



**HAL**  
open science

# Torréfaction rapide à l'échelle pilote de biomasses de différentes natures et caractérisation des produits

Benjamin Vanzo

► **To cite this version:**

Benjamin Vanzo. Torréfaction rapide à l'échelle pilote de biomasses de différentes natures et caractérisation des produits. Génie des procédés. 2012. hal-01869486

**HAL Id: hal-01869486**

**<https://hal.univ-lorraine.fr/hal-01869486>**

Submitted on 6 Sep 2018

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



## AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : [ddoc-memoires-contact@univ-lorraine.fr](mailto:ddoc-memoires-contact@univ-lorraine.fr)

## LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

[http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg\\_droi.php](http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>



Master 2 : MEPP



UPR 42 Biomasse-Energie

# Torréfaction rapide à l'échelle pilote de biomasses de différentes natures et caractérisation des produits

Stage effectué du 05/03/2012 au 10/08/2012

Soutenu le 4 septembre 2012

Benjamin Vanzo



Maître de stage : Jean-Michel Commandré



# Remerciements

Tout d'abord, je tiens à remercier Jean-Michel Commandré de m'avoir donné la chance de réaliser mon stage au sein du Cirad. Je le remercie aussi de m'avoir encadré tout au long de ce stage. Ses conseils, sa bonne humeur et sa compréhension m'ont permis de me poser les bonnes questions et de m'épanouir dans mon travail. Il m'a permis de garder le cap sur mes objectifs, surmontant ainsi les petites embûches qui composent le travail de chercheur.

Je tiens à adresser un remerciement particulier à l'équipe de techniciens qui est selon moi, grâce à leur sens du service et du contact, un excellent lien entre les stagiaires et les chercheurs. Je tiens à remercier Alban avec qui la remise sur pied de Vibrato était un plaisir sur un fond de radio Meuh.

Merci pour votre patience et votre engagement. Je suis aussi reconnaissant envers les secrétaires qui ont géré la partie administrative de mon stage.

Je manquerais d'originalité en remerciant la petite équipe de volley ou celle de la pause-café mais il est vrai que ces petits moments de partage ont été un excellent moyen d'apprendre à connaître une unité de travail avec qui il fait bon travailler tant on s'y sent à l'aise.

Enfin, un merci pour les stagiaires qui ont composé mon quotidien au-delà des heures de travail. La simplicité et la sincérité de nos rapports ont aussi été un moteur dans mon travail. Je ne souhaite pas plus parler de ces moments au passé tant j'ai envie de les prolonger dans le futur.

Merci à tous pour cette expérience très réussie !

# Sommaire

Introduction générale.....	1
<b>Première partie : Présentation et Contexte .....</b>	<b>2</b>
I. Présentation de l'entreprise :.....	2
1. Le CIRAD :.....	2
2. Le CIRAD en France et dans le monde.....	2
3. Unité propre de recherche - UPR : .....	3
II. Etude Bibliographique .....	5
1. La biomasse .....	5
4. La place de la Biomasse .....	6
5. La composition de la biomasse.....	7
6. Conversion énergétique .....	9
7. La Torrification.....	11
III. Présentation du stage.....	14
1. Objectifs du stage .....	14
2. Etudes antérieures.....	14
<b>Deuxième partie : Caractérisation du bois torréfié.....</b>	<b>17</b>
I. Dispositif expérimental .....	17
1. Caractéristiques .....	17
2. Principe de fonctionnement.....	18
3. Améliorations .....	19
II. Mode opératoire .....	20
III. Etude préliminaires : Biomasse utilisée.....	21
1. Présentation de la biomasse .....	21
2. Répartition du temps de séjour.....	22
3. Choix des conditions opératoires .....	23
4. Evolution de la perte de masse : .....	24
IV. Broyage :.....	26
1. Broyeur utilisé.....	26
2. Mode opératoire .....	26
3. Etude granulométrique .....	29
4. Analyse au microscope optique : .....	32

