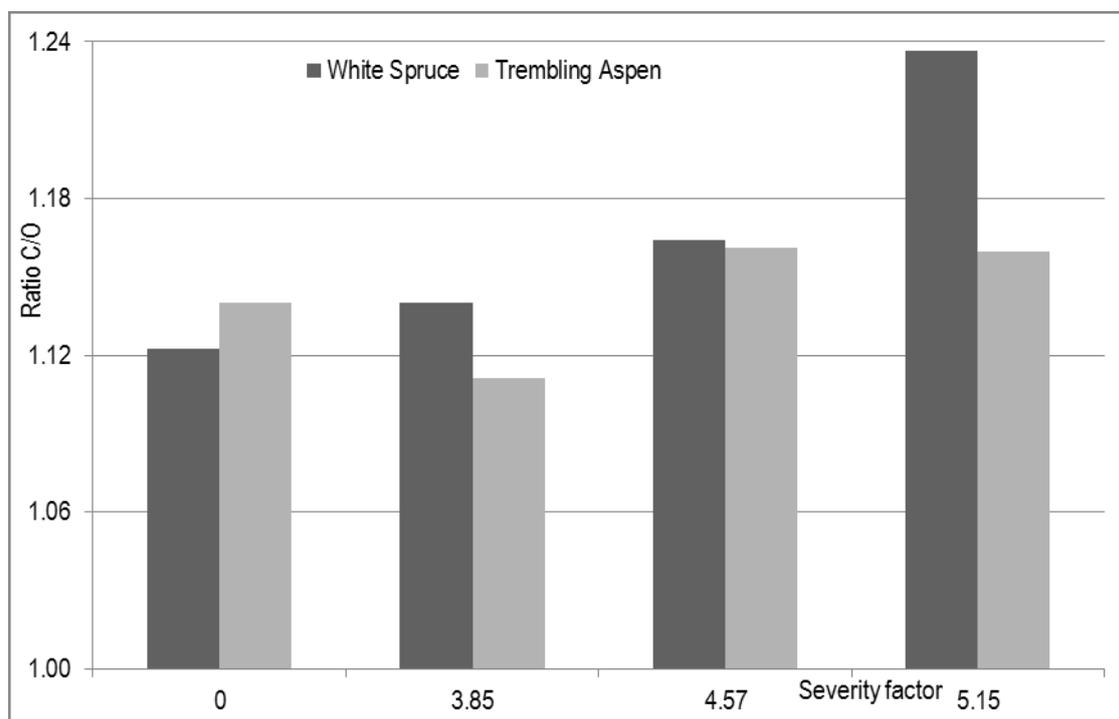


Figure 4.3 Ratio C/O for wet torrefied and reference wood samples

Thermal behaviour of wood samples was studied by thermogravimetric analysis. Figure 4.4 and Figure 4.5 represent the DTG curves for wet torrefied wood and reference wood samples. The peak of the DTG curve comes from the degradation of cellulose [132]. This maximum shifted to higher temperature for the treated

samples, particularly for poplar wood. It could be explained by the higher content of cellulose in the wet torrefied biomass and by the continuous disappearance of hemicelluloses which is contributing to structure stabilisation.

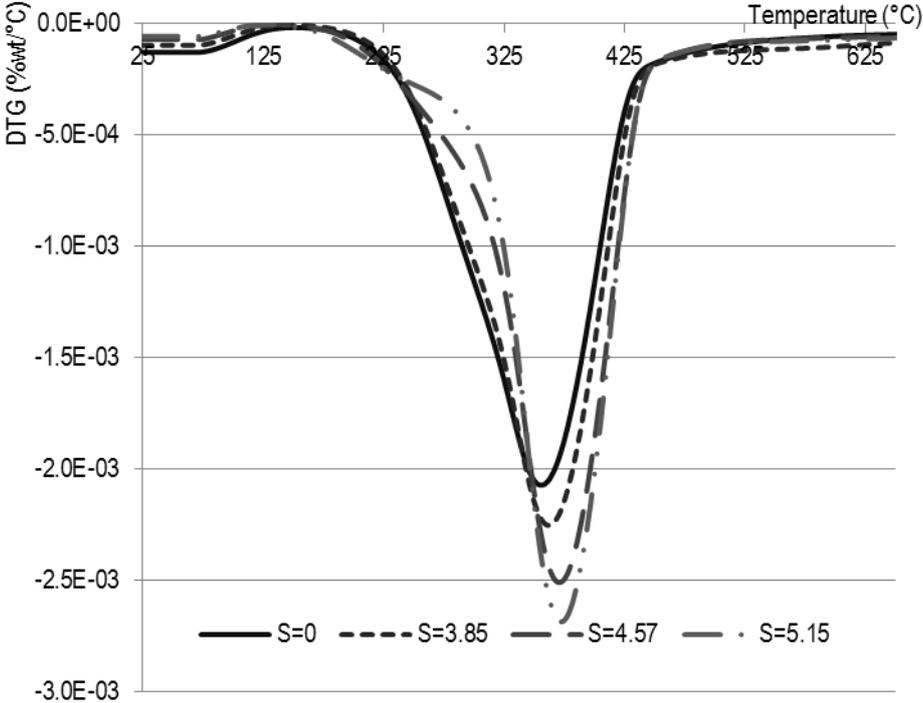


Figure 4.4 DTG profiles for trembling aspen and wet torrefied aspen

The hydrothermal treatment shifted the DTG curves towards higher temperatures. The wet torrefied material is thermally more stable than reference material [89]. Thus; the temperature of maximum degradation rate is higher for the wet torrefied wood: 350 °C for raw wood and 375 °C at harsh severity.

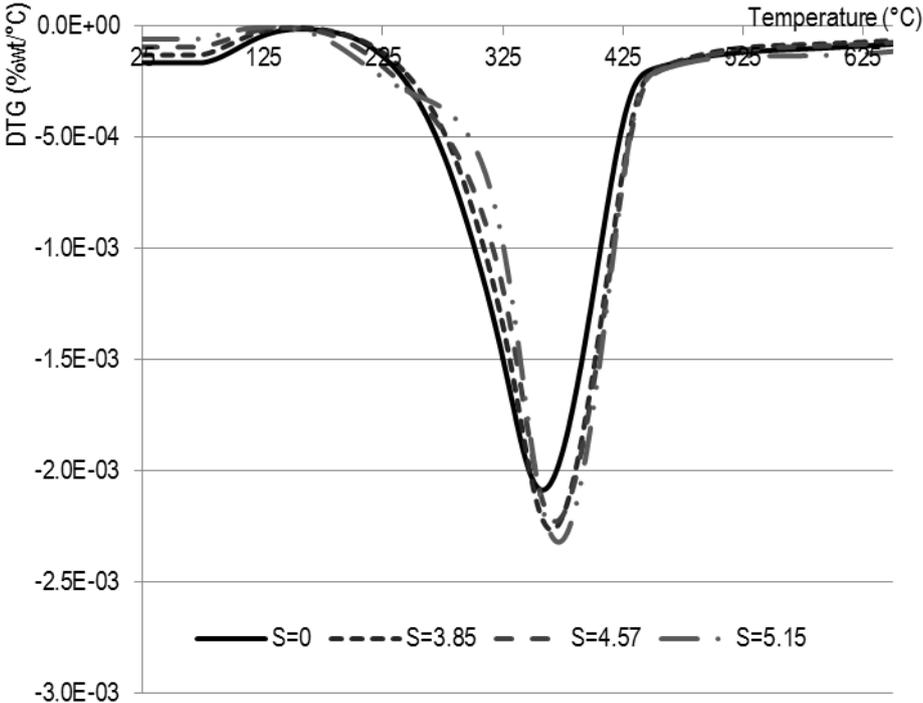


Figure 4.5 DTG profiles for white spruce and wet torrefied spruce

## 4.6. Conclusions

The wet torrefaction of whole tree biomass showed a removal of hemicelluloses and a partial solubilisation of lignins. These results confirmed the observation of Stephanidis *et al* [109]. The higher the treatment severity, the more effective the removal of hemicelluloses. For  $S = 5.2$ , hemicelluloses were completely removed from white spruce and a small amount, 4.0 %, remained in torrefied trembling aspen. The partial solubilisation of lignins was only observed for the hardwood because of the composition and structure of hardwood lignins. Ashes were also removed during wet torrefaction.

The ratio C/O of the white spruce increased with the wet torrefaction process severity. The hardwood ratio displayed similar values as it was noticed by Stephanidis *et al* [109] for their low hydrothermal treatment of beech samples. These suggest that subsequent pyrolysis of wet torrefied biomass may lead to less oxygenate products.

The wet torrefaction produced more thermally stable wood. A subsequent thermochemical conversion of the treated wood could require more energy than original wood material. However, DTG curves suggest that no additional energy will be required for torrefied biomass fast pyrolysis as the fast pyrolysis is typically carried out at 500 °C.

The hydrothermal treatment leads therefore to an improvement of bio-oil properties which will be obtained by subsequent pyrolysis. However, in the case of trembling aspen, compromise has to be found between the elimination of hemicelluloses and the partial solubilisation of lignins. The next step of this study is a Py-GC/MS analysis on wet torrefied and reference wood samples. It will light the effect of the pre-treatment on the chemical composition and chemical distribution of the bio-oil.



## **5. Analytical pyrolysis of hot water pretreated forest biomass**

(Accepté pour une publication dans Journal of Analytical and Applied Pyrolysis)

### **5.1. Résumé**

La pyrolyse rapide est une technologie prometteuse de valorisation de la biomasse. Ce procédé thermochimique produit majoritairement un liquide appelé biohuile. A l'heure actuelle, l'utilisation de la biohuile en tant que carburant est limitée du fait de ses propriétés physiques et chimiques.

Un traitement à l'eau chaude pressurisée est appliqué sur des copeaux d'épinette blanche et de peuplier faux tremble avant de procéder à la production d'huile pyrolytique. Les effets de l'hydrotraitement et l'influence des paramètres de pyrolyse rapide sur la composition et la distribution chimique de la biohuile ont été étudiés par pyrolyse couplée à une chromatographie en phase gazeuse et une spectrométrie de masse (Py-GC/MS). Cette analyse est réalisée à deux vitesses de chauffe (100 °C/min and 1000 °C/min) et pour des plages de températures allant de 350 °C à 500 °C pour le peuplier faux tremble et de 400 °C à 550 °C pour l'épinette blanche. Les produits de pyrolyse ont été classés en onze familles chimiques : dérivés de type guaïacyle, dérivés de type syringyle, autres composés phénoliques, anhydrosucres, acides de faible poids moléculaire, acides gras, furanes, pyranes, cétones, aldéhydes et alcools.

Les résultats de la pyrolyse analytique montrent que le rendement en produits de pyrolyse est plus élevé pour les bois prétraités que pour les bois bruts. Les effets du prétraitement sont plus importants à 1000 °C/min qu'à 100 °C/min. L'étude de la composition chimique révèle que le plus fort pourcentage d'aire du chromatogramme est obtenue pour l'huile issue d'une biomasse prétraitée et pyrolysée à 1000 °C/min. Les composés phénoliques constituent la majeure partie des composés produit par pyrolyse effectuée à une plus faible vitesse de chauffe, 100 °C/min. Il a été également observé que des composés acides soient toujours présents comme produits de pyrolyse même après que la biomasse ait été prétraitée. Les résultats de cette analyse Py-GC/MS révèlent que le prétraitement n'affecte pas les résineux et les feuillus de la même manière.

### **5.2. Abstract**

Fast pyrolysis is a promising technology to promote wood biomass utilization. This thermochemical process produces mainly a liquid bio-oil. Currently, a direct application of bio-oil as fuel is limited due to its poor physicochemical properties.

Pressurized Hot Water Treatment (PHWT) has been applied on white spruce and trembling aspen whole wood chips prior to production of pyrolysis oil. The effect of PHWT and the influence of the fast pyrolysis parameters on the bio-oil composition and products distribution were investigated by analytical pyrolysis coupled with gas chromatography/mass spectrometry (Py—GC/MS), it was carried out at two heating rates (100 °C/min and 1000 °C/min) and in temperature ranges from 350 °C to 500 °C for trembling aspen and from 400 °C to 550 °C for white spruce. The pyrolysis products were identified to belong to eleven chemical groups: syringyl derivatives, guaiacyl derivatives, other phenolics, anhydrosugars, low molecular weight acids, fatty acids, furans, pyrans, ketones, aldehydes and alcohols.

The results of the analytical pyrolysis indicate that the higher pyrolysis products yield is obtained from pretreated than from untreated biomass. The effect of the pretreatment is more important for the 1000 °C/min heating rate than for 100 °C/min. The composition analysis revealed that the higher area % of anhydrosugar were obtained from PHWT biomass at 1000 °C/min while the phenols were the major constituents of the pyrolysis products obtained at lower, 100 °C/min heating rate. It is also demonstrated that the acids are still found in pyrolysis products even after pretreatment. The Py—GC/MS results obtained in this study indicate that pretreatment affected the hardwood and softwood in quite different ways.

### **5.3. Introduction**

The world energy consumption has considerably risen during the last forty years and the same trend will remain until 2035 according to the International Energy Agency [133]. Amongst the energy resources, fossil fuels are predominant. Nevertheless the future depletion of fossil resources, the high costs of petroleum, the global warming, and the energy security issues require decreasing the oil dependence. It is therefore urged to replace fossil fuels by more eco-friendly resources. Biomass represents one of the alternatives, since it is a renewable, abundant and low cost resource. It is already used by the pulp and paper industry as a feedstock for chemicals and fuels. Forest biomass transformation into bio-oil can offer some solutions to this industry which is presently facing one of its most important crises.

Various forms of woody biomass are available from wood processing such as sawdust, barks, branches, twigs, etc. The research has been focused on the integration of woody biomass valorization in an integrated biorefinery process [105]. Fast pyrolysis is one of the most promising technologies to promote woody biomass valorization [1,38]. Pyrolysis is a thermochemical degradation occurring in an inert atmosphere. It produces mainly 60–75 wt% of a liquid bio-oil, 15–25 wt% of biochar and 10–20 wt% of non-condensable gas [3]. The bio-oil could be a valuable feedstock for chemical production or fuels. However the bio-oil is a complex mixture. Its chemical composition and distribution depend on the origin of the biomass and the parameters of the pyrolysis. The main constituents of a crude bio-oil originate from the thermal decomposition of three principal components of lignocellulosic biomass, hemicelluloses, cellulose and lignins. Crude bio-oil composition is well studied by several analytical tools such as GC/MS [86] and it could be resumed to: 30% water, 30% phenolics, 20% aldehydes and ketones, 10% alcohols

and 10% others compounds [50]. Due to its composition, the crude bio-oil presents some physical properties which impede its direct application. Indeed, the degradation products of carbohydrates, particularly those from hemicelluloses, give an acidic character to the bio-oil (pH around 2—3). The thermal degradation generates also other oxygenated compounds. They are susceptible to react during storage and transport operations. The viscosity of the bio-oil may thus be modified. Moreover, the water content reduces the heating value of the bio-oil.

To eliminate these drawbacks, a pretreatment of the biomass is one of the solutions proposed in the literature [97,134]. In our previous work [135], two woody biomasses, trembling aspen (*Populus tremuloides*) and white spruce (*Picea glauca*), were torrefied in the presence of water in a pressure vessel. Chemical, proximate and elementary analyses were performed on the pretreated wood and the harsher the pretreatment, the higher reduction of hemicelluloses content was determined. At the same time, a partial solubilization of lignins was observed for the hardwood. These alterations of the feedstock would certainly modify the chemical composition and distribution of the constituents in the bio-oil produced. Py—GC/MS analysis is an appropriate analytical technique for investigation of the thermal behavior of a pretreated biomass. The Py—GC/MS technique is combining an analytical pyroprobe with a gas chromatograph coupled with a mass spectrometer. This analytical technique is used to achieve biomass fast pyrolysis and allows on-line analysis of the pyrolysis vapors in order to get information on their product distribution.

Despite the fact that the Py—GC/MS analysis of untreated wood is well documented, there are only a few studies on pretreated wood analyses [106,136]. This study is focusing on the thermochemical behavior of the pretreated biomass during a fast pyrolysis. The Py—GC/MS analyses were performed at two heating rates, 100 °C/min and 1000 °C/min, corresponding to the heating rates commonly applied in fast pyrolysis. The experiments were carried out applying the parameters simulating common conditions of woody biomass fast pyrolysis with an aim to investigate the effect of a PHWT pretreatment on the chemical composition and the distribution of the constituents.

## 5.4. Experimental

### 5.4.1. Wet torrefied biomass production

Two woody biomasses were studied, hardwood trembling aspen (*P. tremuloides*) and softwood white spruce (*P. glauca*). The wood chips, produced from whole logs without debarking, were obtained from Groupe BSL sawmill located in Amqui, Quebec, Canada. They were received oven dried to 8% moisture content. The wood samples were subjected to a PHWT pretreatment in a 2 L stirred pressure reactor (Parr 4522) at 175 °C, 195 °C and 215 °C. A severity factor, *S*, was calculated taking into account the time (*t*) and the pretreatment temperature (*T*), [111,112] as explained by Eqs. (1) and (2) in which TREF is 373 K:

$$S = \log R \quad \text{Eq (1)}$$

$$R = \int_0^t \exp\left(\frac{T-TREF}{w}\right) dt \quad \text{Eq (2)}$$

Thus, for PHWT performed at 175 °C, 195 °C and 215 °C, the severity factors were calculated to be 3.9, 4.6 and 5.2 [135]. The results of chemical analysis of untreated and pretreated wood [135] are presented in Table 5.1.

The solid residues were collected, washed with hot water (1 L), and air dried. All PHWT were triplicated. Prior to pyrolysis analysis, the pretreated and untreated wood chips, were successively milled in a cutting mill (Pulverisette 19, Fritsch), and in a hammer mill (Mikrom-Batam) in order to obtain sawdust with a particle size under 1 mm.

Table 5.1 Chemical composition of wood biomass pretreated under different PHWT conditions (wt% ± standard deviation%) [135]

Biomass	Severity	Hemicelluloses	Cellulose	Lignins
Trembling aspen	0	23.4 ± 0.4	52.2 ± 0.0	24.4 ± 0.4
	3.9	19.4 ± 0.5	57.7 ± 0.2	22.9 ± 0.2
	4.6	8.0 ± 0.9	72.0 ± 0.6	20.0 ± 0.3
	5.2	4.0 ± 1.2	78.4 ± 0.8	17.6 ± 0.3
White spruce	0	16.8 ± 0.2	53.6 ± 0.2	29.6 ± 0.0
	3.9	13.4 ± 0.4	56.5 ± 0.1	30.1 ± 0.3
	4.6	6.1 ± 0.4	59.8 ± 0.1	34.1 ± 0.3
	5.2	0.7 ± 0.5	63.5 ± 0.2	35.9 ± 0.2

#### 5.4.2. Pyrolysis—gas chromatography/mass spectrometry

The analytical pyrolysis was performed using a CDS Pyroprobe 2000 heated coil pyrolyzer. The fast pyrolysis was performed at 350 °C—400 °C—450 °C—500 °C and 400 °C—450 °C—500 °C—550 °C for trembling aspen and white spruce, respectively, and held at these temperatures for 3.0 min. Two heating rates were selected, 100 °C/min and 1000 °C/min. These rates were chosen to study the fast pyrolysis process under its entire heating rate range. The organic volatile species were analyzed in a GC/MS system (Varian CP-3800, Varian Saturn 2200). The pyrolysis products were separated in capillary column VF-5 ms (30 m x 0.25 mm x 0.25 µm inner diameter). Helium was the carrier gas with a flow rate of 1 mL/min. About 1 mg of biomass sample was pyrolyzed at 100 °C/min with a split ratio of 50:1. The experiments at the heat rate of 1000 °C/min were first performed with the same parameters but some compounds, particularly sugars, seemed to stick to the column. Therefore, the sample weight and the split ratio were changed respectively to 0.15 mg and 100:1 for the heating rate of 1000 °C/min. The column oven program was: 9 min and 4 min at 45 °C for the heating rate of 100 °C/min and 1000 °C/min respectively, followed by an increase to 280 °C (5 °C/min) and hold at that temperature for 10 min. The gases were then sent into a mass spectrometer operating in Electron Ionization mode at 70 eV. The mass spectra were obtained from m/z 40 to 400 with a scan rate of 1 scan/s. The identification of the chromatographic peaks was based on the NIST library and on the data available in the literature [19,23,110,137]. All samples, untreated wood samples and triplicates samples from each pretreatment severity were pyrolyzed twice.

When analysis the Py—GC/MS results only the relevant part of the chromatogram was considered. Indeed, the compounds detected after the retention times of 45 min and 40 min for the pyrolysis performed at 100 °C/min and 1000 °C/min heating rates, were considered as irrelevant. They were not related to the thermal degradation of

lignocellulosic biomass but to the Py—GC/MS analysis system. Thus, the calculations concerned only peaks detected before these retention times.

For each identified compound, the peak area values and the peak area% were normalized per mg of sample dry weight and used for discussion. The peak area value of a compound which is considered to be proportional to its concentration is used to discuss the changing of its yields under different pyrolysis conditions [24,138]. The peak area% of a product is used to discuss the changing of the compound distribution under different pyrolysis conditions.

## 5.5. Results and discussions

Figure 5.3 present an example of pyrogram of untreated trembling aspen pyrolyzed at 450 °C with a heating rate of 1000 °C/min. Biomass fast pyrolysis vapors are composed of permanent gases and condensable gases which consist of water, volatile compounds and non-volatile oligomers which will form bio-oil after condensation [24]. During the condensation, recombination reactions between the products may also occur.

In the case of an analytical Py—GC/MS, the organic condensable products are separated thus avoiding recombination reactions instead of being collected in the form of bio-oil as is the case for fast pyrolysis. Only monomers and few dimers are detected by the mass spectrometer. Therefore, the compounds identified by Py—GC/MS analysis represent only a fraction of the real constituents of the bio-oil which will be produced by pyrolysis from the studied biomass. Nevertheless, this analysis helps to estimate the yield change under different pyrolysis conditions and predict the chemical distribution of the pyrolysis products. The compounds identified from the pyrolysis vapors are classified into nine chemical groups, including phenolics, anhydrosugars, low molecular weight acids, fatty acids, furans, pyrans, ketones, aldehydes and alcohols. The phenolics are derived from the lignin pyrolysis and can be subdivided into molecules with syringyl, guaiacyl, and other aromatics moieties. The anhydrosugars, the pyrans, and the furans are generated from the thermal degradation of holocellulose. The fatty acids are related to the pyrolysis of wood extractives.

One of the drawbacks of the Py—GC/MS analysis is that the standard deviations could be very large. That has already been reported previously in the literature [22,139]. The low sample mass introduced in the pyroprobe, the particle size and the inhomogeneity of the samples studied here due to the presence or absence of bark could explain the high variability of the obtained results. In order to evaluate the Py-GC/MS results, an ANOVA analysis (95 % confidence interval) was performed for each Py—GC/MS replicate on the total peak area values and the peak area% of each chemical family and for each heating rate. The results from the two wood species were examined separately. The peak area% of some specific pyrolysis products were analyzed as well. The significant (+) or non-significant (-) effects of pretreatment severity and of pyrolysis temperature were determined based on the peak area values and the peak area% obtained from the Py—GC/MS performed at 100 °C/min and at 1000 °C/min heating rates, as presented in Table 5.2 and Table 5.3, respectively.

## 5.5.1. Effect of pyrolysis operating conditions on pyrolysis product yields

### 5.5.1.1. 100 °C/min pyrolysis

At slow heating rate of 100 °C/min, it seems that the same or higher quantities of pyrolysis products were produced from untreated aspen than from pretreated samples and that at all examined pyrolysis temperatures. The highest production is observed for a pyrolysis performed at 450 °C. For spruce, neither the severity pretreatment nor the pyrolysis temperatures seem to have a significant effect.

Table 5.2 Results of the ANOVA analysis performed on the total peak area value and the area% of each chemical family obtained from the Py—GC/MS carried out at 100 °C/min. Significant effect (+), non-significant effect (-)

Wood species		PHWT	Pyrolysis temperature
<b>Trembling aspen</b>	Total peak area values	+	+
	Peak area % of phenolics	+	-
	Peak area % of fatty acids	-	+
	Peak area % of furans	-	+
	Peak area % of 3-MFD		
	Peak area % of 5-HMF		
	Peak area % of anhydrosugars	+	+
<b>White spruce</b>	Total peak area values	-	-
	Peak area % of phenolics	+	-
	Peak area % of fatty acids	-	+
	Peak area % of furans	+	+
	Peak area % of anhydrosugars	+	-

Table 5.3 Results of the ANOVA analysis performed on the total peak area value and the area% of each chemical family obtained from the Py—GC/MS carried out at 1000 °C/min. Significant effect (+), non-significant effect (-)

Wood species		PHWT	Pyrolysis temperature
<b>Trembling aspen</b>	Total peak area values	+	+
	Peak area % of phenolics	+	+
	Peak area % of syringol derivatives	+	+
	Peak area % of guaiacol derivatives	+	+
	Peak area % of fatty acids	-	-
	Peak area % of furans	+	+
	Peak area % of anhydrosugars	+	+
	Peak area % of acids	+	-
	Peak area % of acetic acid		
	<b>White spruce</b>	Total peak area values	+
Peak area % of phenolics		-	+
Peak area % of fatty acids		+	+
Peak area % of furans		+	+
Peak area % of anhydrosugars		+	+
Peak area % of acids		+	+
Peak area % of acetic acid		+	+

These results showed that the PHWT pretreatment could not increase the yield of pyrolysis products in case of a pyrolysis performed at 100 °C/min.

### 5.5.1.2. 1000 °C/min pyrolysis

The results of average total peak area values from the 1000 °C/min pyrolysis are given in Figure 5.1 and Figure 5.2 for aspen and spruce, respectively.

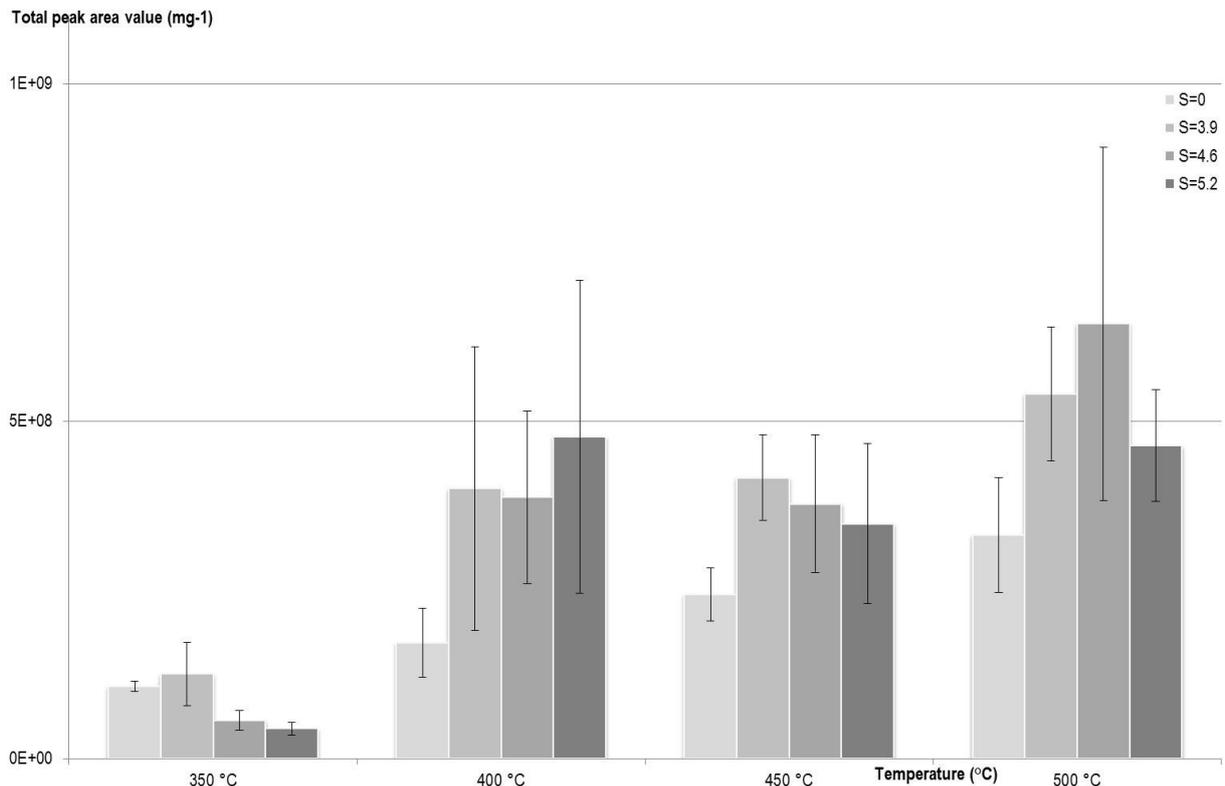


Figure 5.1 Total peak area values for PHWT trembling aspen (S=0 – untreated; S= 3,9 pretreated at 175 °C; S= 4,6 at 195 °C and S= 5.2 at 215 °C).fast pyrolyzes performed at heating rate of 1000 °C/min and temperatures 350 °C, 400 °C, 450 °C and 500 °C.

The total peak area values for the products issued from pyrolysis performed at heating rate of 1000 °C/min are ten times higher than the results obtained for the heating rate of 100 °C/min. A high heating rate seems to lead to a more advanced thermal degradation of biomass. The quantity of pyrolysis products is increased. Consequently, the fast pyrolysis performed at high heating rate does enhance the pyrolysis products yield.

Since the lower total peak area values are determined at lower temperatures, the pyrolysis operating temperature should be higher than 350 °C and 400 °C respectively for hardwood and softwood. The results similar to those obtained for aspen have been reported previously for poplar [24].

The total peak area values corresponding to pyrolysis products released from untreated biomass increase regularly with the increase of pyrolysis temperature. In the case of pretreated aspen, except for the lowest temperature, at a given pyrolysis temperature, the pretreated aspen produces more pyrolysis products than the untreated aspen. The highest values of total peak area values were obtained at 500 °C. In the case of pretreated spruce, the total peak

area values increased with the increase of pyrolysis temperature for temperatures above 400 °C, especially high yield determined at 500 °C and 550 °C. However, the harsh pretreatment conditions (S=5.2) seem to reduce the yield of pyrolysis products. Indeed at every pyrolysis temperatures, pretreated spruce at S=5.2 appears to give almost the same yield of pyrolysis products than untreated spruce. This could be explained by the fact that at S=5.2, all hemicelluloses had been removed from spruce which could explain the decrease in yield of pyrolysis products (Figure 5.2)

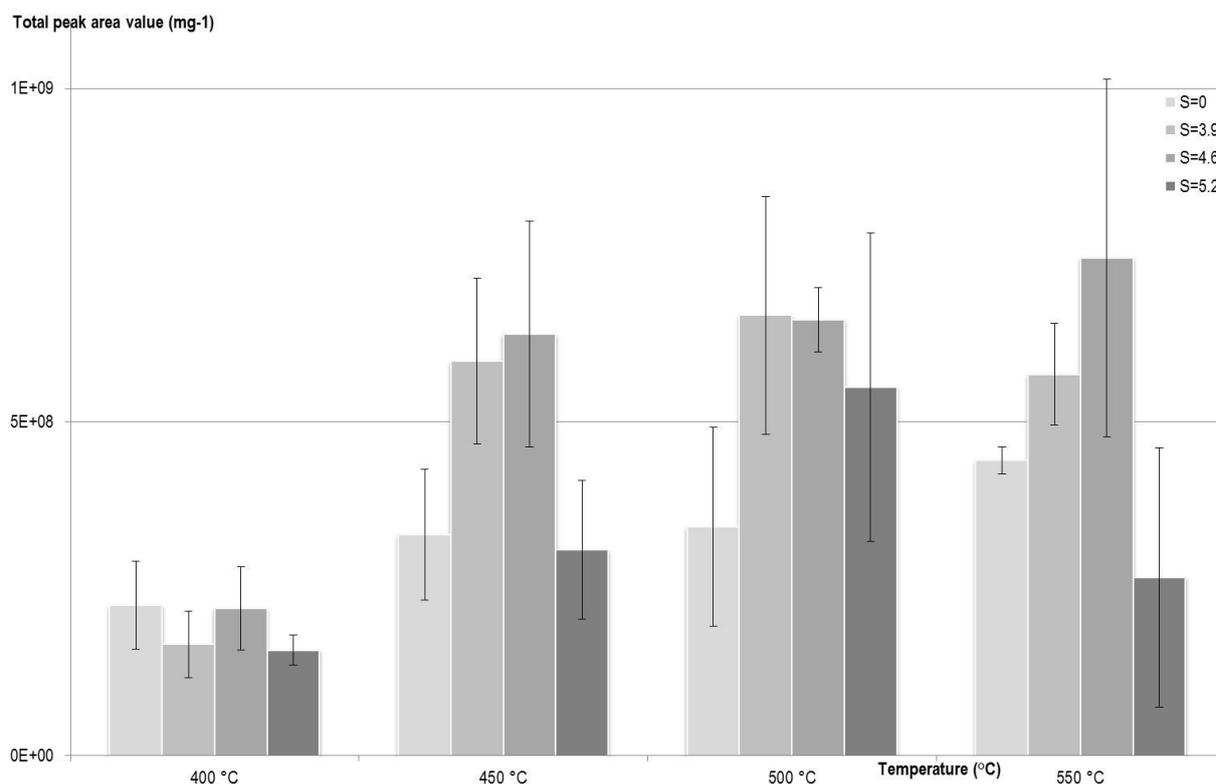


Figure 5.2 Total peak area values for PHWT white spruce (S=0 – untreated; S= 3,9 pretreated at 175 °C; S= 4,6 at 195 °C and S= 5,2 at 215 °C) fast pyrolyzes performed at heating rate of 1000 °C/min and temperatures 400 °C, 450 °C, 500 °C and 550 °C.

It seems that the yield of pyrolysis products is greatly improved by the pretreatment when the pyrolysis is performed at a high heating rate. The high pyrolysis temperature, 500 °C and 550 °C, affects also the results. The severity of the pretreatment seems to influence the production of pyrolysis compounds, and particularly so in the case of trembling aspen pretreated at the highest S=5.2.

### 5.5.2. Effect of pyrolysis operating conditions on chemical distribution of pyrolysis products

It is noteworthy that for a given Py-GC/MS analysis (with defined PHWT severity and pyrolysis temperature) the sum of the peak area % was never 100 %. Indeed, in the retention times of the chromatogram used for the calculations (between 0 min and 45 min for the pyrolysis performed at 100 °C/min heating rate and between 0 min and 40 min at 1000 °C/min heating rate) some peaks remain unidentified on the total ion chromatogram as can be seen in Figure 5.3 and in Table 5.4.

An example of chromatogram is given in Figure 5.3 and the peaks numbered 1 to 13 are identified in Table 5.4 in which the pyrolysis products identified with retention times and peak area %.