5. Analyse CHN.....	33
6. Pouvoir calorifique.....	35
<b>Troisième partie : Caractérisation détaillés des produits de torréfaction .....</b>	<b>38</b>
I. Dispositif expérimental .....	38
1. Schéma de principe de récupération des espèces condensables et incondensables 38	
2. Le condenseur.....	39
3. La micro GC.....	39
II. Protocole expérimental.....	41
III. Biomasses utilisées .....	42
1. Description.....	42
2. Caractéristiques et Choix des conditions opératoires.....	42
IV. Analyse : Matériel et méthode .....	43
V. Bilan matière .....	44
VI. Bilan matière détaillé.....	47
1. La teneur en eau .....	47
2. Composition du condensat.....	48
Conclusion générale et perspectives .....	51
I. Conclusion générale .....	51
II. Perspectives.....	52
Bibliographie .....	54
Table des illustrations .....	55
Table des tableaux.....	56
Sommaire des annexes .....	57

# Introduction générale

Dans le contexte écologique actuel, le mode de consommation d'énergie globale est amené à évoluer de manière significative et radicale. Cette prise de conscience progressive incite, la recherche de développements permettant de répondre aux. Pour se faire, de nombreuses formes d'énergies dites renouvelables ont été développées telles que le photovoltaïque, l'éolien, l'hydraulique, la conversion énergétique de la biomasse, ou encore la géothermie. La biomasse reste la première énergie renouvelable utilisée dans le monde car elle est abondante et peut être utilisée pour le chauffage, la production d'électricité ou de biocarburants.

Cependant, le faible pouvoir calorifique, le caractère hydrophile ou la structure fibreuse de la biomasse peuvent être des inconvénients qui limitent son utilisation. Certains procédés comme la production de biocarburants de seconde génération par gazéification de biomasse nécessitent une alimentation en produits finement broyés. La structure fibreuse de la biomasse rend son broyage énergétiquement coûteux.

La torréfaction de la biomasse est un prétraitement thermique qui permet de rendre le bois hydrophobe, d'augmenter son pouvoir calorifique et de dégrader les propriétés mécaniques du bois. Dans la première partie de mon stage, l'influence du temps de séjour et de la température de torréfaction sur les propriétés du pin torréfié seront caractérisées. Ces essais permettront de déterminer les conditions opératoires en fonction des propriétés recherchées sur la biomasse torréfiée.

La torréfaction produit des gaz condensables et incondensables dont la valorisation présente un intérêt industriel afin d'améliorer le rendement global du procédé. Dans la seconde partie du stage, des bilans matières seront réalisés pour trois biomasses de nature différentes et pour deux températures distinctes. On observera alors l'influence du niveau de torréfaction sur les produits de torréfaction.

Ces travaux seront réalisés à l'aide d'un torréfacteur à lit vibrant à l'échelle pilote permettant de torréfier jusqu'à 5 kg/h de biomasse.

# Première partie : Présentation et Contexte

## I. Présentation de l'entreprise :

### 1. Le CIRAD :

Le CIRAD (Centre de coopération internationale en recherche agronomique pour le développement) est un Etablissement public à caractère industriel et commercial, placé sous la double tutelle du ministère de l'Enseignement supérieur et de la Recherche et du ministère des Affaires étrangères et européennes. En partenariat avec les pays du Sud dans leur diversité, le Cirad produit et transmet de nouvelles connaissances, pour accompagner leur développement agricole et contribuer au débat sur les grands enjeux mondiaux de l'agronomie.

Organisme de recherche finalisée, le CIRAD établit sa programmation à partir des besoins du développement, du terrain au laboratoire, du local au planétaire. En partenariat avec les pays du Sud dans leur diversité, le Cirad produit et transmet de nouvelles connaissances, pour accompagner leur développement agricole et contribuer au débat sur les grands enjeux mondiaux.

Le Cirad concentre ses recherches autour de 6 axes scientifiques prioritaires.