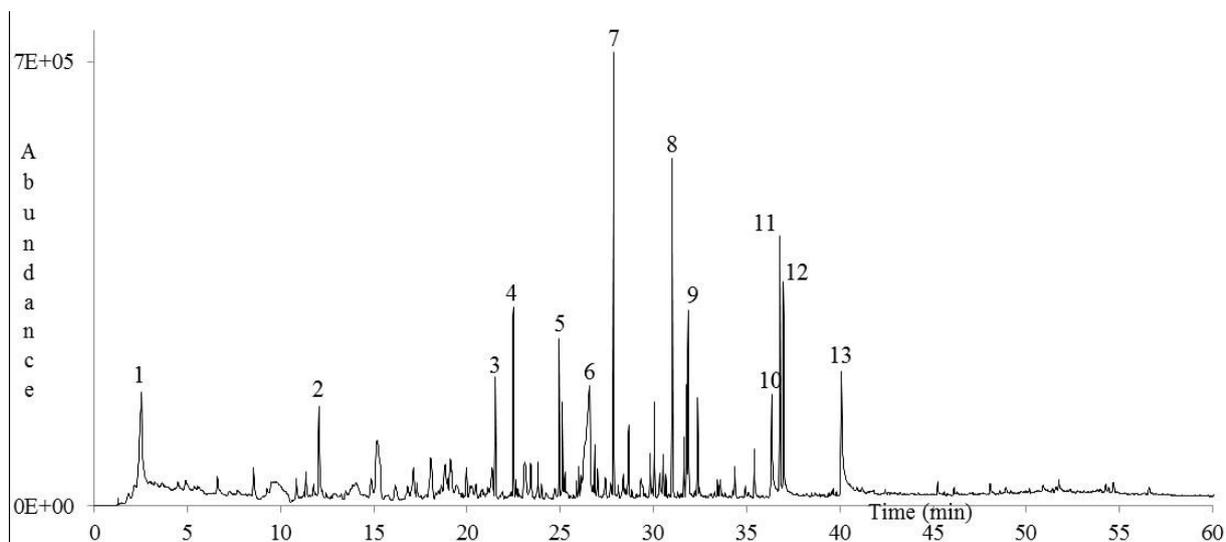


Figure 5.3 Chromatogram of trembling aspen pyrolysis products obtained from Py-GC/MS performed at heating rate of 1000 °C/min and 450 °C.

Table 5.4 List of identified compounds from a Py-GC/MS performed at rate of 1000 °C/min and 450 °C on trembling aspen sample

Number	Compounds	R.T. (min)	Peak area%	
1	Acetic acid	2.5	4.7%	
	Furan-2-carbaldehyde	6.6	0.3%	
	5-Hydroxymethyl dihydrofuran-2-one	8.5	0.6%	
	Cyclopentanedione	9.5	0.4%	
	3-Acetyl dihydro-2(3H)-furanone	10.8	0.4%	
	Phenol	11.3	0.6%	
	2H-pyran-2,6(3H)-dione	11.8	0.4%	
	2	3-Methyl-2,4(3H,5H)-furanone	12.1	1.7%
		2-Methoxy-phenol	14.8	0.6%
		Unidentified anhydrosugars	15.2	3.6%
		2-Methoxy-2,3-dihydro-furan-3-carboxaldehyde	16.8	0.4%
		Benzoic acid	17.1	1.0%
		2,3-Dihydroxy-benzaldehyde	17.3	0.4%
2-Methoxy-4-methyl-phenol		18.1	1.6%	
3-Hydroxy-cyclohexanone ?		18.9	0.5%	
5-Hydroxymethyl-2-furancarboxaldehyde		19.1	1.5%	
3-Methoxy-1,2-benzendiol		20.0	0.7%	
4-Ethyl-2-methoxy-phenol		20.5	0.4%	
3-Methyl-2-pentanol		20.7	0.1%	
4-Methyl-1,2-benzendiol		20.8	0.3%	
3	4-Vinyl-2-methoxy-phenol	21.5	1.9%	
	4	2,6-Dimethoxy-phenol	22.5	2.3%
		2-Methoxy-4-(2-propenyl)-phenol	22.6	0.2%
3,4-Dimethoxyphenol		22.7	0.2%	
Benzenetriol		23.1	1.5%	
5	4-Hydroxy-3-methoxybenzaldehyde	23.8	0.5%	
	2,5-Dihydroxy-benzeneacetic acid	24.7	0.2%	
	4-Hydroxy-3-methoxy benzoic acid	24.9	1.8%	
	2-Methoxy-4-(prop-1-en-1-yl)phenol	25.1	1.1%	
	2-Methoxy-4-(propyl)phenol	25.2	0.5%	
	6-Methoxy-3-methylbenzofuran	25.9	0.2%	
	1-(4-Hydroxy-3-methoxyphenyl)-ethanone	26.0	0.4%	

6	(1R,2S,3S,4R,5R)-6,8-Dioxabicyclo[3.2.1]octane-2,3,4-triol	26.5	7.3%
	4-Ethyl-2,6-dimethoxyphenol	26.8	0.8%
	1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-2-propanone	27.0	0.4%
	2-Methoxy-alpha,5-dimethyl-benzeneacetaldehyde	27.7	0.3%
7	1-(3,4-Dimethoxyphenyl)ethanone	27.9	5.0%
	2,6 Dimethoxy-4-(2-propenyl)-phenol	28.7	1.0%
	4-Hydroxy-3-methoxy benzeneacetic acid	29.8	0.6%
	4-Hydroxy-3,5-dimethoxybenzaldehyde	30.0	1.2%
	4-(3-Hydroxy-1-propenyl)-2-methoxyphenol	30.3	0.5%
	7-Methoxybenzofuran-2-carboxylic acid	30.5	0.6%
	4-(4-Hydroxy-3-methoxyphenyl)-3-buten-2-one	30.7	0.3%
8	2,6-Dimethoxy-4-(prop-1-enyl)phenol	31.0	3.8%
	1-(4-Hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl) ethanone	31.6	0.6%
	4-Hydroxy-3-methoxycinnamaldehyde	31.7	1.1%
9	4-(3-Hydroxy-1-propenyl)-2-methoxyphenol	31.8	2.7%
	Tetradecanoic acid	32.2	0.1%
	1-(4-Hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl)-1-propanone	32.4	1.1%
	1,4,5-Trimethoxy-benzyl ether	32.5	0.2%
	2,5-Dimethoxy-benzenemethanol acetate	33.4	0.3%
	4-Phenyl propiophenone	33.6	0.4%
	1-(3-Methoxy-methyl)-2,4,6-trimethyl phenyl)-ethanone	33.8	0.1%
	bis(2-Methylpropyl) ester 1,2-benzenedicarboxylic acid	34.4	0.5%
	3,5-Dimethoxy-4-hydroxyphenylacetic acid	34.9	0.2%
	4-(3-Hydroxyprop-1-enyl)-2,6-dimethoxyphenol	35.4	0.9%
10	Hexadecanoic acid	36.3	2.3%
11	3,5-Dimethoxy-4-hydroxycinnamaldehyde	36.8	3.4%
12	4-(3-Hydroxyprop-1-enyl)-2,6-dimethoxyphenol	37.0	4.9%
13	Octadecanoic acid	40.1	4.0%

The chemical compositions of pyrolysis products of Py—GC/MS analysis performed at heating rates of 100 °C/min and at 1000 °C/min are presented in Table 5.5 and in For the pyrolysis performed at heating rate of 100 °C/min, phenolics are the main pyrolysis products, accounting for 50% of all compounds or more for both hardwood and softwood. According to the results of ANOVA analysis (Table 5.2), the temperature of pyrolysis has not significant influence on the peak area% of phenolics compounds neither for aspen nor for spruce pyrolysis. As for the pyrolysis of PHWT, only wood pretreated at the highest severity (S=5.2) presents a peak area% of phenolics higher than that of untreated wood and it was only the case for pyrolysis temperatures of 350 °C and 450 °C for aspen and spruce, respectively. For the rest, it seems that PHWT wood displays a peak area% of phenolics comparable to the peak area% of phenolics issued by pyrolysis from untreated wood. Thus, at low heating rate, the pretreatment does not have an effect on the peak area % of phenolics.

Table 5.6 respectively.

For the pyrolysis performed at heating rate of 100 °C/min, phenolics are the main pyrolysis products, accounting for 50% of all compounds or more for both hardwood and softwood. According to the results of ANOVA analysis (Table 5.2), the temperature of pyrolysis has not significant influence on the peak area% of phenolics compounds neither for aspen nor for spruce pyrolysis. As for the pyrolysis of PHWT, only wood pretreated at the highest severity (S=5.2) presents a peak area% of phenolics higher than that of untreated wood and it was only the case for pyrolysis temperatures of 350 °C and 450 °C for aspen and spruce, respectively. For the rest, it seems that PHWT

wood displays a peak area % of phenolics comparable to the peak area% of phenolics issued by pyrolysis from untreated wood. Thus, at low heating rate, the pretreatment does not have an effect on the peak area% of phenolics.

The identification of pyrolysis products reveals that there are twice more different compounds identified among pyrolysis products released from woody biomass heated at higher rate of 1000 °C/min than at 100 °C/min. The chemical diversity of the pyrolytic products is therefore enhanced by an increase of heating rate. Moreover, it is important to note that under a slow heating rate the diversity of chemical composition is higher for aspen than for spruce (Table 5.5).

### 5.5.2.1. Phenolics

Phenolics are derived from the thermal degradation of lignin. In this study, phenolics obtained after analytical pyrolysis were classified into tree fractions: guaiacol derivatives (guaiacol, 4-methyl guaiacol, 4-vinyl guaiacol, vanillic acid, isoeugenol, acetoveratrone, coniferyl aldehyde, coniferyl alcohol), syringol derivatives (syringol, syringaldehyde, allyl syringol, acetosyringone, sinapaldehyde, sinapyl alcohol) and other phenolics (phenol, benzenediol).

Table 5.5 Composition of the pyrolysis products obtained at the heating rate of 100 °C/min under different pyrolysis conditions from pretreated trembling aspen (TA) and from white spruce (WS) (average peak area% ± standard deviation%)

		Relative peak area ratio (% ± SD %)							
Temperature (°C)	Severity	Phenols	Fatty Acids	Acids	Anhydrosugars	Furans	Pyrans	Other	
TA	350	0	44.6 ± 9.2	9.2 ± 5.5	1.1 ± 0.5	1.1 ± 0.3	6.3 ± 1.4	1.6 ± 0.4	1.6 ± 0.3
		3.9	43.6 ± 8.7	11.0 ± 3.2	1.4 ± 1.1	1.6 ± 0.3	5.6 ± 1.6	3.2 ± 1.0	2.4 ± 0.6
		4.6	52.9 ± 8.4	11.6 ± 7.9	2.6 ± 1.4	1.7 ± 1.0	3.9 ± 1.7	2.7 ± 0.9	0.7 ± 1.1
		5.2	61.0 ± 13.8	5.4 ± 4.3	0.7 ± 0.7	0.6 ± 0.4	2.1 ± 0.4	3.6 ± 2.4	1.0 ± 0.9
	400	0	49.6 ± 1.6	2.4 ± 0.7	0.4 ± 0.4	1.5 ± 0.1	5.0 ± 0.6	1.6 ± 0.9	1.6 ± 0.2
		3.9	48.7 ± 7.2	3.6 ± 0.6	0.2 ± 0.2	2.9 ± 0.8	6.9 ± 3.3	1.7 ± 0.7	1.1 ± 0.8
		4.6	56.4 ± 4.1	4.7 ± 0.8	0.9 ± 0.7	2.4 ± 0.9	5.9 ± 1.5	1.7 ± 0.9	1.0 ± 0.6
		5.2	56.5 ± 9.9	7.1 ± 3.4	0.6 ± 0.7	1.0 ± 0.4	6.5 ± 1.9	0.5 ± 0.3	0.5 ± 0.3
	450	0	42.6 ± 5.5	4.4 ± 2.2		1.2 ± 0.2	6.3 ± 0.8	0.7 ± 0.1	2.4 ± 0.9
		3.9	51.3 ± 7.6	4.0 ± 0.9		2.0 ± 0.6	7.0 ± 2.0	1.5 ± 0.6	2.0 ± 0.7
		4.6	52.1 ± 9.1	3.2 ± 1.2		1.3 ± 0.4	5.8 ± 1.1	0.7 ± 0.4	1.6 ± 1.1
		5.2	53.8 ± 9.0	3.8 ± 1.6		1.4 ± 0.7	7.8 ± 1.8	1.7 ± 1.3	1.5 ± 1.2
	500	0	52.4 ± 3.0	1.7 ± 0.0		0.7 ± 0.3	5.3 ± 3.2	0.8 ± 0.0	2.1 ± 0.7
		3.9	53.1 ± 3.5	2.5 ± 1.0		4.9 ± 2.5	6.6 ± 2.3	2.2 ± 0.5	2.0 ± 1.1
		4.6	52.5 ± 8.7	3.5 ± 1.0		3.2 ± 0.8	6.5 ± 2.0	0.6 ± 0.2	1.3 ± 1.1
		5.2	50.2 ± 4.6	3.3 ± 1.2		3.5 ± 1.0	7.2 ± 0.8	1.0 ± 0.6	1.1 ± 0.8
WS	400	0	48.3 ± 5.5	3.4 ± 0.5		2.0 ± 0.1	6.5 ± 0.8		0.4 ± 0.1
		3.9	49.1 ± 9.9	3.0 ± 1.0		2.3 ± 1.2	8.9 ± 1.9	0.5 ± 0.1	0.4 ± 0.3
		4.6	44.4 ± 4.4	2.1 ± 1.3		1.0 ± 1.0	7.5 ± 1.5		0.3 ± 0.3
		5.2	51.2 ± 8.2	4.5 ± 2.1		4.5 ± 1.9	12.0 ± 1.8		0.3 ± 0.5
	450	0	47.5 ± 4.4	5.6 ± 1.3		2.2 ± 0.6	5.4 ± 0.1		0.8 ± 0.0
		3.9	50.1 ± 9.7	4.1 ± 1.7		4.2 ± 2.0	7.3 ± 1.4	0.5 ± 0.2	0.6 ± 0.6
		4.6	45.0 ± 4.5	3.3 ± 1.5		2.7 ± 1.3	8.8 ± 1.4		0.1 ± 0.6

	5.2	57.8 ± 6.8	3.1 ± 1.2	4.1 ± 2.2	10.6 ± 1.9	0.2 ± 0.3
500	0	42.3 ± 3.5	2.4 ± 1.7	1.6 ± 0.1	4.0 ± 0.2	0.8 ± 0.1
	3.9	49.1 ± 7.5	4.6 ± 4.1	2.8 ± 1.4	6.5 ± 2.4	0.5 ± 0.4
	4.6	49.7 ± 6.1	3.2 ± 1.7	3.0 ± 0.7	7.8 ± 0.6	0.6 ± 0.2
	5.2	50.1 ± 6.3	3.9 ± 3.4	4.8 ± 1.6	7.4 ± 1.8	0.4 ± 0.3
550	0	43.9 ± 4.4	1.9 ± 0.5	1.0 ± 0.0	4.4 ± 0.1	0.7 ± 0.2
	3.9	48.4 ± 6.7	2.8 ± 1.7	1.8 ± 0.7	6.3 ± 1.3	0.4 ± 0.4
	4.6	51.7 ± 8.7	3.0 ± 1.5	3.7 ± 1.6	8.3 ± 0.9	0.5 ± 0.4
	5.2	51.0 ± 10.1	2.9 ± 2.6	5.4 ± 1.5	8.3 ± 2.2	0.5 ± 0.3

For the pyrolysis performed at heating rate of 100 °C/min, phenolics are the main pyrolysis products, accounting for 50% of all compounds or more for both hardwood and softwood. According to the results of ANOVA analysis (Table 5.2), the temperature of pyrolysis has not significant influence on the peak area% of phenolics compounds neither for aspen nor for spruce pyrolysis. As for the pyrolysis of PHWT, only wood pretreated at the highest severity (S=5.2) presents a peak area% of phenolics higher than that of untreated wood and it was only the case for pyrolysis temperatures of 350 °C and 450 °C for aspen and spruce, respectively. For the rest, it seems that PHWT wood displays a peak area% of phenolics comparable to the peak area% of phenolics issued by pyrolysis from untreated wood. Thus, at low heating rate, the pretreatment does not have an effect on the peak area % of phenolics.

Table 5.6 Composition of the pyrolysis products obtained at the heating rate of 1000 °C/min under different pyrolysis conditions from pretreated trembling aspen (TA) and from white spruce (WS) (average peak area% ± standard deviation%)

		Relative peak area ratio (% ± SD %)							
Temperature (°C)	Severity	Phenolics	Fatty Acids	Acids	Anhydrosugars	Furans	Ketones	Other	
TA	350	0	58.2 ± 4.0	11.6 ± 1.9	3.3 ± 0.9	3.4 ± 0.5	5.0 ± 1.0	1.4 ± 0.4	1.2 ± 0.0
		3.9	51.9 ± 5.9	9.5 ± 7.0	3.1 ± 0.8	3.0 ± 0.6	5.9 ± 1.6	2.3 ± 0.7	1.0 ± 0.6
		4.6	61.2 ± 4.6	4.9 ± 2.3	5.1 ± 1.1	3.2 ± 0.7	6.5 ± 0.6	2.0 ± 0.4	1.1 ± 0.5
		5.2	58.8 ± 6.1	11.4 ± 5.3	3.4 ± 1.8	2.6 ± 1.3	5.0 ± 1.2	0.9 ± 0.5	1.0 ± 0.4
	400	0	53.0 ± 5.3	5.0 ± 0.3	5.9 ± 0.6	7.9 ± 0.9	7.4 ± 0.6	1.5 ± 0.3	1.5 ± 0.1
		3.9	49.4 ± 6.9	5.9 ± 3.8	5.5 ± 1.6	9.8 ± 3.4	8.1 ± 0.8	2.0 ± 0.7	1.3 ± 0.2
		4.6	50.2 ± 12.0	11.5 ± 2.6	4.2 ± 0.8	10.2 ± 5.7	5.8 ± 1.3	1.2 ± 0.2	1.0 ± 0.3
		5.2	42.5 ± 9.5	11.2 ± 6.1	2.5 ± 1.0	19.0 ± 6.7	5.8 ± 0.7	1.0 ± 0.4	0.9 ± 0.4
	450	0	38.5 ± 7.2	13.9 ± 10.6	5.4 ± 0.6	12.3 ± 2.7	6.1 ± 0.5	1.0 ± 0.1	1.1 ± 0.0
		3.9	42.7 ± 8.0	12.1 ± 7.0	5.3 ± 0.8	11.6 ± 3.3	7.5 ± 1.2	1.8 ± 0.4	1.3 ± 0.3
		4.6	49.7 ± 4.8	8.1 ± 5.4	4.8 ± 1.1	12.8 ± 5.3	6.8 ± 1.2	1.3 ± 0.3	1.0 ± 0.2
		5.2	43.3 ± 9.1	5.8 ± 3.0	2.7 ± 0.8	21.7 ± 6.4	5.4 ± 0.5	0.7 ± 0.8	0.8 ± 0.4
	500	0	37.1 ± 3.4	12.0 ± 6.5	4.8 ± 0.5	11.5 ± 1.7	5.0 ± 0.1	3.4 ± 1.6	1.0 ± 0.2
		3.9	32.1 ± 2.6	13.7 ± 6.2	4.9 ± 0.4	12.8 ± 1.9	6.7 ± 0.5	3.6 ± 0.4	1.5 ± 0.2
		4.6	34.8 ± 2.6	5.4 ± 1.5	4.0 ± 0.9	17.7 ± 1.2	7.3 ± 0.5	3.0 ± 0.3	1.3 ± 0.3
		5.2	30.5 ± 3.0	8.5 ± 4.2	3.0 ± 1.3	20.6 ± 3.4	6.2 ± 0.7	3.2 ± 1.0	1.4 ± 0.4
WS	400	0	35.6 ± 6.3	20.6 ± 8.0	1.1 ± 0.5	10.6 ± 1.2	5.8 ± 1.1	1.0 ± 0.6	1.3 ± 0.2
		3.9	41.5 ± 8.0	12.0 ± 9.4	1.2 ± 0.3	12.6 ± 3.4	7.0 ± 1.7	1.7 ± 0.4	1.9 ± 0.6
		4.6	38.5 ± 11.0	21.1 ± 14.0	1.2 ± 0.3	11.3 ± 4.2	5.8 ± 2.0	1.7 ± 0.9	1.4 ± 0.6
		5.2	36.6 ± 9.5	28.5 ± 16.9	0.6 ± 0.2	8.7 ± 3.8	5.2 ± 2.1	1.4 ± 0.5	1.2 ± 0.6
	450	0	32.1 ± 5.0	15.9 ± 15.9	2.4 ± 1.2	13.5 ± 4.6	6.8 ± 1.7	2.8 ± 0.3	2.0 ± 0.5
		3.9	34.6 ± 5.0	11.8 ± 5.5	1.8 ± 0.5	18.8 ± 1.5	7.8 ± 1.6	2.0 ± 0.3	2.0 ± 0.5

	4.6	40.4 ± 4.8	5.9 ± 2.3	1.3 ± 0.4	16.9 ± 4.1	8.6 ± 1.5	1.8 ± 0.3	2.4 ± 0.8
	5.2	45.9 ± 5.5	8.5 ± 2.7	0.4 ± 0.2	15.7 ± 2.6	6.0 ± 1.3	1.1 ± 0.1	1.7 ± 0.4
500	0	35.6 ± 3.8	20.8 ± 3.1	1.5 ± 1.0	14.5 ± 0.3	5.9 ± 0.6	1.8 ± 1.1	1.7 ± 0.5
	3.9	32.3 ± 7.3	16.1 ± 12.6	1.8 ± 0.4	18.8 ± 5.2	8.0 ± 2.5	2.2 ± 0.5	2.0 ± 0.7
	4.6	34.8 ± 4.0	6.7 ± 3.2	2.0 ± 0.6	18.5 ± 1.6	8.5 ± 0.9	2.3 ± 0.4	2.1 ± 0.3
	5.2	32.6 ± 4.4	11.6 ± 6.8	1.0 ± 0.6	20.4 ± 3.8	7.3 ± 0.6	2.1 ± 0.6	1.8 ± 0.2
550	0	36.8 ± 6.2	8.6 ± 1.5	2.8 ± 0.1	12.7 ± 0.9	9.0 ± 1.9	2.2 ± 0.4	1.9 ± 0.5
	3.9	32.7 ± 2.3	6.2 ± 3.0	3.0 ± 0.4	17.4 ± 2.6	8.2 ± 1.3	2.0 ± 0.2	2.1 ± 0.4
	4.6	34.0 ± 4.5	3.6 ± 1.3	2.4 ± 0.6	18.5 ± 2.5	7.9 ± 0.9	1.8 ± 0.3	1.9 ± 0.3
	5.2	31.9 ± 3.3	5.8 ± 4.3	1.6 ± 0.6	19.8 ± 1.3	7.5 ± 0.5	1.8 ± 0.3	1.8 ± 0.4

At heating rate of 1000 °C/min, phenolics are still predominant pyrolysis products but with lower relative importance than for the pyrolysis performed at 100 °C/min heating rate. The phenolics peak area% decreased with the increase of pyrolysis temperature especially for the highest pyrolysis temperature, 500 °C for aspen and 550 °C for spruce. Regarding the pretreatment, it seems that the peak area% of phenolics issued by pyrolysis from PHWT at S=5.2 decreased in the case of aspen, while for spruce, the PHWT does not seem to have significant effect according to the ANOVA analysis (Table 5.3).

The phenolic compounds from aspen pyrolysis are mainly composed of syringyl (S) and guaiacyl derivatives (G) [23]. The development of ratio S/G according to the severity of the pretreatment and the pyrolysis temperatures of trembling aspen is shown in Figure 5.4.

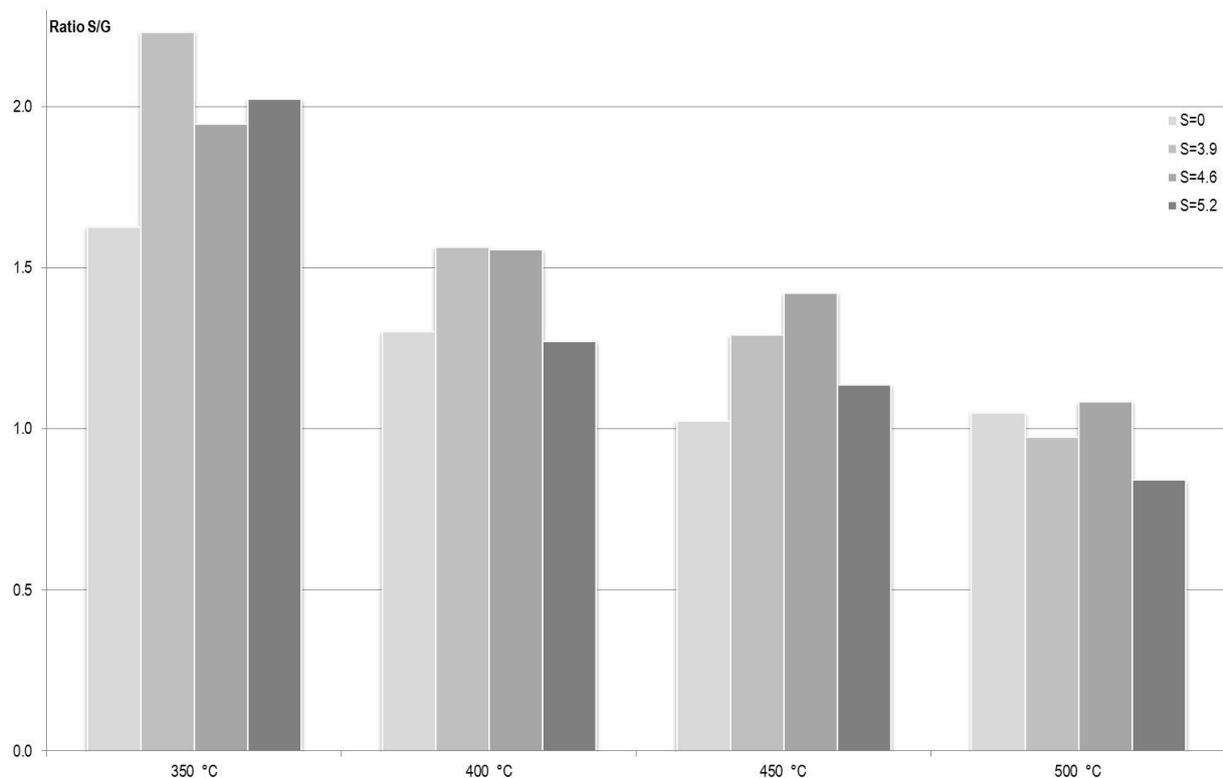


Figure 5.4 Ratio S/G for PHWT trembling aspen (S=0 – untreated; S= 3,9 pretreated at 175 °C; S= 4,6 at 195 °C and S= 5.2 at 215 °C) fast pyrolyses performed at heating rate of 1000 °C/min and temperatures 350 °C, 400 °C, 450 °C and 500 °C.,

Like it was previously observed [23], the peak area% of syringyl derivatives is higher than that of guaiacyl derivatives for low pyrolysis temperature, 350 °C and 400 °C. This difference is due to the nature of hardwood lignins which contain mainly syringol type lignins [136]. Higher the pyrolysis temperatures, lower is the ratio S/G. Either the increase of pyrolysis temperatures promote the repolymerisation of syringol type lignins [23]. The lignin transformed by PHWT seems to be more thermally resistant and therefore less syringyl derivatives are produced. Or the increase of pyrolysis temperature might favor the degradation of syringyl lignins to light volatiles products (Figure 5.4).

Besides, for these temperatures the pretreatment appears to favor the peak area%. The PHWT could weaken or break ether bonds to thus favor the subsequent thermal degradation of lignin [136]. The effect of PHWT on S/G ratio is particularly observable at low pyrolysis temperatures (Figure 5.4). The decrease of S/G ratio for the pyrolysis products from PHWT aspen at highest severity, S=5.2, could be explained by the partial solubilization of lignin during the PHWT (Table 5.1). The PHWT may have preferentially removed syringyl moieties.

#### 5.5.2.2. *Fatty acids*

For the two wood species, the main fatty acids identified in pyrolysis products are hexadecanoic and octadecanoic acid as shown in Figure 5.3 and in Table 5.4 for trembling aspen. They are probably derived from wood extractives [21].

At a heating rate of 100 °C/min, the peak area% of fatty acids were determined to be substantial for the aspen vapors obtained at 350 °C (Table 5.5). However, their contents decrease quickly with the increase of pyrolysis temperature. Extractives are thermally unstable and decompose completely at low temperatures [21,24]. On the other hand, the peak area% of fatty acids appears to not change much with pyrolysis temperature for spruce.

The peak area% of fatty acids obtained from the Py—GC/MS of spruce performed at heating rate of 1000 °C/min were higher than those obtained at 100 °C/min. To explain the large standard deviations, it should be recalled that the wood samples used for the Py—GC/MS analysis contained also bark, and that the content of extractives is usually more important in bark. Given the particle size used for the analytical pyrolysis, it is probable that examined samples had variable bark contents which could explain the variability of fatty acids production. The ANOVA analysis indicates that the pretreatment have no effect on the peak area% of fatty acids for aspen. Regarding spruce, the most significant effect on peak area% of fatty acids is that of pyrolysis temperature, particularly at 550 °C.

#### 5.5.2.3. *Acids*

As can be seen from the results presented in Table 5.5, there is a very low production of low molecular weight acids and acid derivatives by pyrolysis performed at heating rate of 100 °C/min. Indeed, low molecular weight acids, mainly acetic acid, are only detected in aspen vapors at low pyrolysis temperature. Acid derivatives, such as propyl acetate, are also observed.

At heating rate of 1000 °C/min, the aliphatic and aromatic acids are identified among pyrolysis products from aspen. Acetic acid is the most important aliphatic, while benzoic and 4-hydroxybenzoic acid are the most important aromatic acids identified.

Acetic acid is derived mainly from the deacetylation of hemicelluloses [3,24]. Wood hemicelluloses are heteropolysaccharides composed mostly of glucomannans and xylans. There are more xylans in hardwood and more glucomannans in softwood. The acetyl groups are present in both mannan of softwoods and xylan of hardwoods but with higher frequency in hardwood xylans. In a previous study, it was demonstrated that, during pyrolysis, xylans are more degraded than glucomannans [21]. As shown in Table 5.1, hemicelluloses are eliminated by PHWT. Therefore, pretreated wood should give a peak area% of acids lower than untreated wood. The aromatic acids may be derived from lignins, as is the case for 4-hydroxybenzoic acid [16]. One should note that the other aromatic acids are also produced by pyrolysis, such as for example vanillic or syringic, but these were classified in this work rather among guaiacyl and syringyl derivatives.

For aspen, the peak area% of acetic acid is more important than that of aromatic acids, so it is assumed that the evolution of peak area% of acids could be resumed to acetic acid. According to the ANOVA analysis, only the pretreatment influences the acid peak area%. The results suggest that the higher the severity of the pretreatment, lesser would be the peak area% of acetic acid due to lower hemicelluloses content. However, the lower peak area% of acid, compared to untreated aspen, is determined only for aspen pretreated at S=5.2. There are a number of possible explanations. One of them would be that some acetic acid produced by the pretreatment may have remained in the samples. Despite the 1 L water washing of each sample after PHWT, acetic acid could remain inside the structure of pretreated biomass. Acetic acid imprisoned in the biomass is then released during pyrolysis. Another hypothesis would be that the pretreatment may also favor the formation of acetic acid from pyrolytic pathways other than deacetylation of hemicelluloses.

In the case of softwood, low molecular weight acids identified after a pyrolysis performed at heating rate of 1000 °C/min consist mainly of acetic acid. There is less hemicellulose in softwood than in hardwood and also the acetylated mannan is just one of the softwood hemicelluloses, so the production of acetic acid should be inferior. The results for spruce, shown in Table 5.6 confirm this hypothesis. Despite their different hemicelluloses contents, as shown in Table 5.1, untreated spruce and pretreated spruce at S=3.9 and S=4.6 seem to produce approximately the same peak area% of acids by pyrolysis performed at high heating rate. As discussed for aspen, it seems that the pretreatment may favor the formation of acetic acid by alternative pyrolytic pathways. However, it is noteworthy that for the samples pretreated at the highest S=5.2, in which all hemicelluloses are supposed to be removed from both aspen and spruce, the peak area% of acids are generally lower than those obtained for untreated woods or from those treated at lower severities (Table 5.6).

The pretreatment seems to have two types of effects on two studied wood species. On one hand, PHWT at severities of S=3.9 and S=4.6 seem to have no effect on the peak area% of acids in pyrolysis products as it

remained almost the same as that for untreated wood, despite the fact that hemicelluloses are progressively removed from wood upon PHWT. The formation of acetic acid from cracking of lignin side-chains or from the fragmentation of cellulose [24] may be favored by PHWT. On the other hand, pyrolysis of woods pretreated at the highest S=5.2 yields lower peak area% of acid in agreement with the removal of hemicelluloses.

#### 5.5.2.4. *Anhydrosugars*

Anhydrosugars are derived from thermal degradation of holocellulose. The pyrolytic pathway is similar for cellulose and hemicelluloses but most of anhydrosugars are produced from cellulose. First, cellulose is degraded to an "active" form. This "active cellulose" is then depolymerised by random cleavage of glycosidic linkages to form mono and oligosaccharides [136]. During this final step, competitive reactions may occur. The fragmentation reaction would form small carbonyl bearing molecules, such as the hydroxyacetaldehyde.

At heating rate of 100 °C/min, the peak area% of anhydrosugars is lower for aspen than for spruce. Furthermore, it seems that the anhydrosugar peak area% increase with the increase of PHWT severity particularly so at pyrolysis temperatures of 500 °C for aspen and at 500 °C and 550 °C for spruce. In the case of softwood, the phenomenon is most significant for the severity factor 5.2 (Table 5.5).

The peak area% of anhydrosugar increased significantly when Py-GC/MS is performed at high heating rate of 1000 °C/min (Table 5.6). At this high heating rate, levoglucosan (1, 6-anhydro- $\beta$ -glucopyranose) is identified as the major anhydrosugar. Hence, the peak area% of anhydrosugar could be assimilated to the peak area% of levoglucosan. The standard deviations are large because the peak corresponding to levoglucosan is wide. Indeed, levoglucosan is released by GC/MS at the same time as some depolymerization products with similar structures. Peaks of some pyrolytic products may thus overlap the one of levoglucosan on the total ion chromatogram as presented in Figure 5.3.