- Intensification écologique : Inventer de nouvelles agricultures qui optimisent les rendements et préservent la biodiversité.
- Biomasse énergie et sociétés du Sud : Etudier les conditions d'émergence et les modalités de mise en valeur des bioénergies en faveur des populations du Sud.
- Alimentation accessible et de qualité : Innover pour une alimentation accessible, diversifiée et sûre.
- Santé animale et maladies émergentes : Anticiper et gérer les risques sanitaires infectieux liés aux animaux sauvages et domestiques.
- Politiques publiques, pauvreté et inégalités : Accompagner les politiques publiques pour réduire les inégalités structurelles et la pauvreté.
- Agriculture, environnement, nature et sociétés : Mieux comprendre les relations entre nature, agriculture et sociétés pour gérer durablement les espaces ruraux tropicaux.

### 2. Le CIRAD en France et dans le monde

La recherche en partenariat est le principe d'action du CIRAD, la raison d'être de ses activités. La présence de ses chercheurs dans le monde entier façonne son identité et contribue à bâtir des pôles de compétences spécialisés et dynamiques.

Le CIRAD dispose d'un réseau mondial de partenaires et de 12 directions régionales, à partir desquelles il mène des activités de coopération avec plus de 90 pays à travers le monde (figure1). Il développe par ailleurs des pôles scientifiques à vocation régionale dans l'outre-mer français.

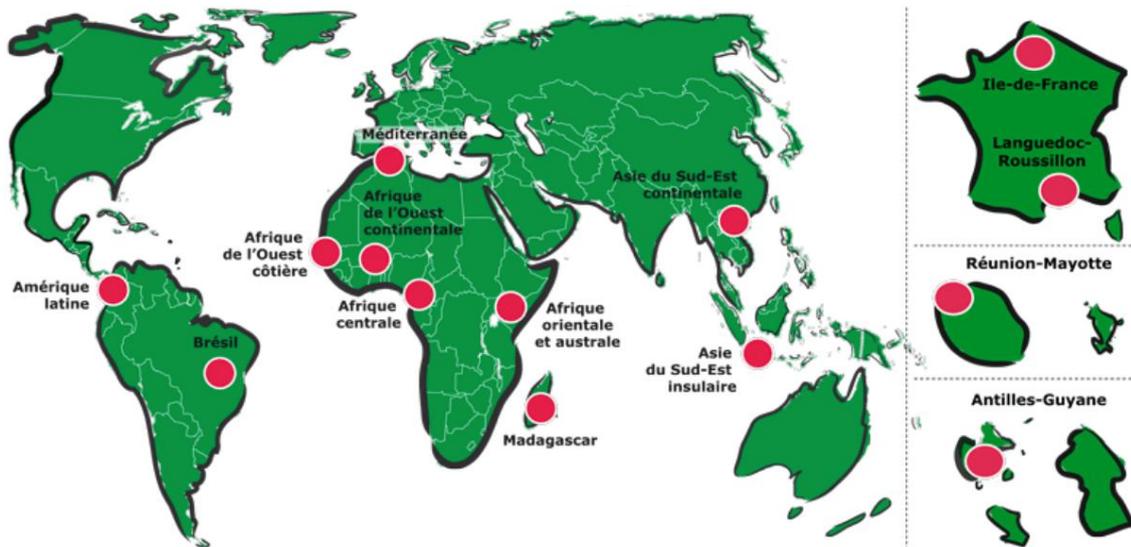


Figure 1: Le CIRAD en France et dans le monde

En France métropolitaine, il met à la disposition de la communauté scientifique nationale et internationale un important dispositif de recherche et de formation situé principalement à Montpellier. La direction régionale Languedoc-Roussillon représente la direction générale du Cirad auprès des autorités de l'Etat en région et auprès de toutes les collectivités locales. Elle collabore étroitement avec tous les organismes de recherche et d'enseignement supérieur ainsi qu'avec Agropolis International (communauté scientifique mondiale dans les domaines de l'agriculture, l'alimentation, la biodiversité et l'environnement). A Montpellier, les 600 chercheurs disposent d'infrastructures et d'équipements spécialisés, de laboratoires de référence reconnus dans le monde entier, de plateformes techniques et de serre pour mener à bien leurs travaux dans les meilleures conditions et au service des pays du Sud.