For both hardwood and softwood, the peak area% of levoglucosan is more sensitive to the severity of the pretreatment than to the pyrolysis temperature. In the case of aspen, the influence of PHWT high severity of S=5.2 is particularly noticeable from 400 °C and the effect of PHWT severity of S=4.6 from 500 °C. Aspen pretreated at S=5.2 was determined to have the highest cellulose contents of all studied samples, as shown in Table 5.1, which could explain the high peak area% of levoglucosan in pyrolysis products originating from that sample. For softwood, levoglucosan can be derived from both cellulose and mannan. Indeed, softwood hemicelluloses have a significant content of hexosans – (galacto) glucomannans. The effect of PHWT on levoglucosan peak area% is different for spruce and aspen. It appears that PHWT increase the peak area% of levoglucosan in pyrolysis products regardless of the severity of the pretreatment. Even at S=5.2 when almost all hemicelluloses were removed from the biomass and thus levoglucosan was therefore no longer produced from glucomannans, the peak area% of levoglucosan was comparable to those obtained for the others severities. This may indicate that levoglucosan is predominantly produced from cellulose. For both species, the pretreatment seems to enhance the

formation of levoglucosan. PHWT alters cellulose structure and favors the formation of "active cellulose". However, the results of this study indicate that PHWT do not have exactly the same effect on two studied species.

The results of our study seems to indicate that the peak area% of anhydrosugars had increased starting from pyrolysis temperature 450 °C confirming that levoglucosan formation is favored at elevated temperatures [21,22]. This phenomenon seems to be related to the acceleration of the glycosidic bond cleavage at high temperatures. For softwood, the production seems to slightly decrease at 550 °C. Too high pyrolysis temperature seems to promote secondary reactions of anhydrosugars and thus enhance competing pyrolysis reactions [11].

#### 5.5.2.5. Furans

Furans are derived from thermal degradation of holocellulose [21].

For a pyrolysis performed at heating rate of 100 °C/min, two majors furanic compounds are identified in aspen pyrolysis products, 3-methyl-2, 4(3H, 5H) furandione (3-MFD) and 5-hydroxymethyl-2-furancarboxaldehyde (5-HMF). The peak area % of furans can be therefore assimilated to the production of these two pyrolysis products for the pyrolysis performed at low heating rate. The results are shown in Figure 5.5.

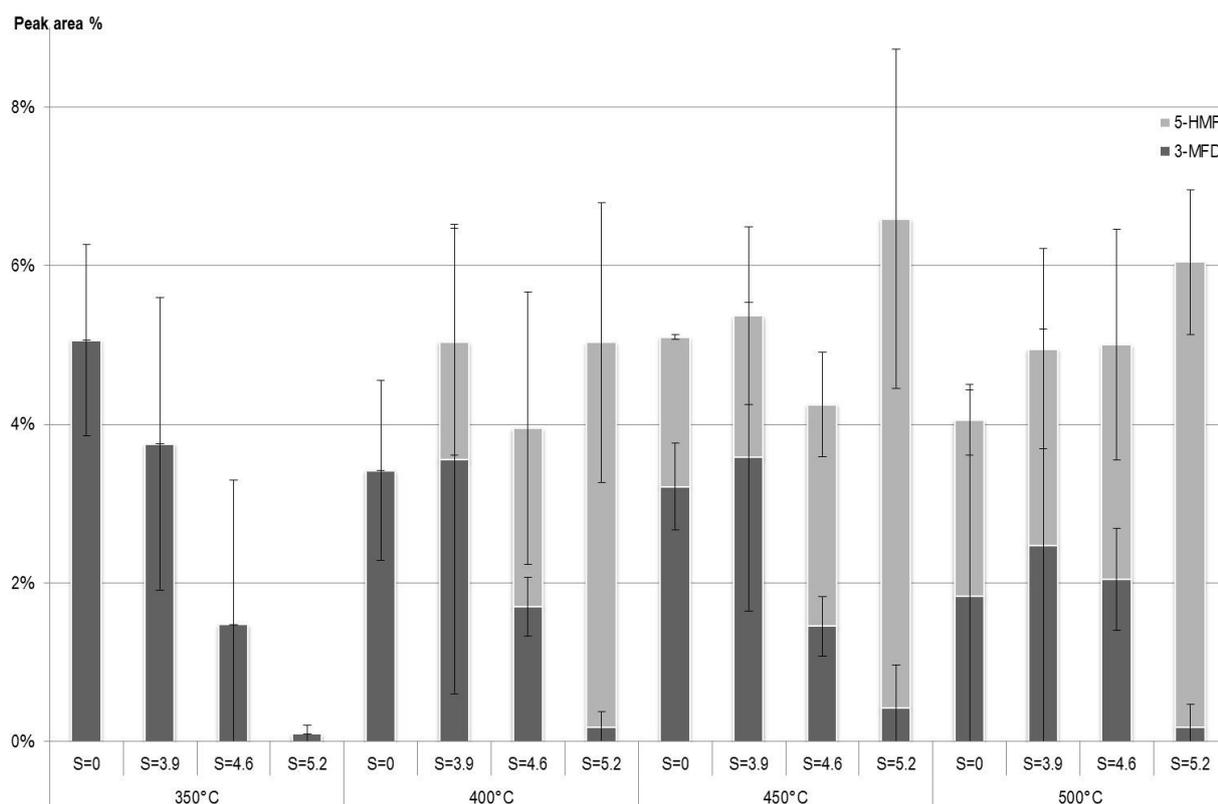


Figure 5.5 Peak area% of 3-methyl-2, 4(3H, 5H) furandione (3-MFD) and 5-hydroxymethyl-2-furancarboxaldehyde (5-HMF) for PHWT trembling aspen (S=0 – untreated; S= 3,9 pretreated at 175 °C; S= 4,6 at 195 °C and S= 5.2 at 215 °C) fast pyrolyses performed at heating rate of 100 °C/min and temperatures 350 °C, 400 °C, 450 °C and 500 °C.

The pretreatment does not seem to have the same effect on the production of the two furans. Indeed, the peak area% of 3-MFD decreased with the increase of PHWT severity whereas that of 5-HMF increased. This phenomenon is particularly pronounced for high severity factor S=5.2. Besides, the formation of 5-HMF is shifted to

lower pyrolysis temperatures for the pretreated wood. The pyrolysis temperature of 350 °C seems to be too low for the formation of 5-HMF so the peak area% of furans decreased at this pyrolysis temperature with the increase of pretreatment severity. Beyond 400 °C, the decrease of peak area% of 3-MFD is offset by the increase of peak area% of 5-HMF. Therefore, the peak area% of furans remained relatively unchanged between the different severities as shown in Table 5.5. Regarding spruce, the main furanic compound is 5-HMF with the exception of the pyrolysis performed at 400 °C where 3-MFD is also significant. The peak area% of furanic compounds could be assimilated to the peak area% 5-HMF. As it was observed for aspen, the peak area% of 5-HMF is affected by PHWT but the higher effect of PHWT was only observable at 400 °C and 450 °C for the severity of S=5.2. 5-HMF is a product of the thermal degradation of cellulose [21,24]. At low heating rate, 100 °C/min, instead of favor the formation of levoglucosan, it is suggested that the pretreatment promote the production of 5-HMF by altering the structure of cellulose.

The composition of furanic compounds in pyrolysis vapors produced at 1000 °C/min is much more complex than in pyrolysis vapors produced at 100 °C/min. The high heating rate allows the formation of light furans such as furfural, furanmethanol and furanone. Therefore, the peak area % of furans cannot be assimilated to the peak area% of 3-MFD or of 5-HMF. Although the increase of pretreatment severity induces the removal of hemicelluloses, the effect of PHWT severity on furans peak area % is barely noticeable for both aspen and spruce.

#### 5.5.2.6. *Ratio carbohydrates/lignins derivatives*

In addition to acids, anhydrosugars and furans, the others carbohydrates derived compounds identified were identified: pyrans, ketones, aldehydes and alcohols. As presented in Table 5.5, for the pyrolysis performed at a heating rate of 100 °C/min, pyrans are only identified in the pyrolysis products from aspen and the last column, named other, regroups ketones, aldehydes and alcohols. At 1000 °C/min, Table 5.6, the peak area% of pyrans are so low, under 1.5%, that they are regrouped with the aldehydes and alcohol in the “other” section.

To observe the effect of pretreatment and pyrolysis temperature on a more general level, a ratio between the total peak area% of carbohydrates and the total peak area% of lignin derivatives (ratio C/LD) was calculated. The results for the Py-GC/MS performed at a heating rate of 100 °C/min and 1000 °C/min are presented on Figure 5.6 and Figure 5.7, respectively.

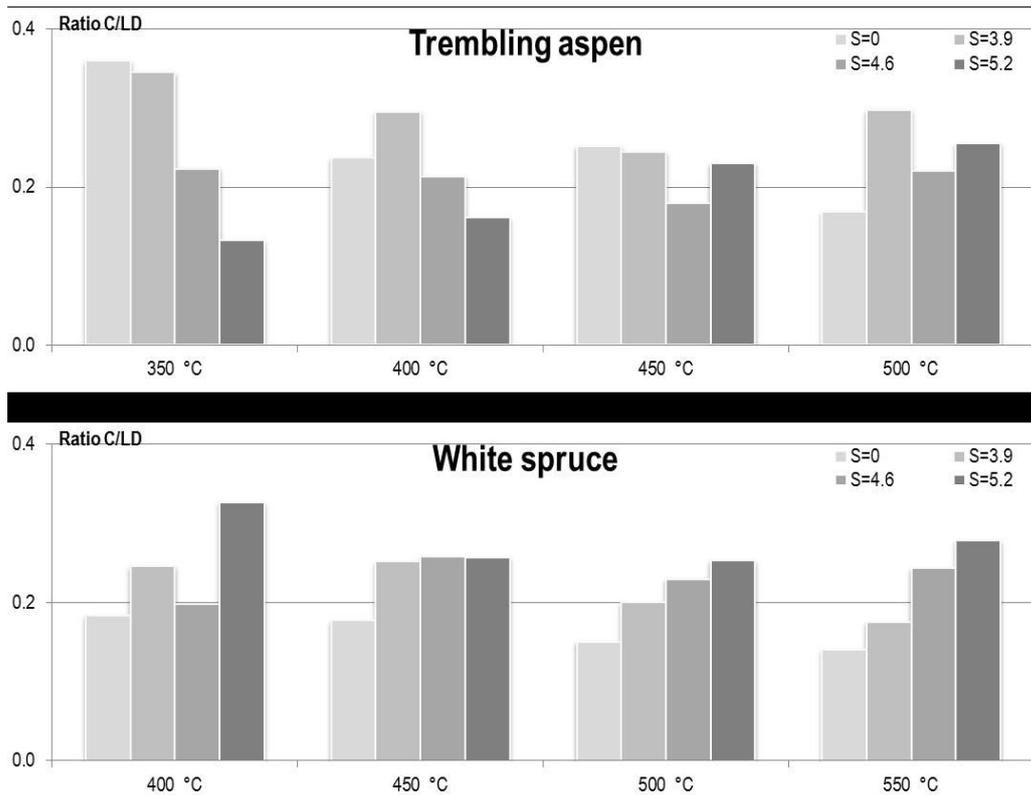


Figure 5.6 Ratio carbohydrates/lignin (C/LD) for PHWT trembling aspen (S=0 – untreated; S= 3,9 pretreated at 175 °C; S= 4,6 at 195 °C and S= 5.2 at 215 °C) fast pyrolyses performed at heating rate of 100 °C/min and temperatures 350 °C, 400 °C, 450 °C and 500 °C and for PHWT white spruce performed at the same rate and temperatures 400 °C, 450 °C, 500 °C and 550 °C.

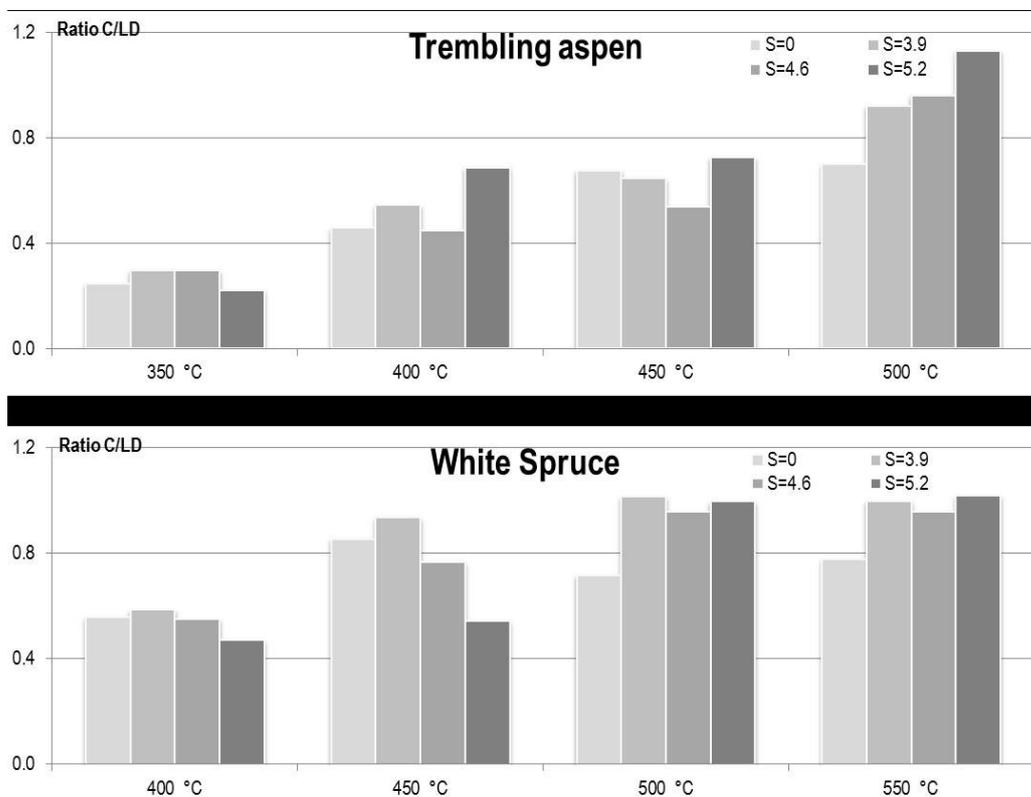


Figure 5.7 Ratio carbohydrates/lignin (C/LD) for PHWT trembling aspen (S=0 – untreated; S= 3,9 pretreated at 175 °C; S= 4,6 at 195 °C and S= 5.2 at 215 °C) fast pyrolyses performed at rate of 1000 °C/min and temperatures 350 °C, 400 °C, 450 °C and 500 °C and for PHWT white spruce performed at the same rate and temperatures 400 °C, 450 °C, 500 °C and 550 °C.

The results obtained for pyrolysis products from pyrolysis performed at 100 °C/min, confirm the predominance of phenolics in the pyrolysis products. The influence of PHWT is more clearly observable and it is particularly from the case of 500 °C for aspen and from 450 °C for spruce (Figure 5.6). At 1000 °C/min, the ratio C/LG was way more important than the ratio at 100 °C/min (Figure 5.7). High heating rate seems to allow a more pronounced thermal degradation of cellulose, thus favors the production of levoglucosan. Moreover, like for heating rate of 100 °C/min, the ratio C/LD shows that the pretreatment has more effect from 500 °C for both hardwood and softwood. Thus, the influence of PHWT on ratio C/LD seems to be intensified by high pyrolysis temperatures.

## 5.6. Conclusions

In this study, an analytical pyrolysis was performed on woody biomass, trembling aspen and white spruce, previously pretreated by a PHWT process. The pretreatment caused a chemical modification of biomass. Py-GC/MS was applied at two heating rates, 100 °C/min and 1000 °C/min and temperatures varying between 350°C and 550 °C, to simulate a fast pyrolysis process. Py—GC/MS was applied as an analytical technique since it allowed the investigation of the influence of the alterations caused by PHWT on the composition of pyrolysis products.

It has been shown that a high heating rate promoted the yield of pyrolysis products. Thus, to obtain a high bio-oil yield, our results suggest the fast pyrolysis process should be performed at high heating rate also. The constituents of pyrolysis products were classified in eleven chemical categories: phenolics including syringyl, guaiacyl, and other aromatic moieties, anhydrosugars, low molecular weight acids, fatty acids, furans, pyrans, ketones, aldehydes and alcohols. The major compounds identified in pyrolysis products obtained from pretreated samples of both aspen and spruce at low heating rate were phenolics followed by furans. Low molecular weight acids were barely present. At high heating rate, phenolics were also the major components for both wood species but their peak area% were much lower whereas the peak area% of anhydrosugars issued from pyrolysis increased significantly. The analysis revealed the presence of low molecular weight acids, mainly acetic acid, in pyrolysis products were more produced at high heating rate. Moreover it was shown that the acids remain still important in the composition of pyrolysis products even in the pyrolysis organic condensable products produced from the wood which had been pretreated. It could be explained by either their remaining in the pretreated samples or by alternative pathways of their generation through pyrolysis.

The Py—GC/MS analytical technique was demonstrated to not only help anticipate the chemical composition and the yield of the bio-oil to be produced from the pretreated wood but also to contribute to the creation of a substantial database of wood pyrolysis compounds and thus indicate to the potential of their new applications.

## **6. Impact of a Pressurized Hot Water Treatment on the quality of bio-oil produced from aspen**

### **6.1. Résumé**

La biohuile produite par procédé de pyrolyse rapide est une sérieuse alternative aux ressources pétrolières. Cependant, une amélioration de la qualité de la biohuile est requise afin d'élargir le champ de ses applications possibles.

Pour améliorer la qualité de l'huile, un traitement à eau chaude sous pression a été appliqué sur des copeaux de peuplier faux tremble avant d'effectuer la pyrolyse rapide. La pyrolyse a ensuite été réalisée dans un réacteur Auger à la température de 450 °C. Les effets du prétraitement, sur les rendements en produits de pyrolyse, ainsi que sur les propriétés physicochimiques et la composition chimique de la biohuile ont été étudiés.

Bien que le prétraitement ne semble pas influencer le rendement en biohuile, celui-ci est égal à 56% pour les bois non traités et prétraités, il permet une amélioration de sa qualité. Le principal effet du prétraitement est la diminution de la teneur en eau de l'huile provenant du bois prétraité par rapport au bois non traité. Cela permet à la biohuile de répondre aux exigences de la norme ASTM D7544. De plus, le prétraitement a semblé favoriser la production de lévoglucosane et diminuer la teneur en dérivés de syringol de la biohuile. La composition élémentaire de l'huile a révélé une augmentation du ratio C/O lorsque la biomasse était prétraitée. Ceci est en accord avec le fait que le pouvoir calorifique de la biohuile produite à partir de biomasse prétraitée a été trouvé plus élevé que celui de la biohuile produite à partir d'un bois non traité.

### **6.2. Abstract**

The bio-oil produced by fast pyrolysis is a genuine alternative to fossil resources. However, an improvement of its quality is required in order to improve its application.

To upgrade the quality of bio-oil, Pressurized Hot Water Treatment (PHWT) has been applied on trembling aspen whole wood chips prior to fast pyrolysis process. The pyrolysis was then performed in an auger reactor at the temperature of 450 °C. The effects of PHWT on yields, physicochemical properties, and composition of bio-oils were investigated.

Although PHWT does not seem to influence the bio-oil yield, which remains around 56 % for both untreated and pre-treated wood, it does improve its quality. The main effect of pre-treatment is the lower water content of the oil obtained from pre-treated wood, which is thus meeting the requirements of ASTM D7544 Standard. Moreover PHWT appeared to favor the levoglucosan production and to decrease the syringol derivatives content of the bio-oil. The elementary composition revealed an increase of the C/O ratio when the biomass was pre-treated. This is

in agreement with the heating value of bio-oil from pre-treated biomass which was found to be higher than that of bio-oil from untreated biomass.

### 6.3. Introduction

The search of an alternative to fossil resources as energy and chemicals sources has been a critical issue for many decades. The depletion of petroleum reserves, the growing demand of energy and the negative environmental impact of fossil fuels have urged industries and laboratories to prepare a way-out from the petroleum dependency.

The thermochemical conversion of biomass by fast pyrolysis is one of the most promising alternative technologies [140,3,92,1,141]. Biomass is a renewable, abundant and widespread resource. The most common types of biomass used in the valorization process are energy crops, agricultural, forestry and wood transformation residues. Fast pyrolysis can be defined as a thermal degradation occurring in the absence of oxygen. The products of biomass pyrolysis are a liquid phase called bio-oil, a solid char and non-condensable gases. Their yields depend on process conditions, reactor design and feedstock types. Fast pyrolysis is operated in such a way to produce mainly the oil. Its main characteristics are [54]:

- a moderate and controlled temperature between 400 °C and 600 °C;
- a high heating rate and heat transfer;
- a short residence time of pyrolysis vapors;
- a rapid quenching of gas and aerosols to condense the bio-oil.

Bio-oil is described as a complex mixture of thermally degraded products from holocellulose, lignins and extractives. An overall composition of bio-oil could be cited as consisting of 30% water, 30% phenolics, 20% phenolics and ketones, 10% alcohol and 10% of others compounds [50]. The highly oxygenated compounds are generated mainly by the thermal decomposition of holocellulose. These compounds are mainly responsible of the bio-oil acidity, its low heating value, chemical instability, and immiscibility with conventional fuels. These drawbacks impede their direct application as fuel.

Upgrading the bio-oil quality can be achieved in several ways. Catalytic deoxygenation can be performed *in situ* on pyrolysis vapors with an integrated catalytic system or directly on bio-oils by hydrotreating [38]. This would reduce oxygen content and hence increase the heating value [94]. Unfortunately, these techniques require further development and have to fix the coking problem.

Biomass pre-treatment is essential for improving lignocellulosic biomass conversion into fuel. Since the 2000s, the interest of applying these techniques to pyrolysis has grown [107]. Hemicelluloses and ash constituents are known to be partially responsible for the acidity of bio-oil, its low calorific value and instability [38,93,106,108]. A

pre-treatment which selectively removes these constituents from the biomass could therefore improve the bio-oil properties. Indeed, pre-treatments with water, dilute acids or dilute alkalis were applied on wood [99]. Indeed, the chemical composition of the bio-oil is affected by the removal of alkali metals. A study reports that pyrolysis oil produced from biomass washed with deionised water and dilute nitric acid [142] had better physicochemical properties than oil from untreated biomass, especially the viscosity. Moreover, bio-oil from acid pre-treated biomass had high content of anhydrosugars, particularly of levoglucosan, but had also a higher content of water, and a lower pH [93,99]. However, another study affirms that biomass pre-treated with dilute acid, 1% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, gave pyrolysis oil with higher yield and better physicochemical properties including a lesser water content and a higher pH than bio-oil from untreated biomass [143].

Hydrothermal pre-treatment, such as Pressurized Hot Water Treatment (PHWT), removes selectively hemicelluloses and ash from wood biomass. The reaction mechanism is similar to a dilute acid hydrolysis [105]. The cleavage of glycosidic bonds causes the depolymerization of hemicelluloses. A partial solubilisation of lignins has also been reported. No cross-linking reactions were reported to occur during the pre-treatment and thus there should not be a thermal resistance issue for the pre-treated biomass [108]. The effect of wet torrefaction on bio-oil yield and its chemical and physical properties was studied using eucalyptus and beech wood [108,109]. The pre-treated biomass gave higher bio-oil yields than untreated biomass. Moreover, bio-oil from pre-treated wood had higher heating value and lower water content. As for the dilute acid pre-treatment, the production of anhydrosugars was also significantly enhanced.

The aim of this project was to evaluate the influence of PHWT on the bio-oil quality produced from forest biomass. The pyrolysis system used for this study was an auger reactor. The optimal fast pyrolysis temperature, 450 °C, was determined in our previous study by Py-GC/MS analysis [144]. The other operational parameters, such as auger speed, and particle size were fixed according to preliminary experiments. The pre-treatment applied to aspen biomass was PHWT at mild severity in order to remove the maximum of alkali and hemicelluloses while minimizing lignins solubilization [135]. To our best knowledge, it was the first time that these two promising technologies, PHWT and fast pyrolysis in auger reactor, were combined. Yield and quality of bio-oil produced from untreated and pre-treated aspen, and production of anhydrosugars were studied.

## **6.4. Experimental**

### **6.4.1. PHWT biomass production**

The hardwood biomass studied was trembling aspen (*Populus tremuloides*). The wood chips, produced from whole logs without debarking, were obtained from Groupe BSL sawmill located in Amqui, Quebec, Canada. They were received oven dried to 8% moisture content and subjected to a PHWT in a 2 L stirred pressure reactor (Parr 4522) at 195 °C. Each PHWT was conducted on 150 g (dry basis). To produce enough feedstock for the subsequent fast pyrolysis, eleven batches were treated under these conditions. The solid residues were

collected, washed with hot water (1 L), and air dried. A severity factor,  $S$ , was calculated taking into account the time and the pre-treatment temperature. Thus, for PHWT performed at 195 °C, the severity factor,  $S$ , was 4.6, as determined in our previous study [135]. A chemical analysis and a proximate analysis were performed on both untreated and pre-treated aspen.

#### 6.4.2. Grinding of untreated and pre-treated biomass

Tests were performed on 100 g of untreated and pre-treated wood chips. Biomass samples were dried overnight prior to experiments. The average moisture content measured by IR method was 2 % for both pre-treated and untreated aspen. The grinding was carried out in two steps by a cutting mill (SM 300, Retsch). First a pre grinding step was performed using a bottom sieve with an aperture size of 4 mm. Then the biomass was ground with a 2 mm grid. The cutting bars were attached to a rotor the speed of which had been set at 1500 rpm.

The particle size distribution of untreated and pre-treated wood was determined by a sieve shaker. The sieve sizes were:

- 3.35 mm, 2 mm, 1 mm, 0.85 mm, 0.425 mm, 0.25 mm for the pre grinding step;
- 1 mm, 0.85 mm, 0.425 mm, 0.25 mm, 0.125 mm, 0.075 mm for the grinding step.

The measures of particle size distribution were duplicated for untreated and pre-treated aspen.

#### 6.4.3. Pyrolysis system

Prior to fast pyrolysis process, pre-treated and untreated aspen chips were oven dried overnight. Thereafter, they were ground in a mill (SM 300, Retsch) following the procedure of section 2.2 in order to obtain a particle size less than 2 mm. The moisture content of the milled aspen was measured by IR determination (MB 23, Ohaus).

The fast pyrolysis was performed on pre-treated and untreated aspen with a lab-scale auger reactor. Heat was supplied by two external electric furnaces which cover the reactor. Once the pyrolysis temperature was reached, the auger system was purged by nitrogen, with flow of 6 L/min, during 20 min. After that, about 700 g of milled whole wood aspen were fed into the reactor by a screw feeder. The auger speed was fixed at 17 rpm according to preliminary experiments on driving the biomass through the reactor. The bio-char was collected by gravity in a specific vessel placed at the end of the reactor. The solid residence time was 3 min 30 s. A nitrogen flow of 3.5 L/min was kept to maintain an inert atmosphere inside the reactor and to expel the pyrolysis vapors. The vapors were cooled by a two condenser system. The first one was cooled with tap water while the second condenser was cooled at -10 °C. The bio-oil was mainly recovered after the first condenser. The temperatures were measured along the pyrolysis system by six thermocouples. The pyrolysis temperature of 450 °C was determined by the combination of the data from thermogravimetric [135] and from the Py-GC/MS [144] performed on pre-treated aspen in our previous studies. The fast pyrolysis of untreated aspen was duplicated.

For the mass balance calculations, the bio-oil and bio-char collected were weighted and the non-condensable gases were determined by difference.

#### 6.4.4. Bio-oil analysis

The analysis was performed on the bio-oil collected from the first condenser. The chemical and physical properties of the bio-oil were measured according to the standard ASTM D7544 – 09 [71]. The heating value of the bio-oil was determined with a bomb calorimeter (6400 calorimeter, Parr). The water content was determined by Karl Fischer titration (890 Titrand + 803 Ti-Stand, Metrohm). The KF reagent used was Hydranal – Composite 5K (Fluka). The pyrolysis solid content was an adaptation from ASTM D7544: 1 g of bio-oil was diluted in 100 mL of methanol, and then filtered through a 1  $\mu$ m glass fiber filter (Merck Millipore). The dynamic viscosity was measured at 20 °C and 80 °C with a rotational viscometer (DV-II + Pro viscometer, Brookfield). The density of the bio-oil was determined with a 25 mL Gay-Lussac bottle (Pyrex). The ash content was determined in nickel-chromium crucible at 775 °C. The pH of the bio-oil was measured directly, without dilution with water. The Flash Point of the bio-oil was determined by a Multiflash Pensky – Martens flash point module (Stanhope – Seta). The total acid number (TAN) was determined following a new method developed recently [118]. A solution of 0.5 g of bio-oil in 50 mL acetone was titrated with 0.1 N KOH aqueous solution. The determination of carbon, hydrogen and nitrogen was performed using an elemental analyzer (model 2400, Perkin Elmer). The content of oxygen was determined by difference.

The chemical composition of the bio-oil was analyzed by a gas chromatography/mass spectrometer system (Varian CP-3800, Varian Saturn 2200). The GC/MS samples were prepared with 0.1 g of bio-oils from untreated and pre-treated aspen diluted in 5 mL of methanol. The solution was transferred into an auto sampler vial through a 0.45  $\mu$ m filter. For the GC separation, a capillary column VF-5 ms (30 m x 0.25 mm x 0.25  $\mu$ m inner diameter) was used. Helium was the carrier gas with a flow rate of 1 mL/min. The column oven programme was as follows: 4 min at 45 °C followed by an increase to 280 °C (5 °C/min) and held during 10 min. The mass spectrometer was operated in Electron Ionization mode at 70 eV. After a solvent delay of 5 min, the mass spectra were obtained from m/z 40 to 400 with a scan rate of 1 scan/s. Identification of the chromatographic peaks was based on the NIST library and on the data available in the literature [15,18,86]. The analysis of each bio-oil was repeated three times.

## 6.5. Results and Discussion

Table 6.1 shows the chemical composition of untreated and pretreated wood. The severity of 4.6 was chosen because the pre-treatment has removed hemicelluloses and ashes from the biomass while most of lignins was preserved and cellulose content increased [135]. These chemical modifications might affect the chemical and physical properties of the bio-oil produced from pre-treated biomass, as well as its chemical composition. It also appears that the volatile matter content remains relatively unchanged following the PHWT.

Table 6.1 Chemical and proximate analysis of untreated, S=0, and pre-treated, S=4.6, aspen (wt%  $\pm$  standard deviation %)

	Severity	
	0	4.6
Cellulose	52.2 $\pm$ 0.0	72.0 $\pm$ 0.6
Hemicelluloses	23.4 $\pm$ 0.4	8.0 $\pm$ 0.9
Lignins	24.4 $\pm$ 0.4	20.0 $\pm$ 0.3
Volatile Matter	83.1 $\pm$ 0.2	86.2 $\pm$ 0.5
Fixed Carbon	14.9 $\pm$ 0.3	13.4 $\pm$ 0.5
Ash	1.31 $\pm$ 0.01	0.44 $\pm$ 0.06

### 6.5.1. Effect of PHWT on wood grinding

The size reduction of biomass feedstock is an important procedure for the good performance of the fast pyrolysis process. Indeed, the particle size influences the pyrolysis of the biomass by regulating the heat transfer rate: smaller the particles better is the heat transfer. A large particle size could cause an incomplete pyrolysis of biomass and thus favor the production of biochar. A too small particle size could on the other hand favor the production of NC gas by liberating too quickly pyrolysis vapors.

The two steps grinding procedure (pre grinding + grinding) was applied according to pyrolysis process usually performed by SEREX (not published). As the PHWT has altered the composition and structure of biomass, it was assumed that pre-treated wood is easier to grind than the untreated one [130,145,146]. In order to determine the effect of PHWT on wood size reduction, the particle size distribution of untreated and pre-treated wood was studied. The results of the pre grinding step are showed in Figure 6.1.

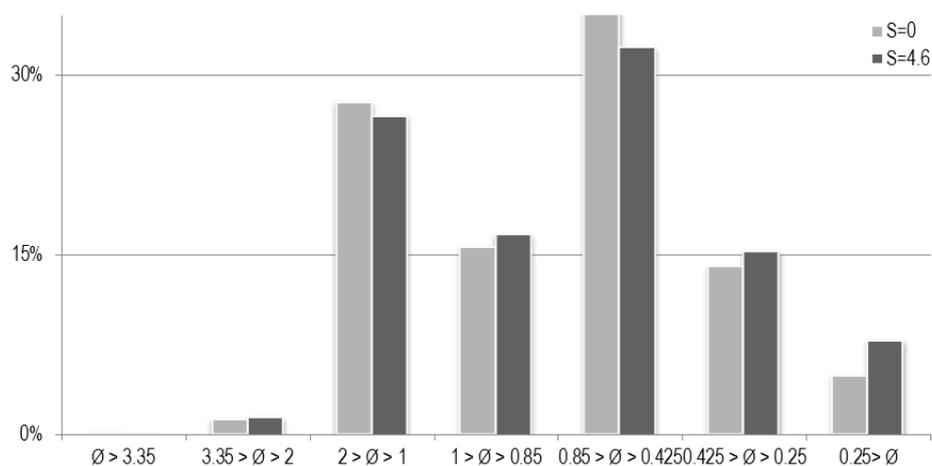


Figure 6.1 Particle size distribution of untreated (S=0) and pre-treated (S=4.6) aspen pre ground by a cutting mill using a bottom sieve of 4 mm.

The main effect of PHWT is that the content of particles with size under 0.25 mm is higher for pre-treated than for untreated aspen. The impact of the pre-treatment is more noticeable during the grinding step. As shown in Figure

6.2, the grinding of pre-treated aspen produced a higher amount of small particles, inferior to 0.425 mm, than untreated aspen. The brittleness of pre-treated wood is particularly observable during the grinding step.

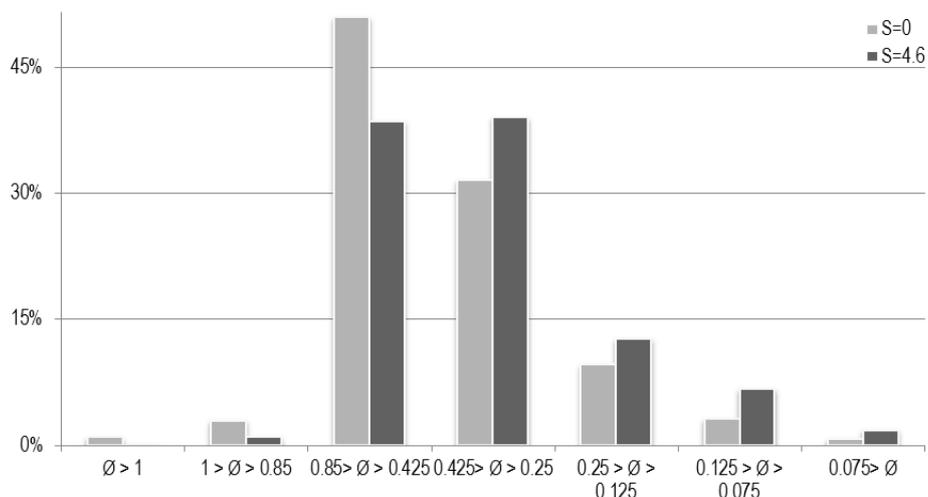


Figure 6.2 Particle size distribution of untreated (S=0) and pre-treated (S=4.6) aspen ground by a cutting mill using a bottom sieve of 2 mm.