### 3. Unité propre de recherche - UPR :

L'objectif de l'unité est l'amélioration et la mise au point de procédés adaptés à chaque contexte et à la disponibilité de la biomasse locale. Les recherches concernent la production de combustibles, la génération d'électricité décentralisée ou encore la production de biocarburants, avec le souci de minimiser l'impact des procédés sur le milieu naturel.

En plus de l'énergie domestique (80 à 90 % de l'énergie utilisée pour cuire les aliments en Afrique provient toujours du bois), les pays du Sud ont besoin de produire une énergie destinée à la production et à la conservation des récoltes. La valorisation des biomasses

(produits ou résidus agricoles et forestiers) offre cette opportunité, compatible avec une gestion durable des ressources. Nos recherches portent sur :

La compréhension des réactions de pyrolyse et de gazéification, de l'échelle de la particule à l'échelle du lit. Bien que nous nous focalisions sur les procédés de petite à moyenne puissances, ces recherches sur la compréhension des mécanismes de réaction peuvent être également utiles à des applications de plus grosses puissances telles que celles envisagées dans les pays du Nord (concepts de bioraffinerie ou production de biocarburants de 2ème génération).

L'optimisation de la combustion des biocombustibles issus de la biomasse, par la définition des standards de qualité pour ses combustibles, ou par l'adaptation des moteurs ou brûleurs aux conditions d'utilisation recensées dans les pays tropicaux.

Les conditions d'émergence et les modalités de mise en œuvre de la biomasse énergie en milieu tropical et l'impact de cette mise en œuvre sur le développement socio-économique et l'environnement : sont étudiées la nature et la disponibilité réelle des ressources en biomasse, la demande des populations locales (quelles activités existantes ou envisagées ?), et l'organisation de l'approvisionnement envisageable.

Nous intervenons en expertise et pour des études de préfaisabilité dans le cadre de projets ou de sollicitations contractuelles. La connaissance du terrain que nous offrent ces activités nous permet de caractériser des situations contrastées de mise en œuvre de bioénergies et d'en évaluer leur viabilité.

## II. Etude Bibliographique

### 1. La biomasse

Elle correspond à l'ensemble des matières organiques d'origine végétale, animale ou fongique pouvant devenir source d'énergie par combustion, après méthanisation ou autres transformations chimiques.

La valorisation énergétique de la biomasse consiste à réutiliser l'énergie solaire captée par les plantes au cours de leur croissance. La différence majeure dans l'utilisation de biomasse au lieu d'énergie fossile réside sur le fait que l'énergie fossile utilise l'énergie contenue dans la fossilisation des êtres vivants et des plantes accumulés sur plusieurs centaines de millions d'années. Les gaz à effets de serre qui sont ainsi dégagés en atmosphère durant leur combustion s'ajoutent à ceux présents. En revanche, la valorisation de la biomasse produit de l'énergie captée au cours de la croissance de la plante et les quantités de dioxyde de carbone émises ont été absorbées par les végétaux durant sa croissance formant ainsi un cycle continu (Figure 2).