PHWT appears to influence the grindability of biomass. By modifying the structure of wood, the pre-treatment seems to increase the brittleness of the material. The removal of hemicelluloses and the partly solubilisation of lignins could weaken the spatial arrangement between the main components of wood. It could be supposed that the production of NC gas might be favored in the case of pre-treated aspen because of a smaller average particle size.

### 6.5.2. Effect of PHWT on bio-oil yields

The product yields in relation to pre-treatment severity and fast pyrolysis parameters are presented in Table 6.2.

Table 6.2 Products yields from fast pyrolysis of untreated and pre-treated aspen performed at different operating conditions (wt %, db)

	Severity	
	0	4.6
Temperature (°C)	450	
Auger speed (rpm)	17	
N <sub>2</sub> flow (L/min)	3.5	
Bio-oil	56.1	56.2
Bio-char	19.8	20.7
NC gas	24.2	23.1

\*determined by difference

The bio-oil yield seems to remain unchanged, around 56% for both untreated and pre-treated aspen. This could be explained by the data from Table 6.1, which demonstrates that there is no significant difference between the volatile matter of untreated and pre-treated wood. These results are different from those obtained by the Py-

GC/MS analysis performed at 450 °C and at heat rate of 1000 °C/min [144]. This could be explained by the fact that the heat transfer in auger reactor is not as efficient as in analytical pyrolysis we performed to simulate pyrolysis process. It is noteworthy that the wood samples used for this study contained bark, and that it was previously demonstrated that the presence of bark in a wood feedstock decreased the yield of the bio-oil produced [50]. However, the yields determined in this study are similar to those reported for fast pyrolysis performed on other species hardwood in auger reactor [48,50].

Despite the fact that untreated wood had higher average particle size than the pre-treated one, it appears that untreated aspen produces more NC gas than pre-treated aspen. Thus, PHWT might reduce secondary pyrolysis reactions.

### 6.5.3. Effect of PHWT on chemical and physical properties of the bio-oil

The aim of the biomass pre-treatment used in this study was to improve the bio-oil quality. The chemical and physical properties of the bio-oil produced from PHWT aspen should have met the specifications of ASTM standard D7544. The results from untreated and pre-treated aspen are presented in Table 6.3 and compared to the requirements of the standard.

Table 6.3 Chemical and physical properties of bio-oil produced from untreated and pre-treated aspen

	Severity		Specifications (ref)
	0	4.6	
Temperature (°C)	450		
Auger speed (rpm)	17		
N <sub>2</sub> flow (L/min)	3.5	3.5	
Gross Heat of Combustion (MJ/kg)	13.10 ± 0.14	15.33 ± 0.09	> 15 MJ/kg
Water content (wt%)	41.0 ± 1.0	32.0 ± 0.9	< 30 %
Pyrolysis solids content (wt%)	-	-	< 2.5 %
Dynamic viscosity at 20 °C (cP)	5.7 ± 0.4	10.8 ± 0.6	
Dynamic viscosity at 80 °C (cP)	7.8 ± 0.6	15.6	
Density at 20 °C (kg/dm <sup>3</sup> )	1.11	1.14	1.1 < d < 1.3 kg/dm <sup>3</sup>
Ash content (wt%)	0.012 ± 0.004	-	< 0.25 %
pH	2.3 ± 0.1	2.2	
Acid number (mg KOH/g of sample)	130.7 ± 3.7	125.5	
Flash Point (°C)	35.5	46.5	> 45 °C

Water content is an important bio-oil property. Several others physical characteristics, such as the gross heat of combustion value, the viscosity, the density and the flash point, are dependent of water content. The fast pyrolysis of both untreated and pre-treated aspen seems to produce bio-oils with relatively high water content. However, the bio-oil produced from pre-treated biomass was determined to still contain less water (Table 6.3). Similar result has been obtained in previous studies [108,109]. It is suggested that the removal of hemicelluloses

from biomass reduces the yield of water from carbohydrate dehydration reactions occurring in fast pyrolysis. Thus, only the bio-oil from PHWT aspen meets the water content specification of ASTM standard. Regarding the bio-oil produced from PHWT aspen; since it has the lowest water content it also presents higher gross heat of combustion, higher dynamic viscosity and higher flash point than the bio-oil produced from untreated biomass. Thus, the values determined for gross heating value and flash point of this bio-oil also meet the specifications requested by ASTM standard.

In order to examine the effect of aging on oil quality, all bio-oils produced in this study were placed in an oven at 80 °C during 24 h, after which their dynamic viscosities have been measured. This procedure simulates one year storage at atmospheric conditions [69]. The aged bio-oils had somewhat higher viscosity than the fresh ones but due to the high water content, the viscosities obtained at 80 °C remained low.

Although their water content was different, it is observed that the densities of all bio-oils were comparable and in the range of ASTM standard values.

The PHWT has removed hemicelluloses from aspen. Hence due to the absence of their thermal degradation products, particularly acetic acid, it has been hypothesized that the bio-oil from pre-treated wood might be less corrosive (higher pH) and less acid (TAN) than that from untreated biomass. However, the results show that the pH values for both untreated and pre-treated aspen are around 2.2. This phenomenon was previously observed [108]. Likewise, the TAN does not seem to be affected by the PHWT. The chemical composition of the bio-oil from PHWT wood could therefore explain the pH values and the acid number.

The PHWT seems to have similar effects as dry torrefaction treatment. Indeed, bio-oil from torrefied biomass displayed lower water content and lower acid content than that from raw wood [134]. However, unlike the hydrotreatment, a dry torrefaction had a negative impact on pyrolysis oil yield. The torrefied wood was more thermally resistant due to cross-linking and carbonization reactions occurring during torrefaction. Therefore, the bio-oil yield from torrefied wood was lower than from untreated wood.

Ash and pyrolysis solids contents are too low to be determined by a balance with an accuracy of 0.0001 g, except for the measurement of ash content in untreated aspen.

The results of the chemical and physical properties of the bio-oil produced from pre-treated aspen have proved that PHWT had improved the bio-oil quality. Indeed, the properties of bio-oil obtained from pre-treated biomass meet the requirements of ASTM standards.

#### 6.5.4. Effect of PHWT on elementary composition of the bio-oil

The elementary analysis of the bio-oils reveals the impact of the pre-treatment as well. As shown in Table 6.4, for the same pyrolysis conditions, the bio-oil from the pre-treated aspen has lower oxygen content than the oil from untreated aspen. This could be partly explained by the lower water content of that bio-oil (Table 6.3). Moreover,

the PHWT might decrease the oxygenated products content of the bio-oil due to the removal of hemicelluloses from the feedstock. Consequently, the oxygen content has decreased also, the carbohydrates having lower C/O ratio than lignins. This reduction is already observed in earlier work [109].

Table 6.4 Elementary analysis of bio-oil produced from untreated and pre-treated aspen (wt%  $\pm$  standard deviation %)

	Severity	
	0	4.6
Temperature ( $^{\circ}$ C)	450	
Auger speed (rpm)	17	
N <sub>2</sub> flow (L/min)	3.5	
% C	29.85 $\pm$ 1.70	36.40 $\pm$ 1.29
% H	6.01 $\pm$ 1.48	4.91 $\pm$ 0.81
% N	0.03 $\pm$ 0.02	0.05 $\pm$ 0.06
% O	64.11 $\pm$ 3.11	58.63 $\pm$ 1.45
C/O	0.47 $\pm$ 0.05	0.62 $\pm$ 0.04

The elementary analysis confirms the beneficial effect of the pre-treatment on the bio-oil quality. The C/O ratio is highly enhanced when the biomass undergoes a PHWT.

#### 6.5.5. Effect of PHWT on bio-oil chemical composition as determined by GC/MS

The calculations of relative content of identified products did not take into account the entire chromatogram. Peaks detected after 37 min were considered as irrelevant for the chemical analysis of the bio-oil. They were not related to the thermal degradation of lignocellulosic biomass but to the Py-GC/MS analysis system.

Seven chemical groups are chosen for classification of the compounds identified in the bio-oil. The carbohydrates related products, furans, pyrans, ketones and anhydrosugars are derived from the thermal degradation of holocellulose; while the phenolics compounds, p-hydroxyl phenols (H), guaiacol (G) derivatives, syringol (S) derivatives are derived from the decomposition of lignin. Due to the solvent delay of 5 min, light volatiles pyrolysis products, such as acetic acid, are not observed by the GC/MS analysis. The constituents identified in the bio-oil produced from untreated and pre-treated biomass are presented in Table 6.5.

Regarding the carbohydrates derived compounds; the bio-oil produced from PHWT aspen seems to have a total relative content higher than the oil obtained from untreated aspen. Although the relative content of furans, pyrans and ketones remains unchanged between the bio-oil produced from pre-treated or untreated wood, the PHWT appears to enhance the anhydrosugars content, especially the levoglucosan. It is supposed that a hydrothermal pre-treatment allows the formation of a cellulose structure which favors the production and the release of levoglucosan [106,109]. The side effects of secondary reactions are prevented. Unlike previous observations

[108], the elimination of hemicelluloses from biomass by a hydrothermal treatment seems to have no significant effect on the relative content of ketones and furans.

Table 6.5 Chemical composition of bio-oil produced from untreated and pre-treated aspen (peak area %  $\pm$  standard deviation %)

	Severity	
	0	4.6
Temperature (°C)	450	
Auger speed (rpm)	17	
N <sub>2</sub> flow (L/min)	3.5	
3H-furan-2-one or 2H-furan-3-one	0.43 $\pm$ 0.12	0.28 $\pm$ 0.04
2-furaldehyde/furfural	4.26 $\pm$ 0.34	4.15 $\pm$ 0.45
2-furanmethanol	0.78 $\pm$ 0.16	0.86 $\pm$ 0.26
5-methyl-2(3H)-furanone	0.16 $\pm$ 0.05	0.20 $\pm$ 0.02
5-methyl-furfural	0.68 $\pm$ 0.15	0.73 $\pm$ 0.06
2,5-dimethyl-furan	0.55 $\pm$ 0.12	0.54 $\pm$ 0.05
5-acetoxymethyl-2-furaldehyde	0.28 $\pm$ 0.03	0.19 $\pm$ 0.10
<b>Total furans</b>	<b>7.15 <math>\pm</math> 0.96</b>	<b>6.95 <math>\pm</math> 0.98</b>
4-hydroxy-5,6-dihydro-(2H)-pyran-2-one	0.48 $\pm$ 0.10	0.42 $\pm$ 0.03
3-hydroxy-2-methyl-4H-pyran-4-one	0.50 $\pm$ 0.05	0.37 $\pm$ 0.03
<b>Total pyrans</b>	<b>0.98 <math>\pm</math> 0.15</b>	<b>0.79 <math>\pm</math> 0.06</b>
3-methyl-4-penten-2-one	0.32 $\pm$ 0.06	0.39 $\pm$ 0.03
2-methyl-2-cyclopenten-1-one	0.42 $\pm$ 0.06	0.29 $\pm$ 0.08
Cyclopentanone	1.17 $\pm$ 0.29	1.13 $\pm$ 0.05
1-2-cyclopentanedione	1.25 $\pm$ 0.30	1.02 $\pm$ 0.25
1-3-cyclopentanedione	2.55 $\pm$ 0.52	2.48 $\pm$ 0.38
3-methyl-cyclohexanone	0.25 $\pm$ 0.07	0.25 $\pm$ 0.02
3-methyl-1,2-cyclopentanedione	0.77 $\pm$ 0.26	0.85 $\pm$ 0.23
2-hydroxy-3-methyl-2-cyclopenten-1-one	2.08 $\pm$ 0.32	2.16 $\pm$ 0.17
2,3-dimethyl-2-cyclopenten-1-one	0.46 $\pm$ 0.15	0.28 $\pm$ 0.07
3-methyl-1,2-cyclopentanedione	0.30 $\pm$ 0.10	0.23 $\pm$ 0.10
3-ethyl-2-hydroxy-2-cyclopenten-1-one	0.35 $\pm$ 0.10	0.27 $\pm$ 0.04
<b>Total ketones</b>	<b>9.94 <math>\pm</math> 2.24</b>	<b>9.36 <math>\pm</math> 1.42</b>
1,4:3,6-alpha-d-glucopyranose	0.63 $\pm$ 0.09	0.52 $\pm$ 0.07
2,3-anhydro-mannosan	0.43 $\pm$ 0.06	0.36 $\pm$ 0.04
anhydro-d-galactosan	0.48 $\pm$ 0.07	0.32 $\pm$ 0.19
1,6-beta-D-glucopyranose/levoglucosan	6.87 $\pm$ 0.92	10.56 $\pm$ 0.63
<b>Total anhydrosugars</b>	<b>8.40 <math>\pm</math> 1.13</b>	<b>11.75 <math>\pm</math> 0.92</b>
<b>Total carbohydrates</b>	<b>26.47 <math>\pm</math> 4.49</b>	<b>28.85 <math>\pm</math> 3.38</b>
Phenol	2.89 $\pm$ 0.54	2.08 $\pm$ 0.11

cresol isomer	0.67 ± 0.28	0.55 ± 0.24
cresol isomer	1.10 ± 0.24	0.57 ± 0.22
cresol isomer	1.17 ± 0.10	0.77 ± 0.20
dimethyl phenol	0.38 ± 0.10	0.18 ± 0.05
ethyl phenol isomer	0.36 ± 0.03	0.13 ± 0.02
ethyl phenol isomer	0.59 ± 0.12	0.37 ± 0.08
benzendiol isomer	1.75 ± 0.29	1.10 ± 0.04
benzendiol isomer	0.80 ± 0.04	0.46 ± 0.06
ethyl-methyl phenol	0.34 ± 0.06	0.28 ± 0.08
<b>Total H derivatives</b>	<b>10.06 ± 1.80</b>	<b>6.49 ± 1.09</b>
methoxy-phenol	0.86 ± 0.40	0.60 ± 0.51
2-methoxy-phenol/guaiacol	1.77 ± 0.42	2.11 ± 0.23
2-methoxy-5-methyl-phenol	1.15 ± 0.31	1.22 ± 0.60
4-methyl-guaiacol	1.87 ± 0.36	2.93 ± 0.09
3-methoxy-1,2-benzenediol	1.94 ± 0.25	1.75 ± 0.10
3/4/2-methyl-1,2-benzenediol	1.30 ± 0.16	1.03 ± 0.18
4-ethyl-guaiacol	1.70 ± 0.16	1.98 ± 0.19
4/3-methyl-1,2-benzenediol	1.37 ± 0.17	0.76 ± 0.13
4-vinyl-guaiacol	0.61 ± 0.07	0.64 ± 0.19
4-allyl-guaiacol/eugenol	0.68 ± 0.18	0.80 ± 0.07
4-ethyl-1,2-benzenediol	0.67 ± 0.12	0.26 ± 0.09
3-hydroxy-4-methoxybenzaldehyde/vanillin	0.36 ± 0.04	0.29 ± 0.10
4-propenyl-guaiacol/isoegenol	0.80 ± 0.22	1.22 ± 0.30
4-hydroxy-3-methoxy-benzoic acid/vanillic acid	0.90 ± 0.19	1.60 ± 0.10
1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-ethanone/acetoguaiacone	0.41 ± 0.06	0.53 ± 0.16
1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-2-propanone/guaiacyl acetone	0.72 ± 0.10	
4-((1E)-3-hydroxy-1-propenyl)-2-methoxyphenol/coniferyl alcohol	0.26 ± 0.11	0.32 ± 0.12
4-hydroxy-2-methoxycinnamaldehyde/coniferyl aldehyde	0.27 ± 0.07	0.32 ± 0.03
<b>Total G derivatives</b>	<b>17.63 ± 3.37</b>	<b>18.36 ± 3.19</b>
dimethoxy-phenol isomer	0.89 ± 0.15	1.13 ± 0.30
2,6-dimethoxy-phenol/syringol	3.17 ± 0.58	4.03 ± 0.10
dimethoxy-phenol isomer	1.10 ± 0.11	0.64 ± 0.08
4-methyl-syringol	3.37 ± 0.50	5.33 ± 0.19
4-allyl syringol	0.76 ± 0.08	1.30 ± 0.04
4-propyl syringol	0.46 ± 0.13	0.90 ± 0.15
4-propenyl syringol	0.92 ± 0.04	1.27 ± 0.12
4-hydroxy-3,5-dimethoxy-benzaldehyde/syringaldehyde	0.41 ± 0.10	0.57 ± 0.05
4-propenyl syringol	2.12 ± 0.14	4.17 ± 0.25
1-(4-hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl)-ethanone/acetosyringone	0.54 ± 0.03	0.73 ± 0.04
syringyl acetone	0.64 ± 0.07	0.90 ± 0.03

3-(4-hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl)-2-propen-1-ol/sinapyl alcohol	0.22 ± 0.05	0.22 ± 0.03
1-(4-hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl)-1-propanone/propiosyringone	0.33 ± 0.03	0.51 ± 0.06
1-(4-hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl)-1-propanol /dihydrosinapyl alcohol	0.10 ± 0.03	0.19 ± 0,07
3-(4-hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl)-2-propenal/sinapaldehyde	0.17 ± 0.05	0.13 ± 0.02
<b>Total S derivatives</b>	<b>15.20 ± 2.10</b>	<b>22.02 ± 1.54</b>
<b>Total phenolics</b>	<b>42.89 ± 7.27</b>	<b>46.87 ± 5.81</b>

In the case of the H derivatives, the influence of PHWT is noticeable. The relative content of all H derivatives identified by GC/MS is lower for the bio-oil from pre-treated than from untreated aspen. The total relative content of G derivatives can be considered constant due to the wide standard deviations calculated whatever the pre-treatment. However, the content of some specific guaiacyl moieties seems to be affected by the pre-treatment. The content of 4-methyl-guaiacol increases and 3/4-methyl-1,2-benzenediol decreases in bio-oil produced from PHWT wood versus bio-oil from untreated wood. On the other side, the relative content of S derivatives is higher in the bio-oil from the pre-treated than for untreated aspen. This is particularly remarkable for syringol, 4-methyl-syringol, and 4-propenyl-syringol. The influence of PHWT on content of syringyl moieties in bio-oil has already been demonstrated by previous Py-GC/MS analysis [106,136]. The hydrothermal treatment could weaken or break ether bonds to favor the subsequent thermal degradation of lignin and thus create monomers or dimers based on syringyl units.

The influence of the PHWT on the chemical composition of bio-oil produced by fast pyrolysis of forest biomass has been demonstrated by the GC/MS analysis of bio-oils. Some of the effects, particularly the increase of levoglucosan content, have observed in this study had been reported previously [108,109].

## 6.6. Conclusions

In this study a fast pyrolysis was performed on both pre-treated and untreated trembling aspen wood. The pre-treatment, a PHWT process, carried out at the severity of 4.6 was determined to eliminate most of hemicelluloses while causing some solubilization of lignins.

A particle size distribution study has revealed that PHWT aspen produced a higher amount of small particles than the untreated aspen.

The pre-treatment did not affect the fast pyrolysis yield: 56 % of bio-oil was obtained for both untreated and pre-treated wood.

The pre-treatment has improved the quality of the bio-oil. The main effect was determined to be the reduction of water content for the bio-oil produced from PHWT aspen. The water content decreased by 10 % compared to that obtained by pyrolysis of untreated aspen. The removal of inorganic ash constituents and hemicelluloses by the pre-treatment is supposed to reduce dehydration reactions occurring during the fast pyrolysis. This decrease of

water content allowed for the bio-oil produced from the PHWT aspen to meet the specifications of ASTM D7544 Standard.

The GC/MS analysis of bio-oils has shown that the formation of levoglucosan was highly improved by the pre-treatment. The rest of carbohydrates related products, furans, pyrans and ketones appeared to be not affected by PHWT. The pre-treatment influenced the production of phenolics particularly the syringyl derivatives. The guaiacyl lignin units are considered to be too cross-linked in order to be significantly modified by PHWT.

This study demonstrated the positive effects of a PHWT of aspen on the pyrolysis bio-oil quality. These two innovative processes, pressurised hydrotreatment (PHWT) and the fast pyrolysis are therefore appropriate for the production of good quality bio-oil. To further improve the bio-oil yield, an optimization of operating conditions of pyrolysis process should be performed.

## Conclusions générales

Dans les années à venir, d'importantes éclaircies seront réalisées dans les forêts de la région du Bas-Saint-Laurent (Québec, Canada). Cela aura pour conséquence l'abattage d'arbres dont les possibilités commerciales seront limitées du fait de leur faible diamètre. L'objectif de ce projet de thèse était d'explorer une voie de valorisation de cette biomasse forestière. Le procédé de conversion choisi est celui de pyrolyse rapide. Ce procédé produit majoritairement une phase liquide appelée biohuile ou huile pyrolytique. La littérature indique que cette biohuile possède le potentiel d'être une solution de remplacement aux ressources fossiles dans les domaines énergétiques et chimiques. Néanmoins, certaines propriétés physiques et chimiques de l'huile constituent un frein à son développement. Il est connu dans la littérature que les hémicelluloses et les cendres sont en partie responsables de ces inconvénients.

Afin de remédier à ces problèmes, il a été décidé d'éliminer sélectivement les hémicelluloses et les cendres à l'aide d'un prétraitement de la biomasse : procédé d'hydrotraitement. Ce projet a permis ainsi de développer les connaissances sur deux procédés de valorisation de la biomasse forestière : l'hydrotraitement et la pyrolyse Auger.

Ce projet est un exemple de collaboration, mise en commun d'expertises et d'équipement, entre deux partenaires du Centre de Recherche sur les Matériaux Renouvelables : le CRMR de l'Université Laval et le SEREX.

Voici les conclusions apportées au cours de ce projet :

1. Le prétraitement hydrothermique a donc eu pour effet de modifier la structure et la composition chimique de biomasses étudiées. L'hydrotraitement a ainsi permis l'élimination des hémicelluloses des deux biomasses forestières étudiées. Cette dégradation augmente avec l'augmentation de la sévérité de l'hydrotraitement. Une solubilisation partielle des lignines a également été constatée dans le cas du peuplier et non dans celui de l'épinette. Cette différence de comportement vis-à-vis de l'hydrotraitement peut s'expliquer par une plus forte réticulation des lignines de résineux par rapport aux lignines de feuillus. Une élimination des matériaux inorganiques a également été observée pour les deux biomasses. De plus, une analyse thermogravimétrique a révélé que le comportement thermique des biomasses est modifié après l'hydrotraitement. Les bois prétraités sont thermiquement plus stables que les bois bruts. La sévérité de l'hydrotraitement optimum, c'est-à-dire concilier une élimination importante d'hémicelluloses avec une préservation maximale des lignines, serait de  $S=4,6$  pour le peuplier et de  $S=5,2$  pour l'épinette.

2. Le comportement pyrolytique de la biomasse prétraitée a été étudié par Py-GC/MS. L'identification des pics des chromatogrammes obtenus a permis de classer les composés des vapeurs de pyrolyse en onze familles chimiques : dérivés de type guaiacyle, dérivés de type syringyle, autres composés phénoliques, anhydrosucres, acides de faible poids moléculaire, acides gras, furanes, pyranes, cétones, aldéhydes et alcools. Dans le cas des

pyrolyses effectuées à la vitesse de 100 °C/min, l'influence de l'hydrotraitement est limitée. Le rendement en produits de pyrolyse est le même pour les biomasses brutes et prétraitées. Les composés phénoliques sont les constituants majoritaires des produits de pyrolyse. L'impact de l'hydrotraitement se fait plus ressentir pour les pyrolyses effectuées à 1000 °C/min. Le rendement en produits de pyrolyse est plus important pour les bois prétraités que pour les bois bruts. Toutefois, si l'hydrotraitement est réalisé de manière trop sévère, il semble que cela nuit à la pyrolyse. L'effet le plus important du prétraitement concerne le lévoglucosane. L'hydrotraitement n'influence pas de la même manière le résineux et le feuillu. Alors que le prétraitement sans distinction de sévérité semble favoriser la formation de lévoglucosane pour l'épinette, il a été observé que l'hydrotraitement réalisé à forte sévérité est la sévérité la plus favorable dans le cas du peuplier. De plus, contrairement à l'hypothèse de départ, l'hydrotraitement, bien qu'éliminant les hémicelluloses de la biomasse n'a pas diminué la formation d'acide acétique. D'autres réactions de formation d'acide acétique semblent être favorisées.

3. La pyrolyse analytique a été réalisée de façon à simuler un procédé de pyrolyse Auger et a permis d'obtenir un aperçu de la future composition de la biohuile. Au vu de ses résultats, la température de pyrolyse optimale pour le peuplier prétraité à S=4,6 serait de 450 °C, et celle pour l'épinette prétraitée serait de 500 °C.

4. L'effet du prétraitement sur la pyrolyse Auger du peuplier a été démontré. Même si au niveau du rendement, le prétraitement n'a pas semblé avoir d'influence (autour de 56 % d'huile pyrolytique de rendement pour le peuplier brut et prétraité), il a été observé que l'hydrotraitement améliore les propriétés de l'huile pyrolytique :

- diminution de la teneur en eau;
- augmentation du pouvoir calorifique;
- augmentation du point éclair.

Les améliorations apportées par le prétraitement permettent à l'huile de répondre aux spécifications exigées par la norme ASTM D7544 régissant l'utilisation des liquides pyrolytiques dans des systèmes de combustion. Au niveau de la composition chimique de l'huile, les résultats obtenus sont en accord avec ceux de l'analyse Py-GC/MS. Les dérivés syringyles, guaïacyles et autres phénols sont les composés majoritaires de la biohuile. L'hydrotraitement favorise la production d'anhydrosucres et plus particulièrement le lévoglucosane même si l'augmentation est moindre que celle qui a été observée lors de l'analyse Py-GC/MS. Cette différence pourrait être liée aux conditions de pyrolyse. Toutefois, les mesures de pH et de l'indice d'acide ont montré que malgré l'élimination des hémicelluloses, le caractère acide et corrosif de l'huile est conservé.

Cette thèse a prouvé la viabilité technique de l'association entre l'hydrotraitement et la pyrolyse Auger en produisant une huile pyrolytique qui répond aux exigences de la norme ASTM D7544.

En perspective, les résultats de ce projet de thèse offrent donc de multiples possibilités de valorisation de la biomasse forestière :

1. En parallèle de la production d'une biomasse délestée de ses hémicelluloses, l'hydrotraitement génère également une phase liquide à fort potentiel de valorisation. En effet, ce filtrat d'hydrotraitement peut contenir les produits de dégradation des hémicelluloses (oligo/monosaccharides, furfural, acide acétique) ainsi que certains composés phénoliques issus de la solubilisation d'une partie des lignines ; l'analyse de ce filtrat n'a pas été effectuée. Les différentes phases liquides obtenues pour chaque sévérité de prétraitement ont été congelées en vue d'analyses ultérieures. Ces dernières permettront de savoir s'il est possible de développer ce procédé d'hydrotraitement de façon viable en vue d'une production ciblée sur les produits de dégradations de la biomasse.

2. En plus de donner des informations sur l'influence du prétraitement sur la future composition chimique de la biohuile, l'analyse Py-GC/MS a aussi été l'occasion de créer une banque de données concernant les produits de dégradations du bois. Le fait d'avoir étudié un feuillu et un résineux a permis de couvrir une plus large gamme de composés. Cette banque de donnée pourrait devenir à terme une base de travail pour la caractérisation de biomasse lignocellulosique effectuée au laboratoire du CRMR de l'Université Laval.

3 Une analyse des gaz non condensables compléterait l'étude de la pyrolyse et approfondirait l'étude de l'influence du prétraitement hydrothermique sur le comportement pyrolytique du bois.

4. Une étude de la pyrolyse de l'épinette blanche permettrait de compléter nos connaissances sur l'influence du prétraitement et de pouvoir comparer la qualité respective des huiles produites à partir des feuillus et des résineux. Il a été observé lors de l'étude du prétraitement et l'analyse Py-GC/MS que les paramètres optimaux pour la pyrolyse d'épinette blanche prétraitée seraient une sévérité d'hydrotraitement de 5,2 et une température de pyrolyse de 500 °C.

5. Un bilan d'énergie pourrait être établi en prenant en compte le projet dans sa globalité (hydrotraitement, broyage, séchage, pyrolyse). En ce qui concerne la pyrolyse, un bilan d'énergie permettrait de savoir si une autonomie énergétique du procédé est possible : recyclage du biochar et/ou des gaz non condensables pour fournir l'énergie nécessaire à la pyrolyse.

6. De plus il serait intéressant d'analyser la composition élémentaire des cendres des deux biomasses étudiées du fait de la possible influence de la nature des cations métalliques sur les mécanismes de pyrolyse.



## Bibliographie

- [1] D. Meier, B. van de Beld, A.V. Bridgwater, D.C. Elliott, A. Oasmaa, F. Preto, State-of-the-art of fast pyrolysis in IEA bioenergy member countries, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 20 (2013) 619–641. doi:10.1016/j.rser.2012.11.061.
- [2] Ensyn's Commercial-scale Advanced Cellulosic Biofuels Facility, (n.d.). <http://www.ensyn.com/projects/renfrew-ontario/> (accessed July 19, 2014).
- [3] D. Mohan, C.U. Pittman, Jr., P.H. Steele, Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: A critical review, *Energy Fuels*. 20 (2006) 848–889. doi:10.1021/ef0502397.
- [4] A.J. Stamm, Thermal Degradation of Wood and Cellulose, *Ind. Eng. Chem.* 48 (1956) 413–417. doi:10.1021/ie51398a022.
- [5] F. Kilzer, A. Broido, Speculations on nature of cellulose pyrolysis, *Pyrodynamic*. 2 (1965) 151–&.
- [6] F. Shafizadeh, G.D. McGinnis, Chemical composition and thermal analysis of cottonwood, *Carbohydr. Res.* 16 (1971) 273–&. doi:10.1016/S0008-6215(00)81161-1.
- [7] F. Shafizadeh, G.D. McGinnis, C.W. Philpot, Thermal degradation of xylan and related model compounds, *Carbohydr. Res.* 25 (1972) 23 – 33. doi:http://dx.doi.org/10.1016/S0008-6215(00)82742-1.
- [8] F. Shafizadeh, Y.L. Fu, Pyrolysis of cellulose, *Carbohydr. Res.* 29 (1973) 113 – 122. doi:http://dx.doi.org/10.1016/S0008-6215(00)82074-1.
- [9] M. Ramiah, Thermogravimetric and differential thermal analysis of cellulose, hemicellulose, and lignin, *J. Appl. Polym. Sci.* 14 (1970) 1323–&. doi:10.1002/app.1970.070140518.
- [10] F.C. Beall, Differential calorimetric analysis of wood and wood components, *Wood Sci. Technol.* 5 (1971) 159–175. doi:10.1007/BF00353679.
- [11] F. Shafizadeh, Introduction to pyrolysis of biomass, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 3 (1982) 283 – 305. doi:http://dx.doi.org/10.1016/0165-2370(82)80017-X.
- [12] J.H.H.L.C. Meuzelaar, F.D. Hileman, eds., *Techniques and Instrumentation in Analytical Chemistry*, in: *Pyrolysis Mass Spectrom. Recent Foss. Biomater. Compend. Atlas*, Elsevier, 1982: p. ii –. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167924408702609>.
- [13] R. Helleur, Characterization of the saccharide composition of heteropolysaccharides by pyrolysis-capillary gas chromatography-mass spectrometry, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 11 (1987) 297–311. doi:10.1016/0165-2370(87)85037-4.
- [14] J. Boon, Pyrolysis '90, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 19 (1991) xi –. doi:http://dx.doi.org/10.1016/0165-2370(91)80030-C.
- [15] O. Faix, D. Meier, I. Fortmann, Thermal-degradation products of wood - A collection of Electron-Impact (EI) mass-spectra of monomeric lignin derived products, *Holz Als Roh- Werkst.* 48 (1990) 351–354. doi:10.1007/BF02639897.
- [16] O. Faix, D. Meier, I. Fortmann, Thermal-degradation products of wood - gas-chromatographic separation and mass-spectrometric characterization of monomeric lignin derived products, *Holz Als Roh- Werkst.* 48 (1990) 281–285.
- [17] O. Faix, I. Fortmann, J. Bremer, D. Meier, Thermal-degradation products of wood - gas-chromatographic separation and mass-spectrometric characterization of polysaccharide derived products, *Holz Als Roh- Werkst.* 49 (1991) 213–219. doi:10.1007/BF02613278.
- [18] O. Faix, I. Fortmann, J. Bremer, D. Meier, Thermal-degradation products of wood - A collection of Electron-Impact (EI) mass-spectra of polysaccharide derived products, *Holz Als Roh- Werkst.* 49 (1991) 299–304. doi:10.1007/BF02663795.
- [19] J. Ralph, R.D. Hatfield, Pyrolysis-GC-MS characterization of forage materials, *J. Agric. Food Chem.* 39 (1991) 1426–1437. doi:10.1021/jf00008a014.
- [20] G. Galletti, P. Bocchini, Pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry of lignocellulose, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 9 (1995) 815–826. doi:10.1002/rcm.1290090920.
- [21] R. Alen, E. Kuoppala, P. Oesch, Formation of the main degradation compound groups from wood and its components during pyrolysis, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 36 (1996) 137–148. doi:10.1016/0165-2370(96)00932-1.

- [22] S. Thangalazhy-Gopakumar, S. Adhikari, R.B. Gupta, S.D. Fernando, Influence of Pyrolysis Operating Conditions on Bio-Oil Components: A Microscale Study in a Pyroprobe, *Energy Fuels*. 25 (2011) 1191–1199. doi:10.1021/ef101032s.
- [23] M.F. Nonier, N. Vivas, N.V. de Gaulejac, C. Absalon, P. Soulié, E. Fouquet, Pyrolysis–gas chromatography/mass spectrometry of *Quercus* sp. wood: Application to structural elucidation of macromolecules and aromatic profiles of different species, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 75 (2006) 181 – 193. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2005.05.006.
- [24] C. Dong, Z. Zhang, Q. Lu, Y. Yang, Characteristics and mechanism study of analytical fast pyrolysis of poplar wood, *Energy Convers. Manag.* 57 (2012) 49 – 59. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.enconman.2011.12.012.
- [25] G.R. Ponder, G.N. Richards, Pyrolysis of inulin, glucose and fructose, *Carbohydr. Res.* 244 (1993) 341 – 359. doi:http://dx.doi.org/10.1016/0008-6215(83)85012-5.
- [26] J.B. Paine, Y.B. Pithawalla, J.D. Naworal, Carbohydrate pyrolysis mechanisms from isotopic labeling: Part 4. The pyrolysis of d-glucose: The formation of furans, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 83 (2008) 37 – 63. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2008.05.008.
- [27] G. Jiang, D.J. Nowakowski, A.V. Bridgwater, Effect of the Temperature on the Composition of Lignin Pyrolysis Products, *Energy Fuels*. 24 (2010) 4470–4475. doi:10.1021/ef100363c.
- [28] C.M. Lakshmanan, H.E. Hoelscher, Production of Levoglucosan by Pyrolysis of Carbohydrates. Pyrolysis in Hot Inert Gas Stream, *Prod. RD*. 9 (1970) 57–59. doi:10.1021/i360033a011.
- [29] D.A. Tillman, ed., *Wood as an Energy Resource*, in: *Wood Energy Resour.*, Academic Press, 1978: p. ii – . http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B978012691260950001X.
- [30] C. Pomeroy, The Tech-Air Pyrolysis Process, in: S. Sofer, O. Zaborsky (Eds.), *Biomass Convers. Process. Energy Fuels*, Springer US, 1981: pp. 201–211. http://dx.doi.org/10.1007/978-1-4757-0301-6\_11.
- [31] R.G. Graham, M.A. Bergougnou, R.P. Overend, Fast pyrolysis of biomass, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 6 (1984) 95–135. doi:10.1016/0165-2370(84)80008-X.
- [32] D.S. Scott, J. Piskorz, The flash pyrolysis of aspen-poplar wood, *Can. J. Chem. Eng.* 60 (1982) 666–674.
- [33] D.S. Scott, J. Piskorz, D. Radlein, Liquid products from the continuous flash pyrolysis of biomass, *Ind. Eng. Chem. PROCESS Des. Dev.* 24 (1985) 581–588. doi:10.1021/i200030a011.
- [34] D.S. Scott, J. Piskorz, The continuous flash pyrolysis of biomass, *Can. J. Chem. Eng.* 62 (1984) 404–412.
- [35] Scott D. S., *Pyrolysis process*, 1241541, 1988.
- [36] D.S. Scott, P. Majerski, J. Piskorz, D. Radlein, A second look at fast pyrolysis of biomass - the RTI process, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 51 (1999) 23–37. doi:10.1016/S0165-2370(99)00006-6.
- [37] A.V. Bridgwater, G.V.C. Peacocke, Fast pyrolysis processes for biomass, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 4 (2000) 1–73. doi:10.1016/S1364-0321(99)00007-6.
- [38] A.V. Bridgwater, Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading, *Biomass Bioenergy*. 38 (2012) 68 – 94. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.01.048.
- [39] J. Yang, D. Blanchette, B. de Caumia, C. Roy, Modelling, Scale-Up and Demonstration of a Vacuum Pyrolysis Reactor, in: *Prog. Thermochem. Biomass Convers.*, Blackwell Science Ltd, 2008: pp. 1296–1311. http://dx.doi.org/10.1002/9780470694954.ch107.
- [40] J.P. Diebold, J.W. Scahill, Production of primary pyrolysis oils in a vortex reactor, *Abstr. Pap. Am. Chem. Soc.* 193 (1987) 10–CELL.
- [41] G.V.C. Peacocke, A.V. Bridgwater, Ablative plate pyrolysis of biomass for liquids, *Biomass Bioenergy*. 7 (1994) 147 – 154. doi:http://dx.doi.org/10.1016/0961-9534(94)00054-W.
- [42] C.M. Lakshmanan, B. Galor, H.E. Hoelscher, Production of levoglucosan by pyrolysis of carbohydrates, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 8 (1969) 261–&. doi:10.1021/i360031a010.
- [43] P.C. Badger, P. Fransham, Use of mobile fast pyrolysis plants to densify biomass and reduce biomass handling costs—A preliminary assessment, *Biomass Bioenergy*. 30 (2006) 321 – 325. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.biombioe.2005.07.011.
- [44] P. Fransham, *Advances in Dry Distillation Technology*, *PyNe Newsl.* (2006) 11–12.
- [45] R. Azargohar, K.L. Jacobson, E.E. Powell, A.K. Dalai, Evaluation of properties of fast pyrolysis products obtained, from Canadian waste biomass, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 104 (2013) 330 – 340. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2013.06.016.

- [46] R. Azargohar, S. Nanda, J.A. Kozinski, A.K. Dalai, R. Sutarto, Effects of temperature on the physicochemical characteristics of fast pyrolysis bio-chars derived from Canadian waste biomass, *Fuel*. 125 (2014) 90 – 100. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2014.01.083>.
- [47] D. Mohan, C.U.P. Jr, M. Bricka, F. Smith, B. Yancey, J. Mohammad, et al., Sorption of arsenic, cadmium, and lead by chars produced from fast pyrolysis of wood and bark during bio-oil production, *J. Colloid Interface Sci.* 310 (2007) 57 – 73. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2007.01.020>.
- [48] L. Ingram, D. Mohan, M. Bricka, P. Steele, D. Strobel, D. Crocker, et al., Pyrolysis of wood and bark in an auger reactor: Physical properties and chemical analysis of the produced bio-oils, *Energy Fuels*. 22 (2008) 614–625. doi:10.1021/ef700335k.
- [49] P. Bhattacharya, P.H. Steele, E.B.M. Hassan, B. Mitchell, L. Ingram, C.U.P. Jr, Wood/plastic copyrolysis in an auger reactor: Chemical and physical analysis of the products, *Fuel*. 88 (2009) 1251 – 1260. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2009.01.009>.
- [50] E.M. Hassan, F. Yu, L. Ingram, P. Steele, The Potential Use of Whole-tree Biomass for Bio-oil Fuels, *Energy Sources Part -Recovery Util. Environ. Eff.* 31 (2009) 1829–1839. doi:10.1080/15567030802463364.
- [51] C.U. Pittman, Jr., D. Mohan, A. Eseyin, Q. Li, L. Ingram, E.-B.M. Hassan, et al., Characterization of Bio-oils Produced from Fast Pyrolysis of Corn Stalks in an Auger Reactor, *ENERGY FUELS*. 26 (2012) 3816–3825. doi:10.1021/ef3003922.
- [52] Q. Li, P.H. Steele, F. Yu, B. Mitchell, E.-B.M. Hassan, Pyrolytic spray increases levoglucosan production during fast pyrolysis, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 100 (2013) 33 – 40. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2012.11.013>.
- [53] M. Garcia-Perez, T.T. Adams, J.W. Goodrum, D.P. Geller, K.C. Das, Production and fuel properties of pine chip Bio-oil/Biodiesel blends, *Energy Fuels*. 21 (2007) 2363–2372. doi:10.1021/ef060533e.
- [54] S.-S. Liaw, Z. Wang, P. Ndegwa, C. Frear, S. Ha, C.-Z. Li, et al., Effect of pyrolysis temperature on the yield and properties of bio-oils obtained from the auger pyrolysis of Douglas Fir wood, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 93 (2012) 52 – 62. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2011.09.011>.
- [55] H. Ravindran, S. Adhikari, S. Thangalazhy-Gopakumar, O. Fasina, S. Taylor, M. Tu, Co-processing of woody biomass and poultry litter for bio-oil production with high pH, *Trans. Asabe*. 56 (2013) 231–236.
- [56] S. Thangalazhy-Gopakumar, S. Adhikari, H. Ravindran, R.B. Gupta, O. Fasina, M. Tu, et al., Physiochemical properties of bio-oil produced at various temperatures from pine wood using an auger reactor, *Bioresour. Technol.* 101 (2010) 8389 – 8395. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2010.05.040>.
- [57] E. Aylón, A. Fernández-Colino, M.V. Navarro, R. Murillo, T. García, A.M. Mastral, Waste Tire Pyrolysis: Comparison between Fixed Bed Reactor and Moving Bed Reactor, *Ind. Eng. Chem. Res.* 47 (2008) 4029–4033. doi:10.1021/ie071573o.
- [58] D.C. Elliott, Analysis and upgrading of biomass liquefaction products, IEA Cooperative project D1 Biomass Liquefaction Test Facility Project, Richland, Washington, 1983.
- [59] C. Alleyne, E. Skelton, J. McKinley, Centralized Biomass Analysis, in: A.V. Bridgwater (Ed.), *Adv. Thermochem. Biomass Convers.*, Springer Netherlands, 1993: pp. 92–98. [http://dx.doi.org/10.1007/978-94-011-1336-6\\_8](http://dx.doi.org/10.1007/978-94-011-1336-6_8).
- [60] F. Rick, U. Vix, Product Standards for Pyrolysis Products for Use as Fuel in Industrial Firing Plants, in: A.V. Bridgwater, G. Grassi (Eds.), *Biomass Pyrolysis Liq. Upgrad. Util.*, Springer Netherlands, 1991: pp. 177–218. [http://dx.doi.org/10.1007/978-94-011-3844-4\\_7](http://dx.doi.org/10.1007/978-94-011-3844-4_7).
- [61] G.V.C. Peacocke, P.A. Russell, J.D. Jenkins, A.V. Bridgwater, Physical properties of flash pyrolysis liquids, *Biomass Bioenergy*. 7 (1994) 169 – 177. doi:[http://dx.doi.org/10.1016/0961-9534\(94\)00056-Y](http://dx.doi.org/10.1016/0961-9534(94)00056-Y).
- [62] D. Meier, B. Scholze, Fast pyrolysis liquid characteristics, in: Kaltschmitt, M and Bridgwater, AV (Ed.), *Biomass Gasif. Pyrolysis State Art Future Prospects*, C P L Press C P L Scientific Publ Serv LTD, Ste 36 Liberty House, Enterprise Centre, New Greenham Park, Newbury RG19 6HW, Berkshire, England, 1997: pp. 431–441.
- [63] N. Puy, R. Murillo, M.V. Navarro, J.M. López, J. Rieradevall, G. Fowler, et al., Valorisation of forestry waste by pyrolysis in an auger reactor, *Waste Manag.* 31 (2011) 1339 – 1349. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2011.01.020>.
- [64] R.P. Overend, J.W. McKinley, D.C. Elliott, Results of the IEA round-robin on the ultimate analysis of 2 biomass pyrolysis oils, *Abstr. Pap. Am. Chem. Soc.* 199 (1990) 82–CELL.

- [65] J.W. McKinley, R.P. Overend, D.C. Elliott, The ultimate analysis of biomass liquefaction products: the results of the IEA round robin # 1, in: Estes Park, Colorado, 1994.
- [66] D. Meier, A. Oasmaa, G.V.C. Peacocke, Properties of Fast Pyrolysis Liquids: Status of Test Methods, in: A.V. Bridgwater, D.G.B. Boocock (Eds.), *Dev. Thermochem. Biomass Convers.*, Springer Netherlands, 1997: pp. 391–408. [http://dx.doi.org/10.1007/978-94-009-1559-6\\_31](http://dx.doi.org/10.1007/978-94-009-1559-6_31).
- [67] A. Oasmaa, D. Meier, Analysis, characterisation and test methods of fast pyrolysis liquids, in: Overend, RP and Chornet, E (Ed.), *Biomass Growth Oppor. Green Energy Value-Added Prod. Vols 1 2*, Pergamon-Elsevier Science LTD, The Boulevard, Langford Lane, Kidlington OX5 1GB, Oxford, England, 1999: pp. 1229–1234.
- [68] A. Oasmaa, D. Meier, Norms and standards for fast pyrolysis liquids: 1. Round robin test, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 73 (2005) 323 – 334. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2005.03.003>.
- [69] D.C. Elliott, A. Oasmaa, D. Meier, F. Preto, A.V. Bridgwater, Results of the IEA Round Robin on Viscosity and Aging of Fast Pyrolysis Bio-oils: Long-Term Tests and Repeatability, *Energy Fuels*. 26 (2012) 7362–7366. doi:10.1021/ef301607v.
- [70] D.C. Elliott, A. Oasmaa, F. Preto, D. Meier, A.V. Bridgwater, Results of the IEA Round Robin on Viscosity and Stability of Fast Pyrolysis Bio-oils, *Energy Fuels*. 26 (2012) 3769–3776. doi:10.1021/ef300384t.
- [71] ASTM Standard D7544, Standard Specification for Pyrolysis Liquid Biofuel, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2009.
- [72] ASTM Standard D240, Standard Test Method for Heat of Combustion of Liquid Hydrocarbon Fuels by Bomb Calorimeter, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2009.
- [73] ASTM Standard E203, Standard Test Method for Water Using Volumetric Karl Fischer Titration, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2008.
- [74] ASTM Standard D445, Standard Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (and Calculation of Dynamic Viscosity), ASTM International, West Conshohocken, PA, 2012.
- [75] ASTM Standard D4052, Standard Test Method for Density, Relative Density, and API Gravity of Liquids by Digital Density Meter, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2011.
- [76] ASTM Standard D4294, Standard Test Method for Sulfur in Petroleum and Petroleum Products by Energy Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2010.
- [77] ASTM Standard D482, Standard Test Method for Ash from Petroleum Products, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2013. [www.astm.org](http://www.astm.org).
- [78] ASTM Standard E70, Standard Test Method for pH of Aqueous Solutions With the Glass Electrode, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2007.
- [79] ASTM Standard D93, Standard Test Methods for Flash Point by Pensky-Martens Closed Cup Tester, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2013. [www.astm.org](http://www.astm.org).
- [80] ASTM Standard D97, Standard Test Method for Pour Point of Petroleum Products, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2012.
- [81] J. Piskorz, D.S. Scott, D. Radlein, Composition of oils obtained by fast pyrolysis of different woods, *ACS Symp. Ser.* 376 (1988) 167–178.
- [82] K. Sipilä, E. Kuoppala, L. Fagernäs, A. Oasmaa, Characterization of biomass-based flash pyrolysis oils, *Biomass Bioenergy*. 14 (1998) 103 – 113. doi:[http://dx.doi.org/10.1016/S0961-9534\(97\)10024-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0961-9534(97)10024-1).
- [83] A. Oasmaa, E. Kuoppala, S. Gust, Y. Solantausta, Fast pyrolysis of forestry residue. 1. Effect of extractives on phase separation of pyrolysis liquids, *Energy Fuels*. 17 (2003) 1–12. doi:10.1021/ef020088x.
- [84] A. Oasmaa, E. Kuoppala, Y. Solantausta, Fast pyrolysis of forestry residue. 2. Physicochemical composition of product liquid, *Energy Fuels*. 17 (2003) 433–443. doi:10.1021/ef020206g.
- [85] R. Maggi, B. Delmon, Comparison between “slow” and “flash” pyrolysis oils from biomass, *Fuel*. 73 (1994) 671 – 677. doi:[http://dx.doi.org/10.1016/0016-2361\(94\)90007-8](http://dx.doi.org/10.1016/0016-2361(94)90007-8).
- [86] C. Branca, P. Giudicianni, C. Di Blasi, GC/MS Characterization of Liquids Generated from Low-Temperature Pyrolysis of Wood, *Ind. Eng. Chem. Res.* 42 (2003) 3190–3202. doi:10.1021/ie030066d.
- [87] T. Milne, F. Agblevor, M. Davis, S. Deutch, D. Johnson, A Review of the Chemical Composition of Fast-Pyrolysis Oils from Biomass, in: A.V. Bridgwater, D.G.B. Boocock (Eds.), *Dev. Thermochem. Biomass Convers.*, Springer Netherlands, 1997: pp. 409–424. [http://dx.doi.org/10.1007/978-94-009-1559-6\\_32](http://dx.doi.org/10.1007/978-94-009-1559-6_32).

- [88] S. Czernik, A. Bridgwater, Overview of applications of biomass fast pyrolysis oil, *Energy Fuels*. 18 (2004) 590–598. doi:10.1021/ef034067u.
- [89] P.J. de Wild, H. den Uil, J.H. Reith, A. Lunshof, C. Hendriks, E.R.H. van Eck, et al., Bioenergy II: Biomass Valorisation by a Hybrid Thermochemical Fractionation Approach, *Int. J. Chem. React. Eng.* 7 (2009). doi:10.2202/1542-6580.1929.
- [90] P.J. de Wild, H. Reith, E. Heeres, Biomass pyrolysis for chemicals, *Biofuels*. 2 (2011) 185–208. doi:10.4155/bfs.10.88.
- [91] D.C. Elliott, Historical developments in hydroprocessing bio-oils, *Energy Fuels*. 21 (2007) 1792–1815. doi:10.1021/ef070044u.
- [92] Z. Qi, C. Jie, W. Tiejun, X. Ying, Review of biomass pyrolysis oil properties and upgrading research, *Energy Convers. Manag.* 48 (2007) 87–92. doi:10.1016/j.enconman.2006.05.010.
- [93] D. Scott, L. Paterson, J. Piskorz, D. Radlein, Pretreatment of poplar wood for fast pyrolysis: rate of cation removal, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 57 (2001) 169–176. doi:10.1016/S0165-2370(00)00108-X.
- [94] D.C. Elliott, T.R. Hart, G.G. Neuenschwander, L.J. Rotness, A.H. Zacher, Catalytic hydroprocessing of biomass fast pyrolysis bio-oil to produce hydrocarbon products, *Env. Prog. Sustain. Energy*. 28 (2009) 441.
- [95] J.P. Diebold, S. Czernik, Additives To Lower and Stabilize the Viscosity of Pyrolysis Oils during Storage, *Energy Fuels*. 11 (1997) 1081–1091. doi:10.1021/ef9700339.
- [96] J. Piskorz, D.S.A.G. Radlein, D.S. Scott, S. Czernik, Pretreatment of wood and cellulose for production of sugars by fast pyrolysis, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 16 (1989) 127 – 142. doi:http://dx.doi.org/10.1016/0165-2370(89)85012-0.
- [97] R.A. Hague, The pre-treatment and pyrolysis of biomass for the production of liquids for fuels and speciality chemicals, Aston University, 1998.
- [98] G. Dobelev, T. Dizhbite, G. Rossinskaja, G. Telysheva, D. Meier, S. Radtke, et al., Pre-treatment of biomass with phosphoric acid prior to fast pyrolysis: A promising method for obtaining 1,6-anhydrosaccharides in high yields, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 68–69 (2003) 197 – 211. doi:http://dx.doi.org/10.1016/S0165-2370(03)00063-9.
- [99] E.M. Hassan, P.H. Steele, L. Ingram, Characterization of Fast Pyrolysis Bio-oils Produced from Pretreated Pine Wood, *Appl. Biochem. Biotechnol.* 154 (2009) 182–192. doi:10.1007/s12010-008-8445-3.
- [100] O. Bobleter, R. Niesner, M. Röhr, The hydrothermal degradation of cellulosic matter to sugars and their fermentative conversion to protein, *J. Appl. Polym. Sci.* 20 (1976) 2083–2093. doi:10.1002/app.1976.070200805.
- [101] W.S.L. Mok, M.J. Antal, Uncatalyzed solvolysis of whole biomass hemicellulose by hot compressed liquid water, *Ind. Eng. Chem. Res.* 31 (1992) 1157–1161. doi:10.1021/ie00004a026.
- [102] O. Bobleter, Hydrothermal degradation of polymers derived from plants, *Prog. Polym. Sci.* 19 (1994) 797 – 841. doi:http://dx.doi.org/10.1016/0079-6700(94)90033-7.
- [103] Y. Yu, X. Lou, H. Wu, Some Recent Advances in Hydrolysis of Biomass in Hot-Compressed Water and Its Comparisons with Other Hydrolysis Methods†, *Energy Fuels*. 22 (2008) 46–60. doi:10.1021/ef700292p.
- [104] H. Ando, T. Sakaki, T. Kokusho, M. Shibata, Y. Uemura, Y. Hatate, Decomposition behavior of plant biomass in hot-compressed water, *Ind. Eng. Chem. Res.* 39 (2000) 3688–3693. doi:10.1021/ie0000257.
- [105] F. Carvalheiro, L.C. Duarte, F.M. Girio, Hemicellulose biorefineries: a review on biomass pretreatments, *J. Sci. Ind. Res.* 67 (2008) 849–864.
- [106] R.L. Johnson, S.-S. Liaw, M. Garcia-Perez, S. Ha, S.S.-Y. Lin, A.G. McDonald, et al., Pyrolysis Gas Chromatography Mass Spectrometry Studies to Evaluate High-Temperature Aqueous Pretreatment as a Way to Modify the Composition of Bio-Oil from Fast Pyrolysis of Wheat Straw, *Energy Fuels*. 23 (2009) 6242–6252. doi:10.1021/ef900742x.
- [107] D. Carpenter, T.L. Westover, S. Czernik, W. Jablonski, Biomass feedstocks for renewable fuel production: a review of the impacts of feedstock and pretreatment on the yield and product distribution of fast pyrolysis bio-oils and vapors, *Green Chem.* 16 (2014) 384–406. doi:10.1039/C3GC41631C.
- [108] S. Chang, Z. Zhao, A. Zheng, X. Li, X. Wang, Z. Huang, et al., Effect of hydrothermal pretreatment on properties of bio-oil produced from fast pyrolysis of eucalyptus wood in a fluidized bed reactor, *Bioresour. Technol.* 138 (2013) 321 – 328. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2013.03.170.

- [109] S. Stephanidis, C. Nitsos, K. Kalogiannis, E.F. Iliopoulou, A.A. Lappas, K.S. Triantafyllidis, Catalytic upgrading of lignocellulosic biomass pyrolysis vapours: Effect of hydrothermal pre-treatment of biomass, *Catal. Today*. 167 (2011) 37 – 45. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2010.12.049.
- [110] A. Fivga, Comparison of the effect of pre-treatment and catalysts on liquid quality from fast pyrolysis of biomass, Aston University, 2011.
- [111] R.P. Overend, E. Chornet, J.A. Gascoigne, Fractionation of lignocellulosics by steam-aqueous pretreatments, *Philos. Trans. R. Soc. -Math. Phys. Eng. Sci.* 321 (1987) 523–536. doi:10.1098/rsta.1987.0029.
- [112] N. Abatzoglou, E. Chornet, K. Belkacemi, R.P. Overend, Phenomenological kinetics of complex systems: the development of a generalized severity parameter and its application to lignocellulosics fractionation, *Chem. Eng. Sci.* 47 (1992) 1109 – 1122. doi:http://dx.doi.org/10.1016/0009-2509(92)80235-5.
- [113] ASTM Standard D1105, Standard Test Method for Preparation of Extractive-Free Wood, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2013. www.astm.org.
- [114] ASTM Standard D1106, Standard Test Method for Acid Insoluble Lignin in Wood, ASTM International, West Conshohocken, PA, 1996. www.astm.org.
- [115] ASTM Standard E871, Standard Test Method for Moisture Analysis of Particulate Wood Fuels, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2013. www.astm.org.
- [116] A. Oasmaa, G.V.C. Peacocke, Properties and fuel use of biomass-derived fast pyrolysis liquids. A guide, VTT Technical Research Centre of Finland, 2010.
- [117] J.N. Brown, Development of a lab-scale auger reactor for biomass fast pyrolysis and process optimization using response surface methodology, Iowa State University, 2009.
- [118] F.A. Agblevor, J. Shao, Rapid Method for the Determination of Total Acid Number (TAN) of Biooils, in: Salt Lake City, UT., 2010.
- [119] M. Negro, P. Manzanares, I. Ballesteros, J. Oliva, A. Cabañas, M. Ballesteros, Hydrothermal pretreatment conditions to enhance ethanol production from poplar biomass, *Appl. Biochem. Biotechnol.* 105 (2003) 87–100. doi:10.1385/ABAB:105:1-3:87.
- [120] M.Ø. Petersen, J. Larsen, M.H. Thomsen, Optimization of hydrothermal pretreatment of wheat straw for production of bioethanol at low water consumption without addition of chemicals, *Biomass Bioenergy*. 33 (2009) 834 – 840. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.biombioe.2009.01.004.
- [121] M. Studer, S. Brethauer, J. DeMartini, H. McKenzie, C. Wyman, Co-hydrolysis of hydrothermal and dilute acid pretreated populus slurries to support development of a high-throughput pretreatment system, *Biotechnol. Biofuels*. 4 (2011) 19. doi:10.1186/1754-6834-4-19.
- [122] J. Xu, M.H. Thomsen, A.B. Thomsen, Ethanol production from hydrothermal pretreated corn stover with a loop reactor, *Biomass Bioenergy*. 34 (2010) 334 – 339. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.biombioe.2009.11.004.
- [123] D. Sidiras, F. Batzias, R. Ranjan, M. Tsapatsis, Simulation and optimization of batch autohydrolysis of wheat straw to monosaccharides and oligosaccharides, *Bioresour. Technol.* 102 (2011) 10486 – 10492. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2011.08.059.
- [124] Z. Du, M. Mohr, X. Ma, Y. Cheng, X. Lin, Y. Liu, et al., Hydrothermal pretreatment of microalgae for production of pyrolytic bio-oil with a low nitrogen content, *Bioresour. Technol.* 120 (2012) 13 – 18. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2012.06.007.
- [125] T. Stevanovic, Standard Testing Methods: Laboratory Manual of Wood Chemistry, Department of Wood and Forest Sciences of Université Laval, 2011.
- [126] TAPPI, Acid-insoluble lignin in wood and pulp, 1991.
- [127] B.L. Browning, Methods of Wood Chemistry, Interscience Publishers, 1967.
- [128] ASTM Standard D1102, Standard Test Method for Ash in Wood, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2007.
- [129] ASTM Standard E872, Standard Test Method for Volatile Matter in the Analysis of Particulate Wood Fuels, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2006.
- [130] W. Yan, T.C. Acharjee, C.J. Coronella, V.R. Vasquez, Thermal Pretreatment of Lignocellulosic Biomass, *Environ. Prog. Sustain. Energy*. 28 (2009) 435–440. doi:10.1002/ep.10385.
- [131] S.K. Hoekman, A. Broch, C. Robbins, Hydrothermal Carbonization (HTC) of Lignocellulosic Biomass, *Energy Fuels*. 25 (2011) 1802–1810. doi:10.1021/ef101745n.

- [132] M.G. Grønli, G. Várhegyi, C. Di Blasi, Thermogravimetric Analysis and Devolatilization Kinetics of Wood, *Ind. Eng. Chem. Res.* 41 (2002) 4201–4208. doi:10.1021/ie0201157.
- [133] International Energy Agency, Key world energy statistics, 2012.
- [134] J. Meng, J. Park, D. Tilotta, S. Park, The effect of torrefaction on the chemistry of fast-pyrolysis bio-oil, *Bioresour. Technol.* 111 (2012) 439 – 446. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2012.01.159.
- [135] E. Le Roux, P.N. Diouf, T. Stevanovic, Characterization of the properties of thermally pre-treated forest biomass, *J--J. Sci. Technol. For. Prod. Process.* 2 (2012) 33–37.
- [136] J. Grinins, B. Andersons, V. Biziks, I. Andersone, G. Dobele, Analytical pyrolysis as an instrument to study the chemical transformations of hydrothermally modified wood, *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 103 (2013) 36–41. doi:10.1016/j.jaap.2012.10.016.
- [137] M. Arias, O. Polvillo, J. Rodriguez, M. Hernandez, J. Gonzalez-Perez, F. Gonzalez-Vila, Thermal transformations of pine wood components under pyrolysis/gas chromatography/mass spectrometry conditions, *J. Anal. Appl. PYROLYSIS.* 77 (2006) 63–67. doi:10.1016/j.jaap.2005.12.013.
- [138] B. Zhang, Z. Zhong, K. Ding, Y. Cao, Z. Liu, Catalytic Upgrading of Corn Stalk Fast Pyrolysis Vapors with Fresh and Hydrothermally Treated HZSM-5 Catalysts Using Py-GC/MS, *Ind. Eng. Chem. Res.* 53 (2014) 9979–9984. doi:10.1021/ie404426x.
- [139] A. Heigenmoser, R. Fuchs, E. Windeisen, G. Wegener, Characterization of different wood samples using a new combined method of evolved gas analysis and pyrolysis–gas chromatography/mass spectrometry, *Wood Sci. Technol.* 46 (2012) 637–642. doi:10.1007/s00226-011-0435-x.
- [140] A. Bridgwater, D. Meier, D. Radlein, An overview of fast pyrolysis of biomass, *Org. Geochem.* 30 (1999) 1479–1493. doi:10.1016/S0146-6380(99)00120-5.
- [141] S. Kersten, M. Garcia-Perez, Recent developments in fast pyrolysis of ligno-cellulosic materials, *Curr. Opin. Biotechnol.* 24 (2013) 414 – 420. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.copbio.2013.04.003.
- [142] D. Mourant, Z. Wang, M. He, X.S. Wang, M. Garcia-Perez, K. Ling, et al., Mallee wood fast pyrolysis: Effects of alkali and alkaline earth metallic species on the yield and composition of bio-oil, *Fuel.* 90 (2011) 2915 – 2922. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2011.04.033.
- [143] H. Wang, R. Srinivasan, F. Yu, P. Steele, Q. Li, B. Mitchell, Effect of Acid, Alkali, and Steam Explosion Pretreatments on Characteristics of Bio-Oil Produced from Pinewood, *Energy Amp Fuels.* 25 (2011) 3758–3764. doi:10.1021/ef2004909.
- [144] E. Le Roux, P.N. Diouf, T. Stevanovic, Analytical pyrolysis of pretreated forest biomass, *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* submitted (2014).
- [145] W. Yan, J.T. Hastings, T.C. Acharjee, C.J. Coronella, V.R. Vásquez, Mass and Energy Balances of Wet Torrefaction of Lignocellulosic Biomass†, *Energy Fuels.* 24 (2010) 4738–4742. doi:10.1021/ef901273n.
- [146] M. Phanphanich, S. Mani, Impact of torrefaction on the grindability and fuel characteristics of forest biomass, *Bioresour. Technol.* 102 (2011) 1246 – 1253. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2010.08.028.



## Annexe 1 Biomasse



Billes de peuplier faux tremble (PFT)



Billes d'épinette blanche (EB)



Biomasse mise sous forme de copeaux



## Annexe 2 Prétraitement

Équation du facteur de sévérité :

$S = \log [\exp((T_{\text{hydro}} - 373)/14,75) * t_{\text{hydro}}]$  (inspiré des travaux de Overend *et al* [111] et Abatzoglou *et al* [112])

Avec  $T_{\text{hydro}}$ , la température du prétraitement (175 °C, 195 °C, 215 °C)

Et  $t_{\text{hydro}}$ , la durée du prétraitement (en min)

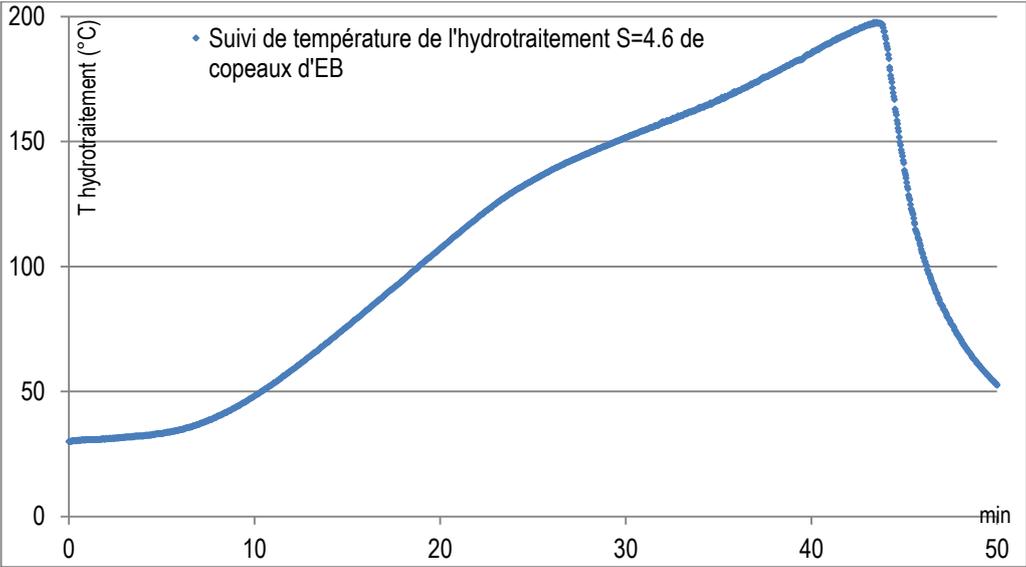
Détails du calcul du facteur de sévérité pour les trois répétitions d'hydrotraitement :

	Hydrotraitement	T réel °C	T réel en K	Temps min	(T-TREF)/14.75	Ro	S
Répétition 1	PFT 175 °C	177,9	450,9	36,13	5,28	7104,47	3,85
	PFT 195 °C	197	470	54,87	6,58	39388,85	4,60
	PFT 215 °C	217,1	490,1	56,33	7,94	157977,88	5,20
	EB 175 °C	177,3	450,3	37,37	5,24	7055,38	3,85
	EB 195 °C	200	473	46,9	6,78	41261,23	4,62
	EB 215 °C	218,5	491,5	47,73	8,03	147186,89	5,17

Répétition 2	PFT 175 °C	176,7	449,7	35,93	5,20	6513,11	3,81
	PFT 195 °C	198,7	471,7	47,43	6,69	38207,24	4,58
	PFT 215 °C	217,4	490,4	49,53	7,96	141761,39	5,15
	EB 175 °C	-	-	-	-	-	-
	EB 195 °C	197,7	470,7	43,5	6,62	32744,48	4,52
	EB 215 °C	216,5	489,5	47,43	7,90	127715,45	5,11

Répétition 3	PFT 175 °C	176,5	449,5	40,07	5,19	7165,75	3,86
	PFT 195 °C	199,2	472,2	47,73	6,73	39774,60	4,60
	PFT 215 °C	216,7	489,7	48,1	7,91	131287,73	5,12
	EB 175 °C	177,3	450,3	38,87	5,24	7338,58	3,87
	EB 195 °C	197,5	470,5	43,4	6,61	32229,23	4,51
	EB 215 °C	216,4	489,4	55,33	7,89	147981,22	5,17

Exemple de suivi en température d'un hydrotraitement :



Évolution de la couleur de la biomasse en fonction de la sévérité du prétraitement (exemple de l'épinette blanche) :



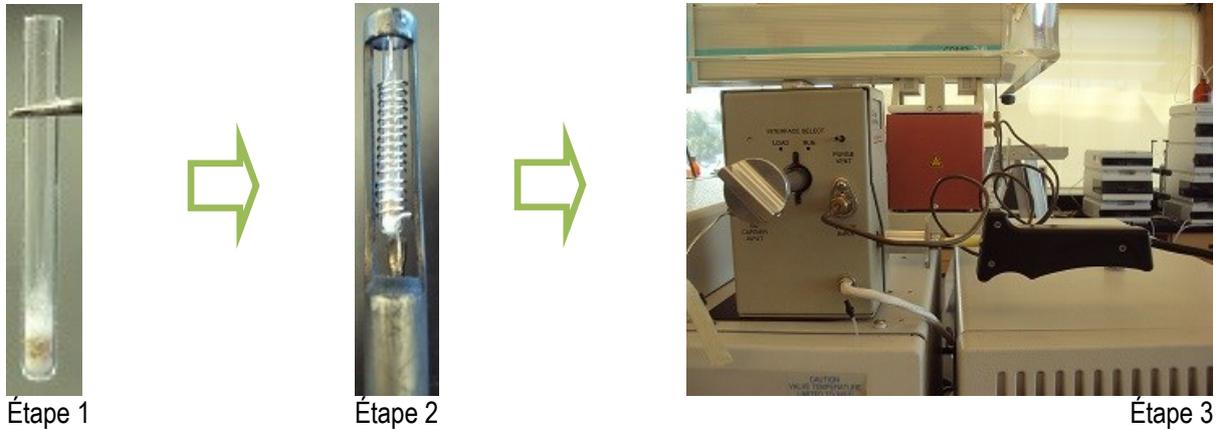
Tableaux des résultats de l'analyse chimique pour les toutes les répétitions d'hydrotraitement :