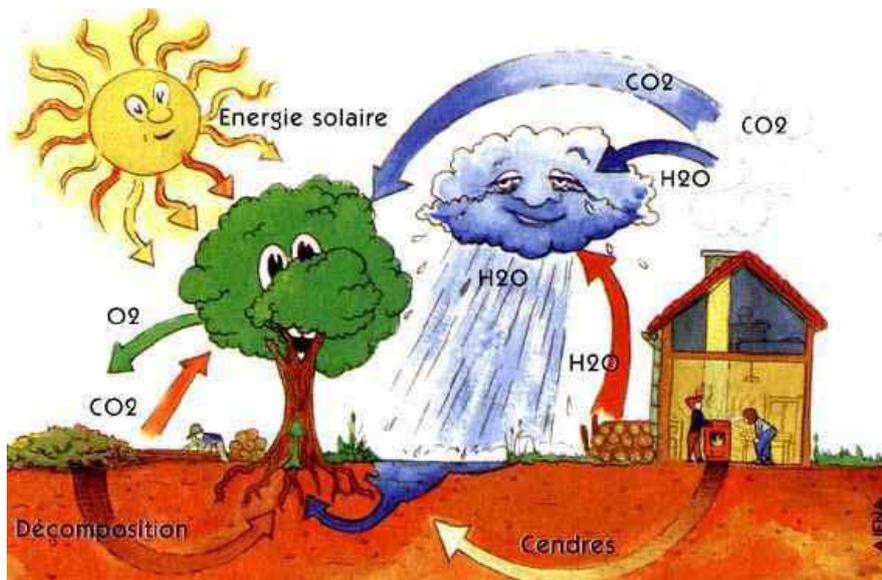


Figure 2 : Cycle du carbone incluant une phase de combustion de biomasse

En régime industriel établi, il est possible d'utiliser de la biomasse pour le fonctionnement de l'installation, en veillant à ne pas libérer d'autres gaz à effet de serre, comme le méthane (CH<sub>4</sub>) notamment qui a un pouvoir réchauffant environ 21 fois plus important que le CO<sub>2</sub> à court terme, mais qui disparaît plus vite que celui-ci. Une fuite sérieuse dans une installation de méthanisation rendrait son bilan GES très négatif.

Le rendement global énergétique de la biomasse est de l'ordre de 1 à 3% par rapport à l'énergie solaire nécessaire. Le fort taux d'oxygène entraîne d'importante fumée pendant la combustion. D'autres désavantages sur composition tel que sa structure fibreuse et sa

composition hétérogène rendent les procédés de transformation plus compliqué. Ses besoins en eau et en surfaces agricoles la mettent en compétition directe avec la production de nourriture. La biomasse nécessite des coûts de production important en raison de sa faible densité énergétique.

L'énergie tirée de la biomasse est considérée comme une énergie renouvelable et soutenable tant qu'il n'y a pas surexploitation de la ressource, mise en péril de la fertilité du sol, compétition excessive d'usages (des terres arables, de l'eau), ni d'impacts excessifs sur la biodiversité.

#### 4. La place de la Biomasse

La filière biomasse est en pleine essor et demeure en développement en France : les deux tiers de la production d'énergies renouvelables en France sont réalisés grâce à la biomasse et notre pays est le leader européen en terme de production de bois énergie. Le 06 mars 2012, le gouvernement a dévoilé 15 projets d'énergie biomasse que pour lesquels des centaines d'emplois seraient créés (Golla, 2012).

Nom du projet	Nom de la société	Puissance électrique	Région	Ville	N° de dossier
ABBF	ABENGOA BIOENERGY BIOMASSE FRANCE	13 MW	Aquitaine	Arance	1
BIOLACQ ENERGIES	BIOLACQ ENERGIES	19 MW	Aquitaine	Lacq	17
BIOMASSE METROPOLE	SINC COGE VITRY	18 MW	Ile-de-France	Gennevilliers	19
BTL STRACEL	UPM-KYMMENE FRANCE	26 MW	Alsace	Strasbourg	3
CENTRALE BIOMASSE DE BESSE SUR BRAYE	COMPAGNIE DE COGENERATION DE LA BRAYE-CCB	20 MW	Pays de la Loire	Besse-sur- Braye	6
CENTRALE BIOMASSE DE DESCARTES	DALKIA BIOMASSE ATLANTIQUE INDUSTRIE	20 MW	Centre	Descartes	4
CENTRALE BIOMASSE DE PROVENCE	E.ON PROVENCE BIOMASSE	150 MW	Provence- Alpes-Côte d'Azur	Meyreuil	20
CENTRALE BIOMASSE DU PORT DE BREST	DALKIA BIOMASSE ATLANTIQUE FINISTERE	14 MW	Bretagne	Brest	5
CENTRALE DE COGENERATION BIOMASSE DE CHAMPBLAIN	SAS BIOERE	23 MW	Rhône-Alpes	Laveyron	7
COFELY - BIOCEAN ENERGIES	BIOCEAN ENERGIES	25 MW	Limousin	Saint-Junien	16
COFELY/DRT/SOLAREZO	BIOMASS ENERGY SOLUTIONS VSG	17 MW	Aquitaine	Vielle-Saint- Girons	18
COGENERATION BIOMASSE DE HAUBOURDIN	COGENERATION BIOMASSE D'HAUBOURDIN SAS	16 MW	Nord-Pas-de- Calais	Haubourdin	10
COGENERATION BIOMASSE DE NOVILLARS	COGENERATION BIOMASSE DE NOVILLARS S.A.S	20 MW	Franche- Comté	Novillars	8
COGENERATION BIOMASSE DE VERDUN	COGENERATION BIOMASSE DE VERDUN SAS	18 MW	Lorraine	Verdun	12
INOVA VAR BIOMASSE	AE&E INOVA FRANCE	22 MW	Provence- Alpes-Côte d'Azur	Brignoles	2