Biomasse étudiée	Cellulose KH (%)		Lignines (%)		Hémicelluloses (%)	
	%	erreur type	%	erreur type	%	erreur type
PFT brut	52,18	0,03	24,42	0,39	23,39	0,42
1 PFT S = 3,9 PFT S = 4,6 PFT S = 5,2	57,51	0,24	22,79	0,35	19,70	0,59
	73,18	0,63	19,86	0,27	6,95	0,91
	78,89	0,80	16,77	0,34	4,34	1,14
2 PFT S = 3,9 PFT S = 4,6 PFT S = 5,2	57,00	0,27	23,50	0,17	19,51	0,44
	71,74	0,58	20,78	0,37	7,49	0,96
	78,11	0,91	18,12	0,31	3,77	1,22
3 PFT S = 3,9 PFT S = 4,6 PFT S = 5,2	58,73	0,20	22,28	0,20	18,99	0,40
	71,17	0,65	19,28	0,32	9,56	0,96
	78,19	0,81	17,97	0,38	3,83	1,19
EB Brut	53,63	0,23	29,61	0,01	16,76	0,24
1 EB S = 3,9 EB S = 4,6 EB S = 5,2	57,19	0,15	28,95	0,07	13,86	0,21
	61,00	0,10	33,69	0,16	5,31	0,26
	64,04	0,26	35,88	0,29	0,08	0,56
2 EB S = 3,9 EB S = 4,6 EB S = 5,2	57,46	0,10	30,92	0,36	11,62	0,46
	59,43	0,15	34,65	0,25	5,92	0,40
	63,19	0,22	36,23	0,22	0,58	0,44
3 EB S = 3,9 EB S = 4,6 EB S = 5,2	54,90	0,12	30,33	0,40	14,77	0,51
	58,89	0,11	33,93	0,39	7,18	0,50
	63,15	0,25	35,50	0,16	1,35	0,41



## Annexe 3 Analyse Py-GC/MS

Principe de la Py-GC/MS :



Étape 1 : l'échantillon de biomasse est placé à l'intérieur d'un tube de quartz. Il est bloqué par deux morceaux de coton de quartz

Étape 2 : le tube est ensuite inséré dans la sonde du pyrolyseur

Étape 3 : La sonde est introduite au niveau du boîtier faisant l'interface entre le pyrolyseur et la GC/MS

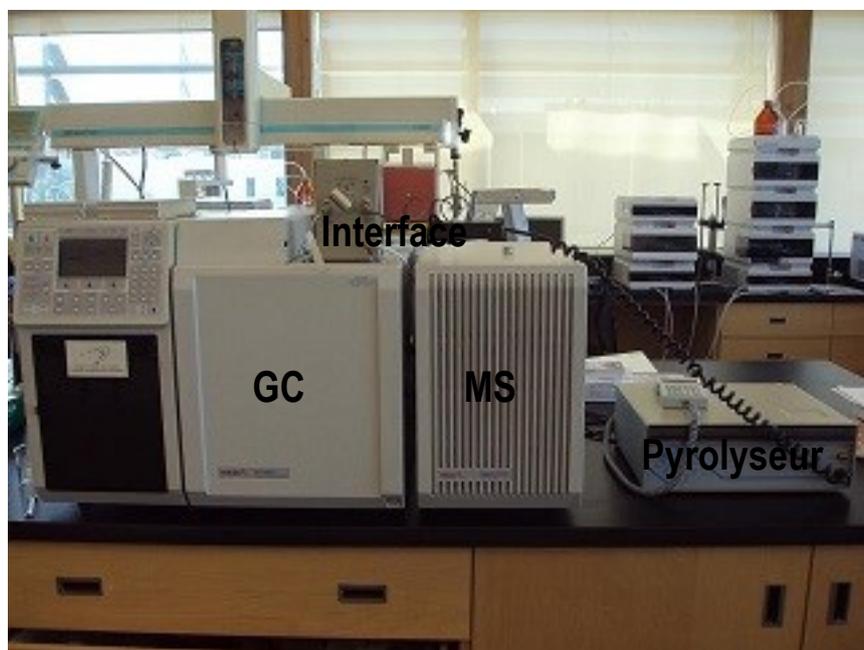


Tableau des composés identifiés après pyrolyse analytique d'échantillons d'épinette noire effectuée à 450°C à la vitesse de 1000°C/min

PFT brut 1				PFT brut 2				Tr moyen	% relatif moyen	ecart type	ion parent	Molécules
Tr	Aire	S/B	% relatif	Tr	Aire	S/B	% relatif					
2.51	1.88E+06	1963	4.7%	2.54	1.91E+06	520	5.7%	2.53	5.21%	0.76%	60	acide acétique
6.61	3.66E+05	238	0.9%	6.60	1.27E+05	443	0.4%	6.60	0.65%	0.37%	96	furfural ?
8.55	3.84E+05	340	1.0%	8.55	2.38E+05	727	0.7%	8.55	0.84%	0.17%	116 ?	5-hydroxymethyldihydrofuran-2-one ?
9.49	2.29E+05	227	0.6%	9.49	1.61E+05	394	0.5%	9.49	0.53%	0.06%	98	cyclopentanedione
10.85	2.21E+05	187	0.5%	10.84	1.71E+05	192	0.5%	10.84	0.53%	0.02%	114	3-acetyldihydro-2(3H)-furanone
11.36	3.92E+05	379	1.0%	11.35	2.27E+05	272	0.7%	11.36	0.83%	0.21%	94	Phenol
11.77	1.60E+05	75	0.4%	11.76	1.45E+05	73	0.4%	11.76	0.42%	0.03%	112	2H-pyran-2,6(3H)-dione
12.07	1.33E+06	624	3.3%	12.05	7.08E+05	496	2.1%	12.06	2.71%	0.83%	114	3-methyl-2,4(3H,5H)-furanone
14.86	2.73E+05	46	0.7%	14.85	2.61E+05	128	0.8%	14.85	0.73%	0.07%	124	2-methoxyphenol/guaiacol
15.15	4.34E+05	945	3.4%	15.18	1.47E+06	527	4.4%	15.17	3.90%	0.76%	128	sucres ?
15.19	9.17E+05	936										
16.15	2.52E+05	248	0.6%	16.15	2.26E+05	267	0.7%	16.15	0.65%	0.04%	114	?
16.83	2.14E+05	274	0.5%	16.82	1.58E+05	254	0.5%	16.82	0.50%	0.04%	128	2-methoxy-2,3-dihydro-furan-3-carboxaldehyde
17.14	4.52E+05	252	1.1%	17.12	3.98E+05	584	1.2%	17.13	1.16%	0.05%	122	benzoic acid
17.32	2.32E+05	106	0.6%	17.30	1.44E+05	303	0.4%	17.31	0.51%	0.10%	138	2,3-dihydroxybenzaldehyde
18.06	6.50E+05	228	1.6%	18.05	6.73E+05	407	2.0%	18.05	1.82%	0.29%	138	2-methoxy-4-methylphenol/4-methylguaiacol
18.80	1.60E+05	114	1.0%	18.81	4.28E+05	239	1.3%					2,3-dihydrobenzofuran ?
18.84	2.43E+05	140						18.82	1.15%	0.20%	120	2-methylbenzaldehyde ?
18.98	1.50E+05	70	0.4%	18.94	1.97E+05	115	0.6%	18.96	0.48%	0.15%	114 ?	3-hydroxycyclohexanone ?
19.11	3.59E+05	164	0.9%	19.10	6.20E+05	316	1.9%	19.11	1.38%	0.69%	126	5-hydroxymethyl-2-furancarboxaldehyde/HMF
19.18	1.50E+05	118	0.4%				0.0%	19.18	0.19%	0.26%	96 ?	2-cyclohexen-1-one ?
19.97	2.36E+05	118	0.6%	19.96	2.80E+05	225	0.8%	19.97	0.71%	0.18%	140	3 methoxycatechol (3-methoxy-1,2-benzendiol)
20.17	2.00E+05	56	0.5%	20.16	1.17E+05	73	0.4%	20.17	0.42%	0.10%		sucres ?
20.27	1.05E+05	36	0.3%	20.26	1.63E+05	64	0.5%	20.26	0.37%	0.16%	152 ?	sucres ?
20.43	4.64E+04	13	0.1%	20.47	1.57E+05	87	0.5%	20.45	0.29%	0.25%	152	4-ethyl-2-methoxyphenol/4-ethylguaiacol
20.68	4.40E+04	7	0.1%	20.65	3.80E+04	5	0.1%	20.67	0.11%	0.00%	102	3-methyl-2-pentanol
20.79	5.38E+04	30	0.3%	20.79	1.15E+05	104	0.3%	20.80	0.31%	0.05%	124	4-methyl-1,2-benzendiol
20.84	5.38E+04	28										
21.13	1.39E+05	49	0.3%	21.13	1.39E+05	49	0.4%	21.13	0.38%	0.05%		sucres ?
21.34	2.79E+05	212	0.7%	21.35	3.47E+05	377	1.0%	21.35	0.87%	0.25%	144 ?	?
21.52	6.51E+05	1159	1.6%	21.50	7.72E+05	1473	2.3%	21.51	1.97%	0.50%	150	4-vinyl-2-methoxyphenol/4-vinylguaiacol

22.50	9.36E+05	2016	2.3%	22.47	9.32E+05	2224	2.8%	22.48	2.57%	0.34%	154	2,6-dimethoxy-phenol/syringol
22.64	6.66E+04	187	0.2%	22.62	9.76E+04	79	0.3%	22.63	0.23%	0.09%	164	2-methoxy-4-(2-propenyl)-phenol/eugenol
22.71	3.33E+04	85	0.1%	22.69	6.14E+04	21	0.2%	22.70	0.13%	0.07%	154	3,4-dimethoxyphenol
23.11	4.72E+05	319	1.2%	23.10	5.96E+05	196	1.8%	23.10	1.48%	0.44%	126	benzenetriol ?
23.43	3.89E+05	244	1.0%	23.41	3.35E+05	193	1.0%	23.42	0.99%	0.03%	144 ?	1,3-diethoxy-2-methylene propane?
23.81	1.72E+05	280	0.4%	23.79	2.21E+05	195	0.7%	23.80	0.55%	0.17%	152	Vanillin
24.71	1.31E+05	78	0.3%	24.70	9.48E+04	52	0.3%	24.70	0.31%	0.03%	168 ?	2,5-dihydroxy-benzeneacetic acid ?
24.96	7.00E+05	1261	1.7%	24.93	7.40E+05	805	2.2%	24.94	1.98%	0.34%	168	4-hydroxy-3-methoxy benzoic acid/vanillic acid
25.13	4.16E+05	711	1.0%	25.11	4.50E+05	483	1.4%	25.12	1.19%	0.22%	164	Isoeugenol
25.27	2.67E+05	223	0.7%	25.25	1.94E+05	95	0.6%	25.26	0.62%	0.06%	166	Dihydroeugenol
25.89	7.94E+04	56	0.2%	25.86	8.59E+04	50	0.3%	25.87	0.23%	0.04%	162	6-methoxy-3-methylbenzofuran
26.01	1.54E+05	112	0.4%	25.98	1.65E+05	81	0.5%	25.99	0.44%	0.08%	166	1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-ethanone/acetovanillin one
26.53	2.43E+06	2034	6.0%	26.55	2.98E+06	470	9.0%	26.54	7.51%	2.07%	162	Levoglucosan
26.87	2.20E+05	872	0.5%	26.84	3.08E+05	217	0.9%	26.85	0.74%	0.27%	182	4-ethyl syringol
27.01	1.85E+05	492	0.5%	26.99	1.82E+05	109	0.5%	27.00	0.50%	0.06%	180	1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-2-propanone/guaiacyl acetone
27.42	2.12E+05	453	0.5%	27.41	1.89E+05	69	0.6%	27.42	0.55%	0.03%		sucres ?
27.71	1.02E+05	239	0.3%	27.71	1.39E+05	57	0.4%	27.71	0.34%	0.12%	178	2-methoxy-alpha,5-dimethyl-benzeneacetaldehyde
27.88	2.04E+06	10526	5.1%	27.85	2.03E+06	1320	6.1%	27.86	5.59%	0.73%	180	1-(3,4-dimethoxyphenyl)ethanone/acetoveratrone/dimethoxyacetophenone
28.39	1.50E+05	120	0.4%	28.36	1.48E+05	163	0.4%	28.38	0.41%	0.05%	176	?
28.50	3.04E+04	54	0.1%	28.48	2.52E+04	86	0.1%	28.49	0.08%	0.00%	176 ?	?
28.68	5.07E+05	576	1.3%	28.66	4.13E+05	572	1.2%	28.67	1.25%	0.01%	194	4-allyl-syringol/methoxy eugenol (2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl)-phenol)
28.85	3.34E+04	37	0.1%	28.83	7.71E+04	62	0.2%	28.84	0.16%	0.11%	196	4-propyl-syringol (2,6-dimethoxy-4-propylphenol)
29.33	1.95E+05	151	0.5%	29.33	1.51E+05	166	0.5%	29.33	0.47%	0.02%	178	?
29.43	6.53E+04	61	0.2%	29.40	1.02E+05	96	0.3%	29.41	0.24%	0.10%	194	?
29.84	2.40E+05	300	0.6%	29.81	2.31E+05	325	0.7%	29.82	0.65%	0.07%	194	3-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-propenoic acid/ferulic acid ?
30.07	5.04E+05	525	1.3%	30.04	4.85E+05	345	1.5%	30.05	1.36%	0.15%	182	Homovanillic acid (4-hydroxy-3-methoxy benzeneacetic acid) 4-hydroxy-3,5-dimethoxybenzaldehyde/syringaldehyde

30.35	1.18E+05	89	0.3%	30.34	1.86E+05	95	0.6%	30.35	0.43%	0.19%	180	coniferyl alcohol (4-(3-hydroxy-1-propenyl)-2-methoxyphenol)
30.53	2.55E+05	212	0.6%	30.51	2.33E+05	136	0.7%	30.52	0.67%	0.05%	192	7-methoxybenzofuran-2-carboxylic acid ?
30.68	1.34E+05	107	0.3%	30.66	1.28E+05	52	0.4%	30.67	0.36%	0.04%	192	4-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-3-buten-2-one
31.02	1.66E+06	1622	4.1%	30.99	1.57E+06	810	4.7%	31.01	4.43%	0.42%	194	allyl syringol ?
31.66	2.84E+05	343	0.7%	31.63	2.65E+05	122	0.8%	31.64	0.75%	0.06%	196	1-(4-hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl)ethanone/acetosyringone
31.78	4.30E+05	571	1.1%	31.74	4.49E+05	129	1.4%	31.76	1.21%	0.20%	178	4-hydroxy-3-methoxycinnamaldehyde/coniferyl aldehyde
31.87	9.09E+05	976	2.3%	31.85	1.09E+06	726	3.3%	31.86	2.77%	0.72%	180	4-(3-hydroxy-1-propenyl)-2-methoxyphenol/coniferyl alcohol
32.24	4.49E+04	67	0.1%	32.21	2.67E+04	30	0.1%	32.22	0.10%	0.02%		tetradecanoic acid ?
32.38	6.03E+05	595	1.5%	32.36	4.55E+05	328	1.4%	32.37	1.43%	0.09%	210	1-(2,6-dihydroxy-4-methoxyphenyl)-1-butanone/desaspindol ?
32.48	2.83E+04	55	0.1%	32.46	8.28E+04	49	0.2%	32.47	0.16%	0.13%	212	propiosyringone ? syringyl acetone ?
33.44	9.59E+04	204	0.2%	33.42	1.09E+05	91	0.3%	33.43	0.28%	0.06%	210	1,4,5-trimethoxybenzyl ether
33.60	1.37E+05	203	0.3%	33.57	1.55E+05	82	0.5%	33.59	0.40%	0.09%	210	2,5-dimethoxybenzenemethanol acetate
33.86	7.12E+04	61	0.2%	33.83	5.45E+04	40	0.2%	33.84	0.17%	0.01%	206	4-phenyl propiophenone
34.37	9.03E+04	258	0.2%	34.35	1.97E+05	300	0.6%	34.36	0.41%	0.26%	278 ?	1-(3-methoxymethyl)-2,4,6-trimethyl phenyl)ethanone
34.95	6.07E+04	141	0.2%	34.93	8.03E+04	112	0.2%	34.94	0.20%	0.06%	212	bis(2-methylpropyl) ester 1,2-benzenedicarboxylic acid
35.43	2.80E+05	574	0.7%	35.40	3.82E+05	470	1.1%	35.41	0.92%	0.32%	210	3,5-dimethoxy-4-hydroxyphenylacetic acid/homosyringic acid
36.40	2.21E+06	1150	5.5%	36.33	9.21E+05	984	2.8%	36.36	4.14%	1.93%	256	sinapyl alcohol
36.80	1.47E+06	1287	3.7%	36.77	1.39E+06	1745	4.2%	36.79	3.92%	0.38%	208	hexadecanoic acid
36.99	1.05E+06	1091	2.6%	36.97	1.99E+06	1434	6.0%	36.98	4.30%	2.38%	210	3,5-dimethoxy-4-hydroxycinnamaldehyde/sinapaldehyde
40.15	8.29E+06	1967	20.6%	40.07	1.64E+06	859	4.9%	40.11	12.78%	11.08%	284	sinapyl alcohol
												octadecanoic acid

Tableau des composés identifiés après pyrolyse analytique d'échantillons d'épinette noire effectuée à 450°C à la vitesse de 1000°C/min.

EB brut 1				EB brut 2				Tr moyen	% relatif	ecart type	ion parent	molécules
Tr	Aire	S/B	% relatif	Tr	Aire	S/B	% relatif					
2.43	6.62E+05	344	1.48%	2.28	1.43E+05	615	4.15%	2.40	2.81%	1.89%	60	acide acétique
				2.48	1.91E+06	145 2						
4.86	4.22E+04	83	0.09%	4.86	3.71E+05	359	0.75%	4.86	0.42%	0.46%	?	?
5.32	3.10E+04	177	0.07%	5.31	3.65E+05	558	0.74%	5.32	0.40%	0.47%	?	?
6.55	9.02E+04	233	0.20%	6.54	2.74E+05	295	0.55%	6.54	0.38%	0.25%	96	furfural
7.20	1.24E+05	188	0.28%	7.19	2.88E+05	184	0.58%	7.19	0.43%	0.21%	98	furanmethanol
8.49	2.45E+04	19	0.05%	8.48	1.89E+05	161	0.38%	8.48	0.22%	0.23%	116 ?	5-hydroxymethyldihydrofuran-2-one ?
8.98	5.76E+04	48	0.13%	8.97	1.88E+05	189	0.38%	8.98	0.25%	0.18%		2(5H)-furanone
9.22	2.44E+05	108	0.55%	9.21	3.97E+05	239	0.80%	9.22	0.67%	0.18%	?	?
9.47	7.83E+05	262	1.75%	9.48	1.23E+06	893	2.48%	9.47	2.12%	0.52%	98	cyclopentanedione ? cyclohexanone ?
10.79	2.00E+05	95	0.45%	10.78	2.44E+05	359	0.49%	10.78	0.47%	0.03%	114	3-acetyldihydro-2(3H)-furanone
11.69	2.13E+05	41	0.48%	11.72	4.07E+05	144	0.82%	11.70	0.65%	0.24%	94	phenol
11.98	4.13E+05	225	0.92%	12.00	6.14E+05	537	1.24%	11.99	1.08%	0.22%	112	2H-pyran-2,6(3H)-dione
12.39	5.44E+04	21	0.12%	12.39	9.28E+04	47	0.19%	12.39	0.15%	0.05%	114	3-methyl-2,4(3H,5H)-furanone
12.78	4.01E+05	90	0.89%	12.77	3.66E+05	115	0.74%	12.78	0.82%	0.11%	112	? 2-hydroxy-3-methyl-2-cyclopenten-1-one ? 3-methyl-1,2-cyclopentanedione ?
13.22	2.11E+05	52	0.47%	13.31	1.86E+05	90	0.38%	13.27	0.42%	0.07%	114	4,5-dimethyl-1,3-dioxol-2-one ?
				13.46	3.19E+05	86	0.64%	13.46	0.64%		128 ?	dihydro-5-isopropyl-3-(2H)-furanone ?
13.73	3.03E+05	13	0.68%	13.75	5.41E+05	135	1.09%	13.74	0.88%	0.29%	?	?
14.01	4.60E+05	44	1.03%	14.06	5.01E+05	124	1.01%	14.03	1.02%	0.01%	112	2-furancarboxylic acid ?
14.79	1.05E+06	391	2.34%	14.81	1.42E+06	850	2.87%	14.80	2.61%	0.37%	128	2-methoxy-phenol/guaiacol
15.10	1.85E+06	888	4.13%	15.14	1.69E+06	708	3.40%	15.12	3.76%	0.52%	128 ?	SUCRES
15.54	1.71E+05	128	0.38%	15.57	2.17E+05	118	0.44%	15.56	0.41%	0.04%	126	3-hydroxy-2-methyl-4H-pyran-4-one/maltol
16.09	2.51E+05	179	0.56%	16.13	2.79E+05	190	0.56%	16.11	0.56%	0.00%	114	3-methyl-2,4(3H,5H)-furanone ?
				16.64	2.47E+05	148	0.50%	16.64	0.50%		?	?
16.75	2.76E+05	93	0.62%	16.80	2.70E+05	160	0.54%	16.78	0.58%	0.05%	128	2-methoxy-2,3-dihydro-furan-3-carboxaldehyde
17.05	3.99E+05	281	0.89%	17.08	4.18E+05	208	0.84%	17.06	0.87%	0.03%	?	? sucres ?
17.24	1.14E+05	54	0.25%	17.26	2.19E+05	184	0.44%	17.25	0.35%	0.13%	138	2,3-dihydroxy-benzaldehyde

17.50	3.53E+05	62	0.79%	17.60	1.67E+05	33	0.34%	17.55	0.56%	0.32%	?	? sueres ?
17.69	1.75E+05	18	0.39%	17.75	3.30E+05	52	0.66%	17.72	0.53%	0.19%	142	3,5-dihydroxy-2-mehtyl-4H-pyran-4-one
18.00	1.79E+06	220	3.99%	17.99	3.02E+06	460	6.09%	17.99	5.04%	1.48%	138	2-methoxy-4-methyl-phenol/4-methyl guaiacol
18.24	1.56E+05	9	0.35%	18.27	9.29E+04	5	0.19%	18.26	0.27%	0.11%	?	?
18.45	1.28E+05	0	0.29%	18.43	8.29E+04	0	0.17%	18.44	0.23%	0.08%	152 ?	?
				18.59	3.58E+05	19	0.72%	18.59	0.72%		126 ?	2-ethyl-cyclohexanone ? 2-methyl-cyclohexanedione ?
18.75	4.67E+05	30	1.04%	18.77	6.53E+05	27	1.32%	18.76	1.18%	0.19%	120 ?	2-methyl-benzaldehyde ? sueres ?
19.02	7.68E+05	193	1.71%	19.07	1.35E+06	310	2.72%	19.05	2.22%	0.71%	126	5-hydroxymethyl-2-furancarboxaldehyde
19.37	4.71E+05	40	1.05%	19.37	3.48E+05	165	0.70%	19.37	0.88%	0.25%	152 ?	3,4-dimethoxytoluene ?
				19.56	5.51E+05	222	1.11%	19.56	1.11%		128	4-hydroxy-3,5-dimethyl-2(5H)-furanone ?
19.88	2.00E+05	60	0.45%	19.92	4.03E+05	232	0.81%	19.90	0.63%	0.26%	140	3-methoxy-1,2-benzendiol
20.13	2.04E+05	71	0.46%	20.29	1.31E+05	69	0.26%	20.21	0.36%	0.14%		sueres ?
20.40	3.52E+05	96	0.79%	20.43	5.05E+05	609	1.02%	20.42	0.90%	0.16%	152	4-ethyl-2-methoxy-phenol/4-ethyl guaiacol
				20.65	8.56E+04	27	0.17%	20.65	0.17%		102 ?	3-methyl-2-pentanol ?
20.73	5.01E+05	147	1.12%	20.76	2.39E+05	194	0.48%	20.75	0.80%	0.45%	124	4-methyl-1,2-benzendiol ?
											?	?
				20.87	8.91E+04	41	0.18%	20.87	0.18%		?	?
21.17	2.86E+05	52	0.64%	21.37	8.37E+05	749	1.69%	21.27	1.16%	0.74%	144 ?	sueres ?
21.45	1.82E+06	483	4.07%	21.48	3.05E+06	516 8	6.15%	21.46	5.11%	1.47%	150	4-vinyl-2-methoxy-phenol/4-vinyl guaiacol
				21.69	3.06E+04	36	0.06%	21.69	0.06%		138	3-methoxy-5-methyl phenol ?
21.99	3.20E+04	0	0.07%	22.02	5.76E+04	46	0.12%	22.00	0.09%	0.03%	?	sueres ?
				22.27	2.22E+04	42	0.04%	22.27	0.04%		134	4-(2-propenyl)-phenol/chavicol ?
22.56	3.08E+05	65	0.69%	22.58	5.01E+05	609	1.01%	22.57	0.85%	0.23%	164	2-methoxy-4-(2-propenyl)-phenol/eugenol
				22.66	8.03E+04	49	0.16%	22.66	0.16%		166 ?	4-ethyl-1,2-dimehtoxy benzene ?
											186 ?	undecanoic acid ?
22.76	1.08E+05	0	0.24%	22.85	1.89E+05	114	0.38%	22.80	0.31%	0.10%	166	G ?
23.04	5.38E+05	114	1.20%	23.14	7.01E+05	105	1.41%	23.09	1.31%	0.15%	126 ?	1,2,4-benzenetriol ?
23.35	6.02E+05	222	1.34%					23.37	0.90%	0.62%	?	? sueres ?
				23.40	2.30E+05	207	0.46%				98 ?	?
				23.62	8.70E+04	76	0.18%	23.62	0.18%		126 ?	?
											164	?
											140	methoxy-benzenediol
23.73	4.68E+05	151	1.04%	23.77	9.17E+05	101	1.85%	23.75	1.45%	0.57%	152	vanillin



29.76	4.92E+05	248	1.10%	29.79	1.25E+06	518	2.52%	29.78	1.81%	1.01%	182	3-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-propenoic acid/ferulic acid ? Homovanillic acid (4-hydroxy-3-methoxy benzeneacetic acid)
30.01	1.11E+05	20	0.25%	30.05	2.01E+04	10	0.04%	30.03	0.14%	0.15%	190	1-(5-(2-furanylmethyl)-2-furanyl)-ethanone ?
30.29	4.30E+05	160	0.96%	30.32	2.09E+05	143	0.42%	30.31	0.69%	0.38%	180	4-(3-hydroxy-1-propenyl)-2-methoxyphenol/conifer yl alcohol
				30.43	1.24E+05	72	0.25%	30.43	0.25%		204 ? 210 ?	
30.61	9.59E+04	32	0.21%	30.62	1.41E+05	102	0.28%	30.62	0.25%	0.05%	192	4-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-3-buten-2-one
30.76	1.24E+05	39	0.28%					30.76	0.28%		?	?
				30.80	1.62E+05	48	0.33%	30.80	0.33%		204	?
31.45	1.18E+05	37	0.26%	31.48	1.58E+05	81	0.32%	31.47	0.29%	0.04%	196	4-hydroxy-3-methoxy methyl ester benzeneacetic acid/homovanillic acid methyl ester
31.76	1.08E+06	1940	2.40%	31.76	2.22E+06	239 6	4.47%	31.76	3.44%	1.46%	178	4-hydroxy-3-methoxycinnamaldehyde/coniferyl aldehyde
31.81	1.93E+06	757	4.31%	31.86	3.15E+06	252 4	6.35%	31.83	5.33%	1.45%	180	4-(3-hydroxy-1-propenyl)-2-methoxyphenol/conifer yl alcohol
32.17	7.51E+04	104	0.17%	32.18	2.29E+04	27	0.05%	32.18	0.11%	0.09%	228 ?	tetradecanoic acid
32.39	1.20E+05	64	0.27%	32.44	9.75E+04	86	0.20%	32.41	0.23%	0.05%	224 ?	2,3-dimethoxy-benzenebutyric acid
33.17	2.46E+04	9	0.05%	33.24	3.70E+04	34	0.07%	33.21	0.06%	0.01%	198	?
34.31	2.59E+05	466	0.58%	34.33	9.42E+04	473	0.19%	34.32	0.38%	0.28%	?	methyl hexadecanoate ? bis (2-methylpropyl)-1,2-benzenedicarboxylic acid ester ?
35.06	5.84E+04	11	0.13%	35.09	6.47E+04	130	0.13%	35.07	0.13%	0.00%	202	methyl-2-methylinden-3-one carboxylate ?
36.31	3.84E+06	935	8.58%	36.31	1.08E+06	885	2.18%	36.31	5.38%	4.53%	256	hexadecanoic acid
36.68	5.44E+04	78	0.12%	36.71	9.90E+04	55	0.20%	36.70	0.16%	0.06%	208	3,5-dimethoxy-4-hydroxycinnamaldehyde/sinapaldehyde
38.19	8.46E+04	31	0.19%	38.23	5.80E+04	54	0.12%	38.21	0.15%	0.05%	?	?
39.39	1.53E+04	46	0.03%	39.38	1.29E+04	36	0.03%	39.39	0.03%	0.01%	?	methyl octadecanoate ? octadecanoic acid methyl ester ?
39.51	4.66E+04	75	0.10%	39.51	8.34E+04	141	0.17%	39.51	0.14%	0.05%	?	?
40.07	9.41E+06	1711	21.02%	40.06	1.90E+06	227 6	3.83%	40.06	12.42%	12.15%		octadecanoic acid

## Annexe 4 Pyrolyse Auger

Avancement de la pyrolyse vu à travers le hublot situé au niveau du premier condensateur :



Premières vapeurs de pyrolyse



Début de la condensation, gouttelettes et ruissellement de l'huile sur le hublot



Création d'un fond d'huile pyrolytique dans le hublot



Pyrolyse

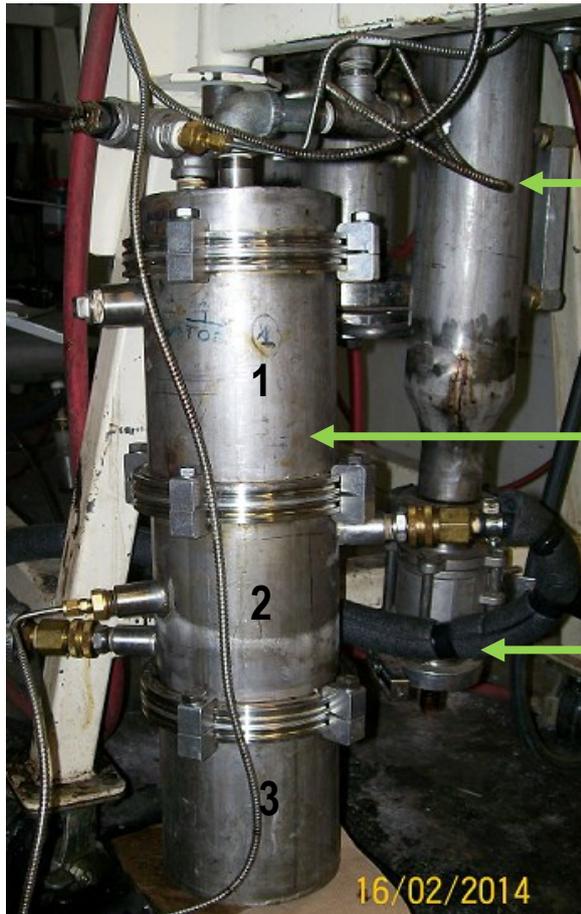


Dernières vapeurs de pyrolyse.



Fin de pyrolyse, absence de vapeurs de pyrolyse.

Le second condensateur est divisé en trois parties :



Premier condensateur

Second condensateur

Tuyau amenant le mélange glycol/eau au condensateur

Vue intérieure des parties 1 et 2 du second condensateur :



Partie 1



Partie 2

La structure interne du deuxième condensateur ne permet pas une grande récupération d'huile.

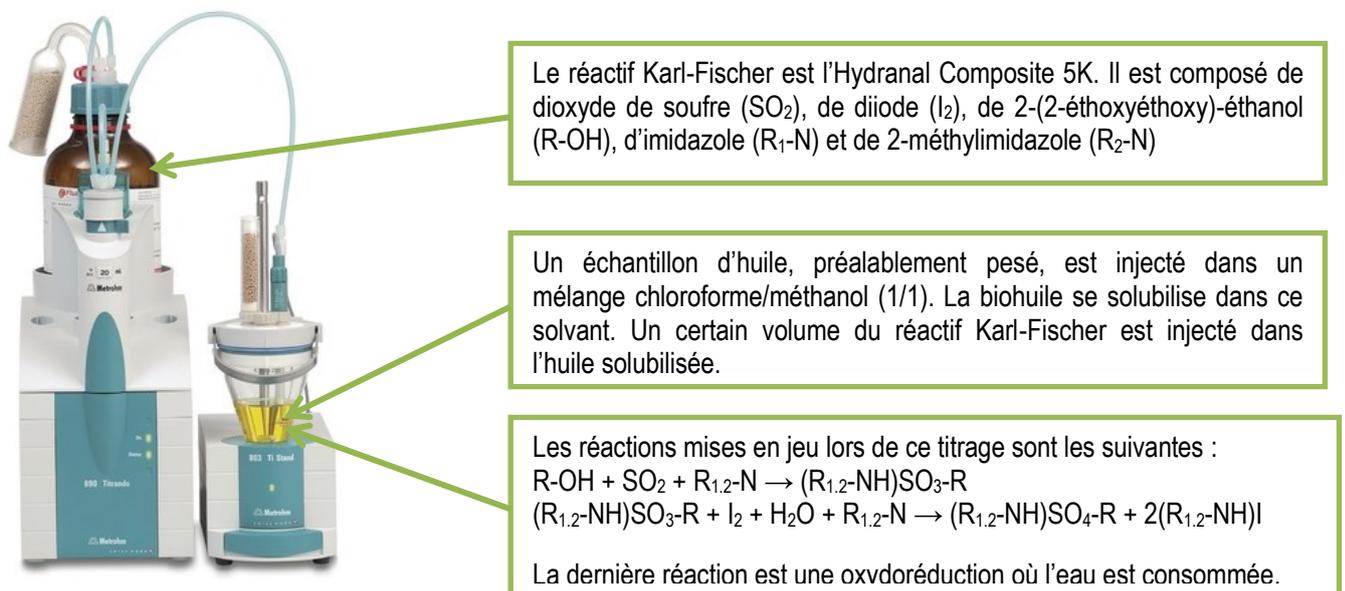


## Annexe 5 Propriétés physiques et chimiques de l'huile pyrolytique

L'analyse des propriétés de la biohuile s'est effectuée par rapport à la norme ASTM D7544 09 et au guide VTT PUBLICATIONS 731.

Détermination de la teneur en eau par la méthode de titration Karl-Fischer de l'huile pyrolytique :

La mesure est un titrage volumétrique de l'eau contenue dans un échantillon d'huile pyrolytique par un réactif Karl-Fischer.



Titreur Karl-Fischer (890 Titrando + 803 Ti-Stand, Metrohm)

Il y a un rapport 1 pour 1 dans la consommation de mole de et de mole d'eau. Ainsi en connaissant le volume de réactif Karl-Fischer utilisé lors du titrage, il est possible de remonter jusqu'à la teneur en eau de l'échantillon d'huile pyrolytique.

Détermination du pouvoir calorifique supérieur (PCS) de l'huile pyrolytique :

Pour les bois brut et prétraités, la mesure de PCS est directement prise sur une pastille constituée de sciure de bois.

Échantillon	Humidité base humide (%)	Pouvoir calorifique supérieur (MJ/kg)	Pouvoir calorifique supérieur, sec (MJ/kg)	Pouvoir calorifique net (MJ/kg)	Pouvoir calorifique inférieur, sec (MJ/kg)
boisPFTS0-1	3.5	18.78	19.45	17.39	18.10
boisPFTS0-2	3.5	18.80	19.47	17.41	18.12
boisPFTS0-3	3.5	18.67	19.33	17.28	17.98
<i>moyenne</i>		<i>18.75</i>	<i>19.42</i>	<i>17.36</i>	<i>18.07</i>
<i>écart type</i>		<i>0.07</i>			
boisPFTS4.6-1	2.4	19.19	19.67	17.82	18.33
boisPFTS4.6-2	2.4	19.16	19.64	17.79	18.29
boisPFTS4.6-3	2.4	19.14	19.62	17.77	18.27
<i>moyenne</i>		<i>19.17</i>	<i>19.65</i>	<i>17.79</i>	<i>18.30</i>
<i>écart type</i>		<i>0.03</i>			

Afin de déterminer le PCS de l'huile pyrolytique, cette dernière doit être versée à l'intérieur d'une capsule en gélatine. Le PCS mesuré par la bombe est alors celui du système capsule plus biohuile. La part de la capsule est ensuite retranchée du total afin de connaître la valeur pour l'huile.

Échantillon	Pouvoir calorifique(MJ/kg)
GELE-8	18.99
GELE-7	18.91
GELE-6	19.06
<i>moyenne</i>	<i>18.99</i>
<i>écart type</i>	<i>0.07</i>



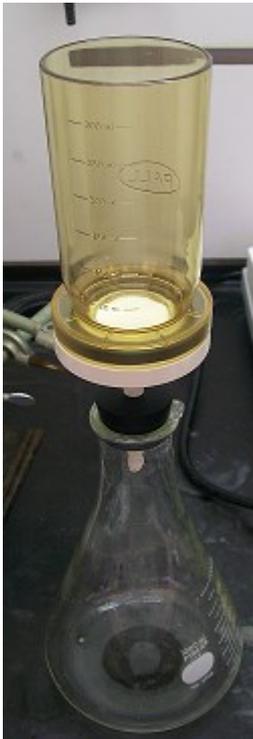
Échantillon	Masse capsule	Masse biohuile	Masse totale	PCS total (MJ/kg)	Part de la capsule (MJ/kg)	PCS biohuile (MJ/kg)	<i>Moyenne (MJ/kg)</i>	<i>Écart type (MJ/kg)</i>
oilPFTS020-1	0.1145	0.6792	0.7937	13.792	0.0022	12.9154	<i>13.01</i>	<i>0.15</i>
oilPFTS020-2	0.1147	0.6716	0.7863	13.819	0.0022	12.9361		
oilPFTS020-3	0.1139	0.6959	0.8098	14.005	0.0022	13.1892		
oilPFTS019-1	0.1100	0.7109	0.8209	13.966	0.0021	13.1885	<i>13.19</i>	<i>0.05</i>
oilPFTS019-2	0.1104	0.6859	0.7963	13.954	0.0021	13.1430		
oilPFTS019-3	0.1125	0.6752	0.7877	14.063	0.0021	13.2415		
oilPFTS4.618-1	0.1105	0.6922	0.8027	14.009	0.0021	13.2143	<i>13.26</i>	<i>0.05</i>
oilPFTS4.618-2	0.1116	0.7125	0.8241	14.085	0.0021	13.3162		
oilPFTS4.618-3	0.1120	0.7445	0.8565	14.011	0.0021	13.2615		
oilPFTS4.617-1	0.1169	0.7712	0.8881	15.723	0.0022	15.2273	<i>15.33</i>	<i>0.09</i>
oilPFTS4.617-2	0.1107	0.7286	0.8393	15.845	0.0021	15.3668		
oilPFTS4.617-3	0.1135	0.7314	0.8449	15.867	0.0022	15.3825		

Détermination de la teneur en solides de l'huile pyrolytique :

Pour la mesure de la teneur en matières solides, 1 gramme d'huile est solubilisé dans 100 mL de méthanol.



Le mélange est ensuite filtré sous vide à travers un filtre de fibre de verre de porosité 1 mm préalablement pesé. Une fois la filtration terminée, le filtre est placé à 105 °C pendant une heure puis pesé. La différence de masse correspond aux matières solides.



Système de filtration



Filtre après filtration

Détermination de la teneur en cendres de l'huile pyrolytique :

Dans un creuset, d'abord en porcelaine puis en nickel-chrome, sont versés 1,5 grammes d'huile. A l'aide d'une plaque chauffante, l'huile est mise à bouillir avec précaution jusqu'à ce qu'il ne reste plus qu'un résidu carboné au fond du creuset.



Les creusets sont ensuite passés dans un four à moufle 8 heures à 775 °C.

Mesure de densité de l'huile pyrolytique :



La capacité du flacon est de 25 mL. Une calibration avec de l'eau est d'abord effectuée puis vient le tour de l'huile pyrolytique.

Mesure de la viscosité dynamique de l'huile pyrolytique :



Viscosimètre rotationnel (DV-II + Pro viscometer, Brookfield)

Mesure du point éclair de l'huile pyrolytique :

Le point éclair est la température la plus basse à laquelle l'huile émet des vapeurs qui au contact de l'air ambiant forme un mélange gazeux pouvant s'enflammer sous l'effet d'une source d'ignition.

La mesure se déroule en plusieurs étapes. Tout d'abord, l'huile est versée dans la cuve de l'appareil.



Cette cuve est ensuite portée dans l'appareil de mesure où l'huile est chauffée doucement. À intervalles réguliers, un allumeur électrique est dirigé dans la cuve afin de procéder au test d'inflammation.



Appareil de mesure point éclair en vase clos (Multiflash Pensky, Stanhope – Seta)

Détermination de l'indice d'acide de l'huile pyrolytique :

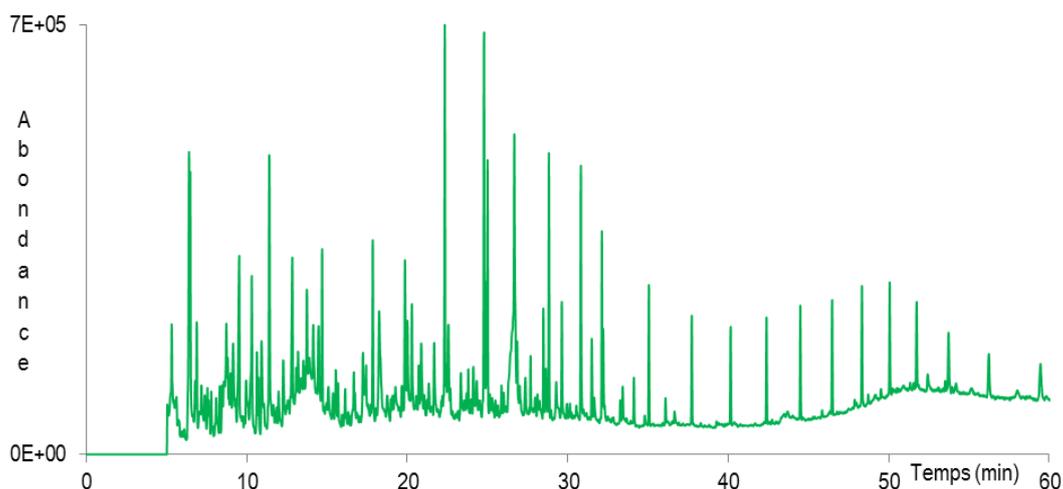
La mesure de l'indice d'acide est une titration de l'huile par une solution aqueuse d'hydroxyde de potassium. Cette dernière solution a été auparavant standardisée par une solution d'acide chlorhydrique de concentration 0,1 mol/L. L'indice d'acide permet de mesurer la concentration des acides faibles et forts présents dans l'huile. Il est exprimé en quantité d'hydroxyde de potassium consommé nécessaire à la neutralisation des acides pour un gramme d'huile.



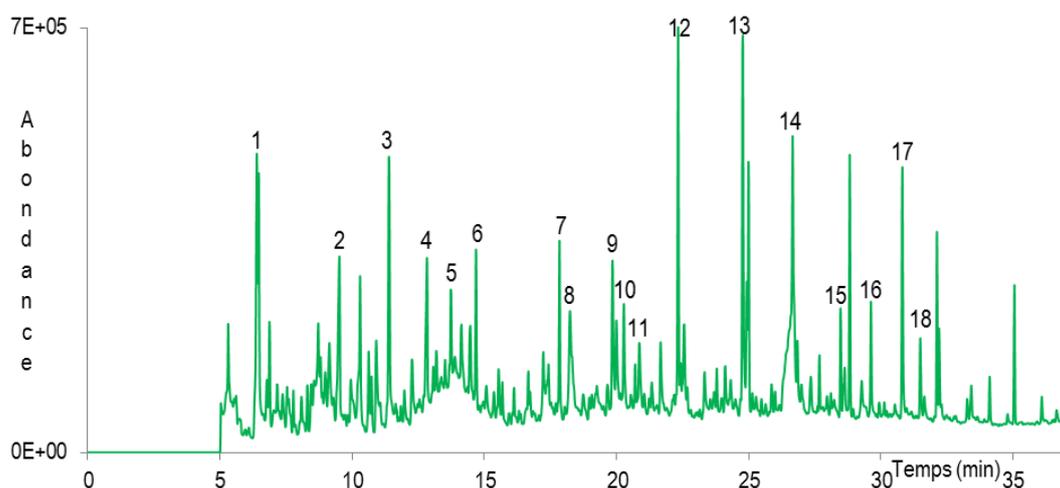
## Annexe 6 Composition chimique de l'huile pyrolytique

Exemple de chromatogramme obtenu après analyse GC/MS d'un échantillon de peuplier faux-tremble pyrolysé à 450 °C à la vitesse de 1000 °C /min :

Chromatogramme complet :



Chromatogramme ne représentant que la zone d'identification des pics :



Identification des pics principaux :

Furfural (1), 1-3-cyclopentanedione (2), phénol (3), 2-hydroxy-3-méthyl-2-cyclopenten-1-one (4), cresol isomère (5), guaiacol (6), 4-méthyl guaiacol (7), benzènediol isomère (8), 3-méthoxy-1,2-benzenediol (9), 4-éthyl guaiacol (10), 4/3-méthyl-1,2-benzenediol (11), syringol (12), 4-méthyl syringol (13), lévoglucosane (14), 4-allyl syringol (15), 4-propenyl syringol (16), 4-propenyl syringol (17), acétosyringone (18).

Tableau regroupant l'ensemble des données des répétitions de l'analyse GC/MS de l'huile pyrolytique produite le 20 février 2014 à partir du peuplier brut :

PFT S=0 1, 2 et 3 correspondent aux 3 répétitions. T.R. signifie Temps de Rétention, il est exprimé en minutes.

PFT S=0 20 1			PFT S=0 20 2			PFT S=0 20 3							
T.R. (min)	Aire	% Aire	T.R. (min)	Aire	% Aire	T.R. (min)	Aire	% Aire	% moyen	écart type %	T.R. (min)	m/z	Composés
5.21	2.30E+05	0.5%	5.04	1.32E+05	0.1%	5.19	2.30E+05	0.6%	0.48%	0.14%	5.04		
			5.31	3.00E+05	0.3%						5.24	85-43	3H-furan-2-one ? 2H-furan-3-one ? (84)
			5.53	7.26E+04	0.1%						5.53	43	?
5.52	1.78E+04	0.0%	5.60	1.15E+05	0.1%						5.56	43	?
			6.39	2.15E+06		6.34	1.02E+06				6.36	95-97-83	3-furaldehyde ? 2-furaldehyde/furfural ? (96)
6.39	2.16E+06	4.87%	6.47	1.63E+06	4.12%	6.41	7.90E+05	4.65%	4.55%	0.38%	6.42	95-96-82	3-furaldehyde ? 2-furaldehyde/furfural ? (96)
			6.63	1.96E+04							6.63		?
6.75	1.06E+05	0.2%	6.77	4.41E+05	0.5%	6.74	9.47E+04	0.2%			6.75	89-43	2-methyl-propanoic acid propyl ester (116) ?
6.81	3.92E+05	0.9%	6.87	6.27E+05	0.7%	6.82	3.59E+05	0.9%			6.83	89-43	2-methyl-propanoic acid propyl ester (116) ?
7.11	2.77E+05	0.62%	7.16	7.33E+05	0.80%	7.11	1.72E+05	0.44%	0.62%	0.18%	7.13	81-98-41	2-furanmethanol
						7.20	1.02E+05	0.3%			7.20	43-61	4-hydroxy-3-methyl-2-butanone ? (102)
			7.23	1.66E+05	0.2%						7.23	43	
7.39	1.40E+05	0.3%	7.37	4.27E+05	0.5%	7.38	1.11E+05	0.3%	0.36%	0.10%	7.38	43	3-methyl-4-penten-2-one (98) ?
7.49	2.05E+05	0.5%	7.54	2.71E+05	0.3%	7.50	1.74E+05	0.4%			7.51	?	3-methyl-4-penten-2-one (98) ?
7.63	1.49E+05	0.3%	7.60	3.31E+05	0.4%	7.63	1.25E+05	0.3%			7.62		der de furans ? tetrahydro-2-5-dimethoxy-furan ?
7.73	1.10E+05	0.2%	7.77	2.02E+05	0.2%	7.74	1.16E+05	0.3%			7.75		der de furans ? tetrahydro-2-5-dimethoxy-furan ?
			7.85	5.53E+04	0.1%	7.99	3.72E+04	0.1%			7.92		?
8.13	1.81E+05	0.4%	8.08	3.86E+05	0.4%	8.12	1.55E+05	0.4%			8.11		der de furans ? tetrahydro-2-5-dimethoxy-furan ?
8.26	1.71E+05	0.4%	8.30	2.43E+05	0.3%	8.27	1.71E+05	0.4%			8.28	101-69-41	der de furans ? tetrahydro-2-5-dimethoxy-furan ?
8.51	1.98E+05	0.4%	8.45	3.77E+05	0.4%	8.51	1.67E+05	0.4%	0.43%	0.02%	8.49	67-96-53	2-methyl-2-cyclopenten-1-one ?
			8.56	4.31E+05	0.5%						8.56	71-115	?
8.68	8.17E+05	1.84%	8.72	1.11E+06	1.21%	8.69	6.88E+05	1.77%	1.60%	0.35%	8.69	67-96-97-43	2,3-bis (methylene)-1,4-butanediol ?
8.77	4.06E+05	0.9%	8.80	4.45E+05	0.5%	8.77	3.32E+05	0.9%			8.78	71-43-115	?
8.83	1.51E+05	0.3%	8.87	2.14E+05	0.2%	8.84	1.28E+05	0.3%	0.30%	0.06%	8.85	95-110	1-(2-furanyl)-ethanone/2-acetyl furan (110)
8.95	5.83E+05	1.31%	8.98	5.83E+05	0.64%	8.95	5.24E+05	1.34%	1.10%	0.40%	8.96	84-55-41	cyclopentanone

9.21	7.36E+05	1.66%	9.14	9.64E+05	1.05%	9.22	6.09E+05	1.56%	1.42%	0.32%	9.19	98-99-70-53	1-2-cyclopentanedione
			9.29	2.58E+05	0.3%						9.29		?
9.46	1.38E+06	3.12%	9.51	1.61E+06	1.76%	9.46	1.21E+06	3.09%	2.66%	0.78%	9.48	99-98-55-70	1-3-cyclopentanedione ?
			9.64	7.78E+04	0.1%						9.64		?
9.70	1.68E+05	0.4%	9.73	1.15E+05	0.1%	9.70	1.39E+05	0.4%			9.71	115-71	?
9.79	8.20E+04	0.2%	9.83	7.88E+04	0.1%	9.80	7.29E+04	0.2%	0.15%	0.06%	9.81	55	5-methyl-2(3H)-furanone ?
10.05	3.68E+05	0.8%	9.95	5.89E+05	0.6%	10.06	3.07E+05	0.8%			10.02	111	der de furans ?
10.17	1.50E+05	0.3%				10.18	1.75E+05	0.4%			10.17	111	?
10.28	4.64E+05	1.0%	10.30	1.20E+06	1.3%	10.28	5.29E+05	1.4%			10.29	111-95-55	der de furans ?
10.35	1.56E+05	0.4%				10.36	1.10E+05	0.3%			10.36		cyclohexane ? Der de furans ?
10.44	1.31E+05	0.3%				10.44	1.02E+05	0.3%			10.44		cyclohexane ? Der de furans ?
10.60	3.43E+05	0.8%	10.62	4.83E+05	0.5%	10.60	3.43E+05	0.9%	0.73%	0.18%	10.61	75-57-109	5-methyl-furfural (110)
10.69	2.94E+05	0.7%	10.73	3.29E+05	0.4%	10.70	2.61E+05	0.7%	0.56%	0.18%	10.71	96-97-67	2,5-dimethyl-furan (96)
11.05	5.90E+05	1.3%	10.91	8.30E+05	0.9%	11.05	3.85E+05	1.0%			11.00	66-65	?
			11.06	2.05E+05	0.2%						11.06		?
			11.17	7.28E+04	0.1%						11.17		?
11.36	1.49E+06	3.4%	11.40	2.24E+06	2.4%	11.36	1.09E+06	2.8%	2.87%	0.46%	11.37	94-66-65	phenol (94)
11.61	2.57E+05	0.6%	11.64	1.77E+05	0.2%						11.62		?
			11.68	8.13E+04	0.1%						11.68		?
11.73	1.06E+05	0.2%	11.76	8.24E+04	0.1%						11.75	67-110	?
11.81	1.48E+05	0.3%	11.84	2.07E+05	0.2%				0.28%	0.08%	11.83	69-41-112	3-methyl-cyclohexanone (112) ?
11.94	2.57E+05	0.6%	11.97	3.46E+05	0.4%				0.48%	0.14%	11.96	114-58	OIR FAIX MS 4-hydroxy-5,6-dihydro-(2H)-pyran-2-one (114) ?
			12.09	1.17E+05	0.1%						12.09		?
12.42	3.85E+05	0.9%	12.27	7.69E+05	0.8%	12.43	1.59E+05	0.4%	0.70%	0.26%	12.37	112-55-84-41	3-methyl-1,2-cyclopentanedione (112)
12.57	3.74E+04	0.1%	12.47	2.51E+05	0.3%						12.52	112-42	?
		0.0%	12.54	3.82E+05	0.4%						12.54	67-110	?
			12.70	2.24E+05	0.2%						12.70	43-75-112	?
12.79	1.04E+06	2.3%	12.83	1.59E+06	1.7%	12.78	9.03E+05	2.3%	2.13%	0.34%	12.80	112-55-84	2-hydroxy-3-methyl-2-cyclopenten-1-one (112)
			12.94	1.01E+05	0.1%						12.94		?
13.04	1.61E+05	0.4%	13.07	6.66E+05	0.7%	13.05	1.32E+05	0.3%	0.48%	0.22%	13.05	67-110	2,3-dimethyl-2-cyclopenten-1-one (110)
13.17	9.02E+04	0.2%	13.18	7.90E+05	0.9%	13.18	9.27E+04	0.2%			13.18	75-43-115	der de phenol ? Cresol ?

13.36	2.70E+05	0.6%	13.37	9.46E+05	1.0%	13.37	2.14E+05	0.5%	0.73%	0.26%	13.37	73-69-45-41-125 ?	cresol ? Methyl phenol ?
13.50	1.77E+05	0.4%	13.52	7.13E+05	0.8%	13.50	2.05E+05	0.5%			13.50	125-109	?
13.65	5.23E+04	0.1%	13.68	4.54E+05	0.5%	13.66	6.47E+04	0.2%	0.26%	0.21%	13.66	126-43	?
13.67	1.18E+04	0.0%									13.67		?
13.71	3.93E+05	0.9%	13.74	1.03E+06	1.1%	13.72	3.78E+05	1.0%	0.99%	0.12%	13.72	107-77-79	cresol, ortho ? Para ?
13.79	4.39E+04	0.1%									13.79	43-109	?
			13.88	1.07E+06	1.2%						13.88	107-108-43	cresol acetate para ?
						13.80	5.34E+04	0.1%			13.80	81-79-109	?
			13.97	4.10E+05	0.4%						13.97		?
			14.07	2.10E+05	0.2%						14.07		?
14.08	1.69E+05	0.4%				14.09	1.97E+05	0.5%			14.08	107-108-43	cresol acetate para ?
14.17	9.42E+04	0.2%				14.16	9.55E+04	0.2%	0.23%	0.02%	14.17	43	3-methyl-1,2-cyclopentanedione (112) ?
14.32	2.88E+05	0.6%	14.13	1.39E+06	1.5%	14.34	2.44E+05	0.6%	0.93%	0.51%	14.26	109-81-124-53	2-methoxy-phenol (124) ? Mequinol ?
			14.31	1.88E+05	0.2%						14.31		?
			14.37	2.31E+05	0.3%						14.37		?
14.44	5.51E+05	1.2%	14.47	1.03E+06	1.1%	14.45	4.97E+05	1.3%	1.21%	0.08%	14.45	107-108-77	cresol metha ? 2-methyl phenol ?
			14.54	1.88E+05	0.2%						14.54		?
14.67	8.75E+05	2.0%	14.68	1.17E+06	1.3%	14.67	6.33E+05	1.6%	1.62%	0.35%	14.67	109-124-81	guaiacol
			14.81	2.09E+05	0.2%						14.81	122-107-126	dimethyl phenol ?
15.04	7.70E+04	0.2%	15.07	6.33E+05	0.7%	15.04	1.16E+05	0.3%			15.05	43-44-57	?
15.17	1.56E+04	0.0%	14.97	3.96E+05	0.4%	15.18	3.61E+04	0.1%			15.11	71-131-126	?
15.35	1.39E+05	0.3%	15.36	4.16E+05	0.5%	15.35	1.44E+05	0.4%	0.38%	0.07%	15.35	107-122-77	dimethyl phenol ?
15.52	2.29E+05	0.5%	15.54	5.79E+05	0.6%	15.52	2.17E+05	0.6%	0.57%	0.06%	15.53	71-43-41-126-131	3-hydroxy-2-methyl-4H-pyran-4-one/maltol (126)
15.65	1.15E+05	0.3%	15.68	4.16E+05	0.5%	15.65	9.86E+04	0.3%	0.32%	0.11%	15.66	126-55-83	3-ethyl-2-hydroxy-2-cyclopenten-1-one (126)
15.92	8.02E+04	0.2%	15.93	1.16E+05	0.1%	15.92	7.01E+04	0.2%			15.92	69-101-41	der de heptanol ?
			15.96	5.56E+04	0.1%						15.96	124-109-67-81	5-ethyl-2-furaldehyde ? (124)
			16.05	8.49E+04	0.1%						16.05	107-122-77-79	dimethyl phenol ?(122)
16.11	1.37E+05	0.3%	16.12	2.75E+05	0.3%	16.11	1.41E+05	0.4%			16.11	71-131-41	?
			16.19	9.17E+04	0.1%						16.19	135-136-73	2-hydroxy-3-methyl-benzaldehyde (136)
16.30	1.05E+05	0.2%	16.31	1.18E+05	0.1%	16.29	9.63E+04	0.2%	0.20%	0.07%	16.30	107-122-77-79	2-ethyl phenol ? Dimethyl phenol ? (122)
16.35	7.07E+04	0.2%				16.36	4.87E+04	0.1%			16.35	107-122? 77-79-55-50 ?	?
			16.38	9.79E+04	0.1%						16.38	55-67-79	?

			16.46	3.56E+04	0.0%					16.46	61-45	?	
16.51	4.81E+04	0.1%				16.51	3.90E+04	0.1%		16.51	94-67-43-112	?	
		0.0%	16.59	2.20E+05	0.2%			0.0%		16.59	107-122-77	ethyl phenol ? Dimethyl phenol ? (122)	
16.65	1.80E+05	0.4%	16.66	3.39E+05	0.4%	16.65	1.60E+05	0.4%	0.40%	0.02%	16.65	107-122-121	ethyl phenol ? Dimethyl phenol ? (122)
16.72	9.90E+04	0.2%	16.73	2.59E+05	0.3%	16.72	1.01E+05	0.3%	0.25%	0.03%	16.72	107-122-121	ethyl phenol ? Dimethyl phenol ? (122)
16.81	1.49E+05	0.3%				16.81	1.06E+05	0.3%			16.81	107-77-122-105	?
			16.84	1.30E+05	0.1%						16.84	123-138-43	4-ethyl-1,3-benzenediol ? (138)
16.89	9.27E+04	0.2%	16.91	1.33E+05	0.1%						16.90		?
17.04	5.74E+04	0.1%	17.06	1.49E+05	0.2%	17.05	1.18E+05	0.3%			17.05	101-69-45	?
17.21	2.36E+05	0.5%	17.23	7.95E+05	0.9%	17.22	2.13E+05	0.5%	0.65%	0.19%	17.22	107-77-122	ethyl phenol ? (122)
17.35	4.01E+05	0.9%	17.39	3.49E+05	0.4%	17.34	3.55E+05	0.9%			17.36	105-122-77-51	benzoic acid (122)
17.44	4.17E+05	0.9%	17.43	4.52E+05	0.5%	17.44	3.41E+05	0.9%	0.77%	0.24%	17.44	123-138-95	2-methoxy-5-methyl-phenol ? 2-methoxy-para-cresol ? (138)
			17.52	1.79E+05	0.2%						17.52	107-122	ethyl phenol ? Dimethyl phenol ? (122)
			17.58	1.68E+05	0.2%						17.58	110-63	2-ethoxy phenol ?
17.70	6.68E+04	0.2%	17.70	2.00E+05	0.2%	17.70	6.39E+04	0.2%	0.18%	0.04%	17.70	121-110-136-138	4-ethyl-1,3-benzenediol ? 2,3-dimethyl hydroquinone ? (138)
			17.78	1.04E+05	0.1%						17.78		
17.83	9.27E+05	2.1%	17.84	1.06E+06	1.2%	17.84	7.87E+05	2.0%	1.75%	0.52%	17.84	138-123-95-67	2-methoxy-4-methyl-phenol (138)
18.03	1.40E+05	0.3%	18.04	1.88E+05	0.2%	18.03	1.16E+05	0.3%			18.03	107-122-85-77	ethyl phenol ? Dimethyl phenol ? (122)
18.20	8.20E+05	1.8%	18.24	1.35E+06	1.5%	18.21	7.44E+05	1.9%	1.74%	0.23%	18.22	110-63-64	1,2-benzenediol (110)
18.31	3.84E+05	0.9%	18.32	6.99E+05	0.8%	18.31	3.28E+05	0.8%	0.82%	0.05%	18.32	110-121-63-136	benzenediol ?
		0.0%	18.48	2.30E+05	0.3%						18.48		?
18.53	1.09E+05	0.2%				18.54	1.40E+05	0.4%			18.54	135-91-43	?
			18.61	1.51E+05	0.2%						18.61		?
18.70	3.05E+05	0.7%	18.74	5.67E+05	0.6%	18.70	2.15E+05	0.6%	0.62%	0.07%	18.71	69-57-41	1,4:3,6-alpha-d-glucopyranose (144) ?
18.83	7.80E+04	0.2%				18.83	9.48E+04	0.2%			18.83	120-91-43	2,3-dihydrobenzofuran (120)
18.95	1.35E+05	0.3%	18.97	2.45E+05	0.3%	18.95	1.22E+05	0.3%			18.96	43-121-71	
19.05	2.15E+05	0.5%	19.07	3.23E+05	0.4%	19.05	2.02E+05	0.5%	0.45%	0.09%	19.05	71-43-69-97	3,4-anhydro-d-galactosan ? 2,3-anhydro-mannosan (144) ?
			19.21	2.52E+05	0.3%						19.21	97-125-140-152	3-methoxy-1,2-benzenediol (140) ?
19.25	1.73E+05	0.4%	19.26	4.77E+05	0.5%	19.25	1.44E+05	0.4%	0.43%	0.08%	19.25	121-136-97-77	ethyl-methyl phenol (136)

			19.36	2.33E+05	0.3%					19.36		?	
19.41	2.06E+05	0.5%				19.43	2.73E+05	0.7%		19.42	140-125-97	3-methoxy-1,2-benzenediol (140) ?	
19.49	2.01E+05	0.5%				19.55	5.69E+04	0.1%		19.52	140-97-125	3-methoxy-1,2-benzenediol (140) ?	
			19.51	2.53E+05	0.3%			0.0%		19.51	43-96-41	?	
19.64	1.98E+05	0.4%				19.64	1.88E+05	0.5%		19.64	43	sucre ?	
			19.66	4.78E+05	0.5%					19.66	137-152-43	4-ethyl guaiacol (152) ?	
19.83	9.92E+05	2.2%	19.85	1.41E+06	1.5%	19.83	8.78E+05	2.3%	2.01%	0.41%	19.84	140-97-125	3-methoxy-1,2-benzenediol (140)
19.98	6.70E+05	1.5%	20.00	1.03E+06	1.1%	19.98	6.05E+05	1.6%	1.40%	0.23%	19.99	124-78	3/4/2-methyl-1,2-benzenediol (124)
20.12	9.52E+04	0.2%				20.14	9.40E+04	0.2%			20.13	121-78-136	?
			20.14	2.46E+05	0.3%						20.14	124-78-121-77-136	?
20.27	7.34E+05	1.7%	20.28	1.19E+06	1.3%	20.27	6.85E+05	1.8%	1.57%	0.24%	20.27	137-152	4-ethyl-guaiacol (152)
20.38	1.50E+05	0.3%									20.38	135-137-150	der de cyclohexene ?
						20.40	1.17E+05	0.3%			20.40	141-121-137	?
			20.47	1.75E+05	0.2%						20.47		?
20.54	2.42E+05	0.5%	20.54	3.67E+05	0.4%	20.55	2.09E+05	0.5%			20.55	132-110-104-103-78	2,3-dihydro-1H-Inden-1-one (132) ?
			20.71	4.87E+05	0.5%	20.70	3.07E+05	0.8%			20.71		SILOXANE NE PAS COMPTER
			20.80	1.28E+05	0.1%						20.80		?
20.84	6.87E+05	1.5%	20.87	9.22E+05	1.0%	20.84	5.51E+05	1.4%	1.32%	0.28%	20.85	124-78-123	4/3-methyl-1,2-benzenediol (124)
21.03	2.14E+05	0.5%	21.05	3.77E+05	0.4%	21.03	2.17E+05	0.6%	0.48%	0.07%	21.03	43-69	sucre ? anhydro-d-galactosan ? (144)
			21.16	4.27E+04	0.0%						21.16		?
21.23	1.18E+05	0.3%	21.24	2.72E+05	0.3%	21.23	1.10E+05	0.3%	0.28%	0.02%	21.23	131-126	5-acetoxymethyl-2-furaldehyde
21.33	2.47E+05	0.6%	21.33	4.65E+05	0.5%	21.33	2.55E+05	0.7%	0.57%	0.08%	21.33	135-150-107	4-vinyl-guaiacol (150)
21.55	8.05E+04	0.2%	21.52	3.58E+05	0.4%	21.54	7.13E+04	0.2%			21.54		?
						21.65	3.64E+04	0.1%			21.65		?
21.73	5.74E+04	0.1%				21.73	3.19E+04	0.1%			21.73		?
21.91	3.22E+05	0.7%	21.67	7.56E+05	0.8%	21.93	2.23E+05	0.6%	0.71%	0.13%	21.83	154-139-65-93-96	dimethoxy-phenol (154)
		0.0%	21.78	1.72E+05	0.2%			0.0%			21.78		?
		0.0%	21.89	2.79E+05	0.3%			0.0%			21.89		?
		0.0%	22.13	2.92E+05	0.3%			0.0%			22.13	154-139-65-111	3,4-dimethoxy-phenol (154)
22.16	2.41E+05	0.5%	22.17	2.28E+05	0.2%	22.17	2.23E+05	0.6%			22.17	123-138-91-166	2,3-dimethyl-hydroquinone ? 4- ethyl-catechol ? 2-methoxybenzyl alcohol ?
		0.0%	22.26	1.53E+05	0.2%			0.0%			22.26		?

22.32	1.63E+06	3.7%	22.33	2.09E+06	2.3%	22.32	1.49E+06	3.8%	3.25%	0.84%	22.32	154-139-65	2,6-dimethoxy-phenol/syringol (154)
22.42	3.22E+05	0.7%	22.43	3.75E+05	0.4%	22.42	2.53E+05	0.6%	0.59%	0.16%	22.42	164-77	2-methoxy-4/5/3/6-(1/1/2/2-propenyl) phenol (164) ?
22.48	7.94E+04	0.2%			0.0%			0.0%			22.48		?
22.54	4.94E+05	1.1%	22.56	1.08E+06	1.2%	22.55	5.48E+05	1.4%	1.23%	0.16%	22.55	154-139-111	dimethoxy-phenol (154) ?
22.67	1.23E+05	0.3%	22.68	2.95E+05	0.3%	22.68	1.30E+05	0.3%			22.67	137-166	4-propyl-2-methoxy phenol/dihydro-eugenol (166)
		0.0%	22.75	3.47E+04	0.0%			0.0%			22.75		?
22.79	4.43E+04	0.1%			0.0%	22.80	5.71E+04	0.1%			22.79		
		0.0%	22.81	1.59E+05	0.2%			0.0%			22.81	mélange 43/125-97-69-154	?
		0.0%	22.91	9.58E+04	0.1%			0.0%			22.91	125-154-97-43	3-hydroxy-5-methoxybenzenemethanol/5-Hydroxy-3-methoxybenzyl alcohol ?
		0.0%	23.00	1.24E+05	0.1%			0.0%			23.00	69-151-152	vanillin ?
23.07	2.08E+04	0.0%	23.07	1.20E+05	0.1%	23.07	1.76E+04	0.0%			23.07	137-166-151	4-propyl-2-methoxy phenol/dihydro-eugenol (166) ? 3-methoxy-2,5,6-trimethyl-phenol ? 2,5-dihydroxypropiophenone ?
23.15	2.14E+04	0.0%			0.0%	23.15	1.62E+04	0.0%			23.15	147-91-133	o-(1-ethylvinyl)-anisole (162) ?
		0.0%	23.15	1.81E+05	0.2%			0.0%			23.15		2-methoxy-4/5/3/6-(1/1/2/2-propenyl) phenol (164) ?
23.31	2.97E+05	0.7%	23.33	6.35E+05	0.7%	23.31	1.96E+05	0.5%	0.62%	0.10%	23.32	123-138	4-ethylcatechol (138) ?
		0.0%	23.45	1.01E+05	0.1%	23.39	5.70E+04	0.1%			23.42		?
23.54	5.88E+04	0.1%	23.54	2.80E+05	0.3%	23.54	5.80E+04	0.1%			23.54		?
23.59	4.92E+04	0.1%			0.0%	23.59	3.93E+04	0.1%			23.59		?
23.68	1.31E+05	0.3%	23.70	3.71E+05	0.4%	23.69	1.30E+05	0.3%	0.34%	0.06%	23.69	151-152-81	vanillin (152)
23.79	2.69E+05	0.6%	23.79	4.47E+05	0.5%	23.79	2.29E+05	0.6%	0.56%	0.06%	23.79	164	isoeugenol (164)
23.99	5.39E+04	0.1%	23.98	3.81E+05	0.4%	24.00	5.62E+04	0.1%			23.99		?
24.12	2.50E+04	0.1%			0.0%	24.13	2.20E+04	0.1%			24.13	137	?
24.22	5.37E+04	0.1%			0.0%	24.22	5.36E+04	0.1%			24.22		?
24.35	3.35E+05	0.8%	24.11	6.16E+05	0.7%	24.31	1.03E+05	0.3%	0.56%	0.26%	24.26	168-153-125	vanillic acid/Benzoic acid, 4-hydroxy-3-methoxy- ? 2-methoxy-4-(methoxymethyl)phenol/methyl vanillyl ether (168) ?
		0.0%	24.32	5.93E+05	0.6%	24.37	1.62E+05	0.4%			24.35		?
24.50	2.05E+05	0.5%	24.50	4.72E+05	0.5%	24.50	1.93E+05	0.5%			24.50		?
24.68	7.37E+04	0.2%	24.69	1.83E+05	0.2%	24.69	7.43E+04	0.2%			24.69	151-11-168-180	coniferyl alcohol ?
24.77	1.70E+06	3.8%	24.78	2.43E+06	2.6%	24.77	1.51E+06	3.9%	3.46%	0.70%	24.77	168-153-125	4-methyl syringol

24.92	4.76E+05	1.1%	24.93	7.90E+05	0.9%	24.92	4.10E+05	1.1%			24.92	164-149-103	isoeugenol (164)
24.99	1.46E+05	0.3%	25.00	1.38E+06	1.5%	25.00	9.31E+05	2.4%			25.00		SILOXANE NE PAS COMPTER !!!
25.12	1.30E+05	0.3%	25.14	2.97E+05	0.3%	25.12	6.64E+04	0.2%			25.13	137	dihydro-eugenol
25.27	8.58E+04	0.2%	25.28	3.84E+05	0.4%	25.28	5.29E+04	0.1%			25.28	121-137-168-153	?
25.38	1.46E+04	0.0%	25.39	1.01E+05	0.1%						25.38		?
			25.48	2.52E+05	0.3%	25.48	5.76E+04	0.1%			25.48		decene ? Tridecene ?
25.63	4.75E+04	0.1%	25.64	2.73E+05	0.3%						25.63	123-152-77	?
25.78	4.31E+04	0.1%	25.79	1.38E+05	0.2%	25.79	3.06E+04	0.1%			25.79		?
25.85	1.58E+05	0.4%	25.87	3.77E+05	0.4%	25.86	1.27E+05	0.3%	0.36%	0.04%	25.86	151-166-123	acetovanillone (166)
25.99	5.49E+04	0.1%				26.00	4.49E+04	0.1%			25.99		?
			26.00	2.87E+05	0.3%						26.00	167-182-151-166	1,2,3-trimethoxy-5-methyl-benzene ?
			26.16	3.15E+05	0.3%						26.16	137-165-166-180	?
26.28	5.51E+05					26.51	2.46E+06					60-42-43	sucre, 1,6-beta-D-glucopyranose/levoglucosan (162)
26.41	8.71E+05											60-42-43	sucre, 1,6-beta-D-glucopyranose/levoglucosan (162)
26.49	1.05E+06											60-42-43	sucre, 1,6-beta-D-glucopyranose/levoglucosan (162)
26.65	7.89E+05	7.3%	26.67	5.38E+06	5.9%	26.66	7.35E+05	8.2%	7.14%	1.18%	26.52	167-182	5-tert-butylpyrogallol (182) ? ethyl-syringol (182) ?
26.83	2.81E+05	0.6%	26.84	7.13E+05	0.8%	26.84	2.73E+05	0.7%	0.70%	0.07%	26.84	137-180	guaiaacyl acetone (180)
26.99	1.05E+05	0.2%	27.00	5.13E+05	0.6%	26.99	9.91E+04	0.3%			26.99	153-182	Der de lign ?
27.05	4.37E+04	0.1%	27.12	7.12E+04	0.1%	27.06	4.46E+04	0.1%			27.08		?
			27.18	4.38E+04	0.0%						27.18		?
			27.24	9.28E+04	0.1%						27.24		?
27.30	2.13E+05	0.5%	27.35	5.87E+05	0.6%	27.30	1.98E+05	0.5%			27.31	43	sucre
27.59	1.00E+04	0.0%	27.60	2.76E+05	0.3%						27.60		?
			27.68	4.09E+05	0.4%	27.68	2.07E+05	0.5%			27.67	180-165-137-91	4-dimethoxyphenyl-ethanone (180)/acetophenone/acetoveratrone ? 4-vinyl syringol ?
			27.81	2.24E+05	0.2%						27.81		?
27.86	3.14E+04	0.1%				27.88	3.41E+04	0.1%			27.87	149 ?	?
27.95	8.66E+04	0.2%	27.96	4.14E+05	0.5%	27.96	7.34E+04	0.2%	0.28%	0.15%	27.96	137-180-124	coniferyl alcohol (180)/4-((1E)-3-hydroxy-1-propenyl)-2-methoxyphenol (180) ?
28.10	1.18E+05	0.3%	28.11	2.40E+05	0.3%	28.10	1.00E+05	0.3%			28.10	180-165-91	?

28.17	2.02E+04	0.0%	28.18	6.01E+04	0.1%					28.17	151-180-123	3-ethoxy-4-methoxybenzaldehyde (180) ? 1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)propan-1-one/propionguaiacone (180) ?	
28.22	1.08E+05	0.2%	28.24	4.38E+05	0.5%	28.23	1.29E+05	0.3%		28.23	151-43-164-123	?	
28.47	3.69E+05	0.8%	28.48	5.95E+05	0.6%	28.48	3.19E+05	0.8%	0.77%	0.10%	28.47	194-91-119	2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl)-phenol/4-allyl syringol (194)
28.54	9.42E+04	0.2%			0.0%	28.54	1.12E+05	0.3%		28.54	43	sucre ?	
28.63	1.92E+05	0.4%	28.63	5.95E+05	0.6%	28.63	1.72E+05	0.4%	0.51%	0.12%	28.63	167-196-53	4-propyl-2,6-dimethoxy-phenol/4-propyl syringol (196) ? Homosyringaldehyde ?
			28.77	1.24E+05	0.1%					28.77		?	
<b>28.82</b>	<b>9.74E+04</b>	<b>0.2%</b>	<b>28.82</b>	<b>1.45E+06</b>	<b>1.6%</b>	<b>28.83</b>	<b>7.66E+05</b>	<b>2.0%</b>		<b>28.82</b>		<b>SILOXANE NE PAS COMPTER !!!</b>	
			28.95	4.19E+04	0.0%					28.95		?	
29.27	1.59E+05	0.4%	29.28	5.38E+05	0.6%	29.28	2.05E+05	0.5%		29.27	180-91-119		
			29.45	2.80E+05	0.3%					29.45		?	
29.62	4.12E+05	0.93%	29.63	8.99E+05	0.98%	29.62	3.61E+05	0.93%	0.95%	0.03%	29.62	194-91	2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl)-phenol/4-allyl syringol (194) ? 4-propenyl syringol (cis ou trans) ?
			29.85	8.20E+04	0.1%					29.85		?	
29.92	2.16E+05	0.5%	29.94	2.18E+05	0.2%	29.92	1.97E+05	0.5%	0.41%	0.15%	29.93	182-181-65	4-hydroxy-3,5-dimethoxy-benzaldehyde/syringaldehyde (182)
			30.13	2.48E+05	0.3%					30.13	194-167-91	2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl)-phenol/4-allyl syringol (194) ? 4-propenyl syringol (cis ou trans) ?	
			30.22	1.29E+05	0.1%					30.22		coniferyl alcohol ?	
			30.36	1.46E+05	0.2%					30.36	167-182	4-ethyl syringol	
30.39	4.04E+04	0.1%				30.41	3.03E+04	0.1%		30.40	194-91	2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl)-phenol (194) cis ou trans ? 4-allyl syringol (194) ?	
			30.46	8.82E+04	0.1%					30.46		?	
			30.53	1.61E+05	0.2%					30.53	55-69	?	
			30.58	9.59E+04	0.1%	30.54	5.60E+04	0.1%		30.56		?	
			30.68	7.78E+04	0.1%					30.68		?	
30.81	8.66E+05	1.95%	30.82	2.01E+06	2.19%	30.81	8.46E+05	2.17%	2.10%	0.13%	30.81	194-167-91	2,6-dimethoxy-4-(1-propenyl)-phenol (194) cis ou trans ? 4-allyl syringol (194) ?
			30.97	2.29E+04	0.0%					30.97		?	

			31.16	3.46E+04	0.0%						31.16		?
			31.31	1.04E+04	0.0%						31.31		?
31.48	2.58E+05	0.6%	31.49	5.62E+05	0.6%	31.49	2.36E+05	0.6%	0.60%	0.02%	31.49	181-196-153	1-(4-hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl)-ethanone/acetosyringone FAIX (196) ? 6-dimethoxyphenyl)-ethanone (196) ?
31.64	9.58E+04	0.2%	31.65	3.20E+05	0.3%	31.64	9.60E+04	0.2%	0.27%	0.07%	31.64	181-77-178	4-hydroxy-2-methoxycinnamaldehyde/coniferyl aldehyde (178)
			31.79	2.78E+04	0.0%						31.79		?
			31.89	1.14E+05	0.1%						31.89		?
			32.04	7.38E+04	0.1%						32.04		?
32.12	5.48E+04	0.1%	32.12	8.49E+05	0.9%	32.13	5.41E+05	1.4%			32.12		SILOXANE NE PAS COMPTER !!!
32.20	2.95E+05	0.7%	32.21	5.13E+05	0.6%	32.20	2.92E+05	0.7%	0.66%	0.09%	32.20	167-210-123	desaspidinol (210) ? syringyl acetone (212) ?
32.29	5.41E+04	0.1%	32.30	1.43E+05	0.2%	32.30	5.54E+04	0.1%			32.29		?
			32.35	3.73E+04	0.0%						32.35		?
			32.49	1.51E+05	0.2%						32.49		?
			32.56	1.80E+04	0.0%						32.56		?
			32.61	5.15E+04	0.1%						32.61		?
			32.77	1.13E+05	0.1%						32.77		?
			32.84	8.19E+04	0.1%						32.84		?
			32.94	4.55E+04	0.0%						32.94		?
33.26	8.30E+04	0.2%	33.27	2.67E+05	0.3%	33.27	7.83E+04	0.2%	0.23%	0.06%	33.27	167-182-210	sinapyl alcohol (210) trans ou cis ? 2,5-dimethoxy-benzenemethanol acetate (210) ?
33.42	1.42E+05	0.3%	33.42	3.30E+05	0.4%	33.42	1.31E+05	0.3%	0.34%	0.02%	33.42	181-210-153	propiosyringone FAIX (210) ? 4'-phenylpropiophenone (210) ?
			33.54	7.80E+04	0.1%						33.54		?
			33.66	8.78E+04	0.1%						33.66		?
			33.92	1.14E+05	0.1%						33.92		?
			34.12	3.01E+05	0.3%	34.12	1.45E+05	0.4%			34.12		bis (2-methylpropyl) ester-1,2-benzenedicarboxylic acid (278) ?
			34.28	1.76E+04	0.0%						34.28		?
			34.38	1.72E+04	0.0%						34.38		?

34.79	1.96E+04	0.0%	34.80	7.06E+04	0.1%	34.79	4.85E+04	0.1%	0.08%	0.04%	34.79	168-167-212	dihydrosinapyl alcohol FAIX ? 3,5-dimethoxy-4-hydroxyphenylacetic acid ?
35.05	4.42E+04	0.1%	35.06	6.09E+05	0.7%	35.06	4.12E+05	1.1%			35.05		SILOXANE NE PAS COMPTER !!!
36.08	5.99E+04	0.1%	36.09	1.32E+05	0.1%	36.09	7.86E+04	0.2%			36.09		acide gras : n-hexadecanoic (256) ? Ou tetradecanoic acid (228) ?
36.65	6.09E+04	0.1%	36.65	1.00E+05	0.1%	36.66	8.51E+04	0.2%	0.16%	0.06%	36.65	208-165-137-177	3,5-dimethoxy-4-hydroxycinnamaldehyde/Sinapinaldehyde/Sinapaldehyde (208)

Total Aire 4.44E+07

Total Aire 9.16E+07

Total Aire 3.90E+07



## Annexe 7 Influence de l'augmentation du flux d'azote sur la qualité de l'huile pyrolytique

Influence sur le rendement de la pyrolyse Auger :

L'augmentation du flux d'azote été effectuée dans le but de diminuer le rendement en gaz non condensables en réduisant le temps de résidence des gaz de pyrolyse et ainsi diminuer les réactions secondaires. Cependant, les résultats montrent une augmentation de la production en gaz de 23,1 % pour 3,5 L/min à 24,6 % pour 5 L/min. Cela peut être attribué aux difficultés d'ajustement du débit d'azote dans le réacteur Auger.

	Sévérité			
	0	0	4,6	4,6
Température (°C)	450			
Vitesse Auger (tr/min)	17			
Flux d'azote (L/min)	3,5	3,5	3,5	5
Biohuile	55,7	56,4	56,2	56,4
Biochar	19,8	19,8	20,7	19
Gaz non condensable	24,5	23,8	23,1	24,6

Influence sur les propriétés physiques et chimiques de l'huile pyrolytique :

	Sévérité				Exigences
	0	0	4,6	4,6	
Température (°C)	450				
Vitesse Auger (tr/min)	17				
Flux d'azote (L/min)	3,5	3,5	3,5	5	
Pouvoir calorifique supérieur (MJ/kg)	13,0 ± 0,2	13,2 ± 0,1	15,3 ± 0,1	13,3 ± 0,1	> 15 MJ/kg
Teneur en eau (wt %)	41,2 ± 0,5	40,8 ± 1,3	32,0 ± 0,9	39,6 ± 0,2	< 30 %
Teneur en solides (wt %)	-	-	0,06	0,03	< 2,5 %
Viscosité dynamique à 20 °C (cP)	5,0 ± 0,0	5,3 ± 0,1	10,8 ± 0,6	6,7 ± 0,1	
Viscosité dynamique à 80 °C (cP)	8,3	7,4	15,6	9,4	
Densité à 20 °C (kg/dm <sup>3</sup> )	1,11	1,11	1,14	1,13	1,1 < d < 1,3 kg/dm <sup>3</sup>
Teneur en cendres (wt %)	-	-	-	-	< 0,25 %
pH <sup>a</sup>	2,2	2,3	2,2	2,1	
Indice acide (mg KOH/g of sample)	128,1	133,4	125,5	118,1	
Point éclair (°C)	34,5	36,5	46,5	38,5	> 45 °C

Avant de parler de l'impact du débit d'azote, il faut signaler que les résultats obtenus pour les deux pyrolyses rapides de peuplier brut sont similaires. Il y aurait donc une répétabilité du procédé de pyrolyse.

À la vue des résultats pour le bois prétraité, l'augmentation du débit d'azote influence la qualité de l'huile pyrolytique. Elle atténue l'influence positive du prétraitement hydrothermique. Ainsi, l'augmentation du débit d'azote augmente la teneur en eau de la biohuile. Le débit de 5 L/min est présumé assez fort pour expulser plus de vapeur d'eau du bois pyrolysé, où l'eau est restée emprisonnée après les réactions de déshydratations de la biomasse, que le débit de 3,5 L/min. Après augmentation du débit d'azote, le pouvoir calorifique et le point éclair de la biohuile issue du bois prétraité diminuent et reviennent aux valeurs obtenues dans le cas du bois brut. De plus, cette augmentation semble faire diminuer l'indice d'acide de l'huile pyrolytique.

Influence sur l'analyse élémentaire de l'huile pyrolytique :

	Sévérité			
	0	0	4,6	4,6
Température (°C)	450			
Vitesse Auger (tr/min)	17			
Flux d'azote (L/min)	3.5	3.5	3.5	5
% C ± % écart type	29,76 ± 1,45	29,95 ± 2,15	36,40 ± 1,29	29,83 ± 0,67
% H ± % écart type	6,28 ± 1,36	5,73 ± 1,75	4,91 ± 0,81	4,98 ± 1,07
% N ± % écart type	0,03 ± 0,03	0,04 ± 0,02	0,05 ± 0,06	0,04 ± 0,03
% O* ± % écart type	63,94 ± 2,71	64,28 ± 3,90	58,63 ± 1,45	65,16 ± 1,65
C/O	0,47 ± 0,04	0,47 ± 0,06	0,62 ± 0,04	0,46 ± 0,02

Il apparaît que l'augmentation du débit d'azote amoindrit l'influence du prétraitement. En effet, la teneur en carbone de la biohuile issue du bois prétraité diminue avec cette augmentation. Par conséquent, le ratio C/O de l'huile provenant du peuplier prétraité pyrolysé sous un débit d'azote de 5 L/min diminue également et rejoint la valeur calculée pour les biohuiles de bois bruts.

Composition chimique de l'huile pyrolytique produite à partir de peuplier non traité et prétraité (S=4,6) (% 'aire de pic ± écart type %) :

	Severity			
	0	0	4.6	4.6
Temperature (°C)	450			
Auger speed (rpm)	17			
N <sub>2</sub> flow (L/min)	3.5	3.5	3.5	5
3H-furan-2-one or 2H-furan-3-one	0.48 ± 0.14	0.38 ± 0.11	0.28 ± 0.04	0.43 ± 0.07
2-furaldehyde/furfural	4.55 ± 0.38	3.98 ± 0.30	4.15 ± 0.45	4.83 ± 0.62
2-furanmethanol	0.62 ± 0.18	0.95 ± 0.15	0.86 ± 0.26	0.78 ± 0.26
5-methyl-2(3H)-furanone	0.15 ± 0.06	0.18 ± 0.03	0.20 ± 0.02	0.12 ± 0.02
5-methyl-furfural	0.73 ± 0.18	0.63 ± 0.11	0.73 ± 0.06	0.71 ± 0.10
2,5-dimethyl-furan	0.56 ± 0.18	0.53 ± 0.07	0.54 ± 0.05	0.60 ± 0.09
5-acetoxymethyl-2-furaldehyde	0.28 ± 0.02	0.28 ± 0.03	0.19 ± 0.10	0.26 ± 0.11
<b>Total furans</b>	<b>7.37 ± 1.13</b>	<b>6.92 ± 0.80</b>	<b>6.95 ± 0.98</b>	<b>7.74 ± 1.27</b>

4-hydroxy-5,6-dihydro-(2H)-pyran-2-one	0.48 ± 0.14	0.49 ± 0.06	0.42 ± 0.03	0.38 ± 0.05
3-hydroxy-2-methyl-4H-pyran-4-one	0.57 ± 0.06	0.43 ± 0.03	0.37 ± 0.03	0.47 ± 0.06
<b>Total pyrans</b>	<b>1.05 ± 0.20</b>	<b>0.92 ± 0.10</b>	<b>0.79 ± 0.06</b>	<b>0.84 ± 0.11</b>
3-methyl-4-penten-2-one	0.36 ± 0.10	0.29 ± 0.03	0.39 ± 0.03	0.38 ± 0.05
2-methyl-2-cyclopenten-1-one	0.43 ± 0.02	0.41 ± 0.11	0.29 ± 0.08	0.46 ± 0.09
cyclopentanone	1.10 ± 0.40	1.25 ± 0.18	1.13 ± 0.05	1.04 ± 0.19
1-2-cyclopentanedione	1.42 ± 0.32	1.08 ± 0.27	1.02 ± 0.25	1.17 ± 0.18
1-3-cyclopentanedione	2.66 ± 0.78	2.45 ± 0.27	2.48 ± 0.38	2.33 ± 0.34
3-methyl-cyclohexanone	0.28 ± 0.08	0.23 ± 0.07	0.25 ± 0.02	0.12 ± 0.04
3-methyl-1,2-cyclopentanedione	0.70 ± 0.26	0.84 ± 0.27	0.85 ± 0.23	0.83 ± 0.19
2-hydroxy-3-methyl-2-cyclopenten-1-one	2.13 ± 0.34	2.03 ± 0.29	2.16 ± 0.17	1.86 ± 0.26
2,3-dimethyl-2-cyclopenten-1-one	0.48 ± 0.22	0.44 ± 0.09	0.28 ± 0.07	0.39 ± 0.15
3-methyl-1,2-cyclopentanedione	0.23 ± 0.02	0.38 ± 0.18	0.23 ± 0.10	0.29 ± 0.09
3-ethyl-2-hydroxy-2-cyclopenten-1-one	0.32 ± 0.11	0.38 ± 0.09	0.27 ± 0.04	0.28 ± 0.05
<b>Total ketones</b>	<b>10.10 ± 2.65</b>	<b>9.78 ± 1.84</b>	<b>9.36 ± 1.42</b>	<b>9.14 ± 1.63</b>
1,4:3,6-alpha-d-glucopyranose	0.62 ± 0.07	0.63 ± 0.11	0.52 ± 0.07	0.69 ± 0.11
2,3-anhydro-mannosan	0.45 ± 0.09	0.41 ± 0.03	0.36 ± 0.04	0.46 ± 0.05
anhydro-d-galactosan	0.48 ± 0.07	0.47 ± 0.06	0.32 ± 0.19	0.41 ± 0.12
1,6-beta-D-glucopyranose/levoglucosan	7.14 ± 1.18	6.59 ± 0.66	10.56 ± 0.63	10.91 ± 0.90
<b>Total anhydrosugars</b>	<b>8.69 ± 1.41</b>	<b>8.11 ± 0.86</b>	<b>11.75 ± 0.92</b>	<b>12.47 ± 1.14</b>
<b>Total carbohydrates</b>	<b>27.21 ± 5.38</b>	<b>25.73 ± 3.60</b>	<b>28.85 ± 3.38</b>	<b>30.19 ± 4.15</b>
phenol	2.87 ± 0.46	2.92 ± 0.62	2.08 ± 0.11	2.66 ± 0.54
cresol isomer	0.73 ± 0.26	0.62 ± 0.30	0.55 ± 0.24	0.60 ± 0.11
cresol isomer	0.99 ± 0.12	1.22 ± 0.35	0.57 ± 0.22	1.19 ± 0.51
cresol isomer	1.21 ± 0.08	1.14 ± 0.12	0.77 ± 0.20	1.34 ± 0.18
dimethyl phenol	0.38 ± 0.07	0.38 ± 0.14	0.18 ± 0.05	0.35 ± 0.04
ethyl phenol isomer	0.40 ± 0.02	0.33 ± 0.04	0.13 ± 0.02	0.43 ± 0.06
ethyl phenol isomer	0.65 ± 0.19	0.53 ± 0.04	0.37 ± 0.08	0.41 ± 0.06
benzendiol isomer	1.74 ± 0.23	1.75 ± 0.35	1.10 ± 0.04	1.40 ± 0.17
benzendiol isomer	0.82 ± 0.05	0.77 ± 0.02	0.46 ± 0.06	0.66 ± 0.07
ethyl-methyl phenol	0.43 ± 0.08	0.26 ± 0.04	0.28 ± 0.08	0.45 ± 0.11
<b>Total H derivatives</b>	<b>10.22 ± 1.58</b>	<b>9.91 ± 2.03</b>	<b>6.49 ± 1.09</b>	<b>9.49 ± 4.85</b>
methoxy-phenol	0.93 ± 0.51	0.79 ± 0.30	0.60 ± 0.51	0.88 ± 0.22
2-methoxy-phenol/guaiacol	1.62 ± 0.35	1.92 ± 0.49	2.11 ± 0.23	1.60 ± 0.12
2-methoxy-5-methyl-phenol	0.77 ± 0.24	1.52 ± 0.38	1.22 ± 0.60	1.14 ± 0.22
4-methyl-guaiacol	1.75 ± 0.52	1.99 ± 0.20	2.93 ± 0.09	2.07 ± 0.04
3-methoxy-1,2-benzenediol	2.01 ± 0.41	1.87 ± 0.09	1.75 ± 0.10	1.88 ± 0.29
3/4/2-methyl-1,2-benzenediol	1.40 ± 0.23	1.20 ± 0.10	1.03 ± 0.18	1.30 ± 0.05
4-ethyl-guaiacol	1.57 ± 0.24	1.83 ± 0.08	1.98 ± 0.19	1.69 ± 0.17
4/3-methyl-1,2-benzenediol	1.32 ± 0.28	1.41 ± 0.06	0.76 ± 0.13	1.39 ± 0.16
4-vinyl-guaiacol	0.57 ± 0.08	0.66 ± 0.06	0.64 ± 0.19	0.44 ± 0.11
4-allyl-guaiacol/eugenol	0.59 ± 0.16	0.77 ± 0.19	0.80 ± 0.07	0.48 ± 0.11
4-ethyl-1,2-benzenediol	0.62 ± 0.10	0.71 ± 0.13	0.26 ± 0.09	0.67 ± 0.11
3-hydroxy-4-methoxybenzaldehyde/vanillin	0.34 ± 0.06	0.37 ± 0.02	0.29 ± 0.10	0.40 ± 0.12
4-propenyl-guaiacol/isoegenol	0.56 ± 0.06	1.04 ± 0.38	1.22 ± 0.30	0.49 ± 0.12
4-hydroxy-3-methoxy-benzoic acid/vanillic acid	0.56 ± 0.26	1.25 ± 0.11	1.60 ± 0.10	0.99 ± 0.02
1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-ethanone/acetoguaiacone	0.36 ± 0.04	0.45 ± 0.07	0.53 ± 0.16	0.45 ± 0.09
1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-2-propanone/guaiacyl acetone	0.70 ± 0.07	0.73 ± 0.13		0.88 ± 0.09
4-((1E)-3-hydroxy-1-propenyl)-2-methoxyphenol/coniferyl alcohol	0.28 ± 0.15	0.24 ± 0.07	0.32 ± 0.12	0.34 ± 0.16
4-hydroxy-2-methoxycinnamaldehyde/coniferyl aldehyde	0.27 ± 0.07	0.27 ± 0.06	0.32 ± 0.03	0.29 ± 0.03

<b>Total G derivatives</b>	<b>16.25 ± 3.84</b>	<b>19.01 ± 2.91</b>	<b>18.36 ± 3.19</b>	<b>17.37 ± 2.24</b>
dimethoxy-phenol isomer	0.71 ± 0.13	1.07 ± 0.18	1.13 ± 0.30	0.72 ± 0.32
2,6-dimethoxy-phenol/syringol	3.25 ± 0.84	3.09 ± 0.31	4.03 ± 0.10	2.60 ± 0.24
dimethoxy-phenol isomer	1.23 ± 0.16	0.98 ± 0.06	0.64 ± 0.08	1.05 ± 0.07
4-methyl-syringol	3.46 ± 0.70	3.29 ± 0.30	5.33 ± 0.19	3.31 ± 0.40
4-allyl syringol	0.77 ± 0.10	0.75 ± 0.07	1.30 ± 0.04	0.66 ± 0.05
4-propyl syringol	0.51 ± 0.12	0.41 ± 0.15	0.90 ± 0.15	0.46 ± 0.07
4-propenyl syringol	0.95 ± 0.03	0.88 ± 0.05	1.27 ± 0.12	0.82 ± 0.11
4-hydroxy-3,5-dimethoxy-benzaldehyde/syringaldehyde	0.41 ± 0.15	0.41 ± 0.06	0.57 ± 0.05	0.41 ± 0.23
4-propenyl syringol	2.10 ± 0.13	2.13 ± 0.15	4.17 ± 0.25	1.75 ± 0.09
1-(4-hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl)-ethanone/acetosyringone	0.60 ± 0.02	0.49 ± 0.04	0.73 ± 0.04	0.54 ± 0.08
syringyl acetone	0.66 ± 0.09	0.63 ± 0.04	0.90 ± 0.03	0.51 ± 0.06
3-(4-hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl)-2-propen-1-ol/sinapyl alcohol	0.23 ± 0.06	0.21 ± 0.03	0.22 ± 0.03	0.12 ± 0.02
1-(4-hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl)-1-propanone/propiosyringone	0.34 ± 0.02	0.32 ± 0.05	0.51 ± 0.06	0.32 ± 0.04
1-(4-hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl)-1-propanol /dihydrosinapyl alcohol	0.08 ± 0.04	0.11 ± 0.02	0.19 ± 0.07	0.10 ± 0.03
3-(4-hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl)-2-propenal/sinapaldehyde	0.16 ± 0.06	0.19 ± 0.04	0.13 ± 0.02	0.11 ± 0.03
<b>Total S derivatives</b>	<b>15.44 ± 2.65</b>	<b>14.95 ± 1.54</b>	<b>22.02 ± 1.54</b>	<b>13.49 ± 1.83</b>
<b>Total phenolics</b>	<b>41.91 ± 8.07</b>	<b>43.87 ± 6.47</b>	<b>46.87 ± 5.81</b>	<b>40.35 ± 5.92</b>

Au vu des résultats, il semble que l'augmentation du débit d'azote n'influe pas sur la composition en **sucre**s de la biohuile. Les teneurs relatives obtenues pour les biohuiles de peuplier prétraité restent inchangées malgré le changement de débit. Elles sont supérieures à celles obtenues dans le cas des huiles issues de peuplier brut.

En revanche, il semble que l'augmentation du débit d'azote affecte la composition en dérivés phénoliques de l'huile pyrolytique, et plus particulièrement en dérivés de type syringyle. En effet, la teneur relative des dérivés de type S diminue lorsque le débit passe de 3.5 L/min à 5 L/min. La valeur atteinte égale celle obtenue pour les huiles issues du peuplier brut. Il est supposé que cette augmentation de débit écourte le temps de résidence des gaz de pyrolyse. Ainsi, les fragments de type syringyle formés par pyrolyse n'ont peut-être pas eu le temps de se décomposer davantage. Ils seraient restés à l'état de composé à haut poids moléculaire. Pour le bois prétraité, la biohuile produite sous un débit d'azote de 5 L/min aurait alors un poids moléculaire moyen plus élevé que celui de la biohuile produite sous un débit de 3,5 L/min. Une détermination de la distribution en poids moléculaire par chromatographie par perméation de gel pour toutes les biohuiles produits apporterait des informations sur ce sujet.

Conclusion sur l'influence de l'augmentation du débit d'azote :

Les différentes analyses réalisées sur les huiles pyrolytiques produites au cours de ce projet ont montré que l'augmentation du débit du gaz transporteur, azote, avait un impact sur la qualité de l'huile pyrolytique ainsi que sur sa composition chimique. Cette augmentation semble atténuer l'influence du prétraitement hydrothermique.

## Annexe 8 Analyse du biochar

La composition et les propriétés du biochar sont étroitement liées au comportement pyrolytique des lignines de la biomasse. Le tableau ci-dessous présente les résultats de l'analyse élémentaire et de la mesure du pouvoir calorifique pour les biochars issus des deux répétitions de pyrolyse de peuplier brut ainsi que ceux issus des pyrolyses de peuplier prétraités effectuées sous un flux d'azote égal à 3,5 L/min et 5 L/min.

	Severity			
	0	0	4,6	4,6
Température (°C)	450			
Vitesse Auger (tr/min)	17			
Flux d'azote (L/min)	3,5	3,5	3,5	5
% C ± % écart type	79,93 ± 0,24	77,76 ± 3,92	75,24 ± 1,21	81,13 ± 0,25
% H ± % écart type	3,27 ± 0,02	3,22 ± 0,09	3,98 ± 0,07	3,24 ± 0,02
% N ± % écart type	0,27 ± 0,02	0,34 ± 0,01	0,33 ± 0,02	0,36 ± 0,01
% O* ± % écart type	16,53 ± 0,28	18,68 ± 4,02	20,45 ± 1,30	15,27 ± 0,28
Pouvoir calorifique supérieur (MJ/kg)	30,01 ± 0,59	29,77 ± 0,53	28,78 ± 0,63	30,68 ± 0,11

\* par différence

Pour des mêmes conditions opératoires de pyrolyse Auger, le biochar produit à partir du peuplier prétraité semble avoir une teneur en carbone inférieure à celle mesurée pour les biochars issus des bois bruts. La plus faible teneur en lignines de la biomasse prétraitée, observée sur la Figure 4.1 du Chapitre 4, pourrait en partie expliquer ce résultat. De plus, il a été constaté dans le chapitre 5 que le prétraitement hydrothermique favorisait la dégradation des unités syringyles de la lignine au cours de la pyrolyse. Ainsi plus il y a de composés dérivés de la lignine dans l'huile pyrolytique, plus faible est la teneur en carbone du biochar. Comme la teneur en carbone du biochar du bois brut est plus élevée, son pouvoir calorifique supérieur est également plus élevé que celui du biochar de bois prétraité.

L'influence de l'augmentation du flux d'azote se fait également ressentir au niveau de l'analyse du biochar. En effet, cette augmentation entraîne une augmentation de la teneur en carbone pour le biochar du bois prétraité.