Tableau 1 : 15 projets de développement de la biomasse

L'état prévoit un investissement de 1,4 milliard d'euros sur ce projet qui s'inscrit dans le plan de développement d'énergies nouvelles. Deux de ces projets viseront à produire uniquement de l'électricité alors que les 13 autres sont des projets de cogénération chaleur et électricité.

## 5. La composition de la biomasse

Il existe deux types de biomasse : la biomasse fermentescible et la ligneuse. La biomasse fermentescible ou biomasse humide correspond aux lisiers, résidus liquides, et déchets. Elle est d'abord convertie en biogaz par des micro-organismes avant d'être brûlé. Nos travaux s'intéressent à la biomasse ligneuse, ligno-cellulosique ou biomasse sèche et plus particulièrement au bois, aux sarments de vignes et à la paille, essentiellement utilisée dans des procédés à base de combustion. La biomasse sèche est principalement constituée de trois types de polymères :

*La cellulose* est le principal constituant majoritaire, et représente entre 40 et 50% de la masse totale. La cellulose, constituant principal de toutes les matières végétales, compose la paroi des cellules végétales. La cellulose est un matériau de base potentielle pour un grand nombre d'industries et a suscité beaucoup d'intérêt de recherches. Elle joue un rôle dans la structure dans les parois cellulaires de protection des végétaux en particulier dans les tiges et les troncs et dans toutes les parties ligneuses des tissus végétaux. La cellulose confère au bois une résistance à la traction longitudinale (COUHERT, 2007).

Les produits obtenus par la dégradation pyrolytique de la cellulose sont le lévoglucosan, l'eau et l'acide. On retrouve environ 40% de carbone dans la cellulose. Dans son état naturel, elle est fibrillaire et partiellement cristalline.

Les hémicelluloses et la lignine viennent cimenter les cellules les unes aux autres et supportent ainsi le squelette cellulosique. Cette structure confère au bois une élasticité et une résistance à la compression importantes. Si l'on enlève la lignine et les hémicelluloses, on constate une diminution très importante de la résistance du bois spécialement à l'état humide.

*La lignine* est une molécule qui apporte rigidité, imperméabilité à l'eau ainsi que résistance à la décomposition. La lignine représente 20 à 30 % de la masse totale du bois et est principalement localisée entre les cellules, mais on en trouve une quantité significative à l'intérieur même de celles-ci. D'un point de vue morphologique, la lignine est une substance qui est incorporée dans les parois à la fin du développement cellulaire. Le degré d'enchevêtrement élevé de la lignine contribue fortement à la rigidité des matériaux lignocellulosiques (SERBANESCU, 2010).

Les produits obtenus lors de sa décomposition sont des composés aromatiques tels que la vaniline, le syringaldéhyde, le phénol et le crésol. La séparation de la lignine du bois se fait

habituellement au cours de la préparation de celui-ci pour la production du papier. La méthode usuelle est celle par extraction à NaOH d'une solution chlorurée de bois. Ainsi est obtenue la forme soluble de la lignine, celle du phénolate de sodium nommée lignine alcaline.

Il n'existe pas sur une définition unique et précise de la lignine du fait de sa grande variabilité et cela au sein même d'une espèce donnée, car sa formation dépend de l'environnement physico-chimique dans lequel le végétal croît (COUHERT, 2007).

*L'hémicellulose* est, après la cellulose, un des composants de la paroi chez les végétaux. L'hémicellulose est une des premières chaînes polymères à être dégradées et représente entre 20 et 30% de la masse totale. L'hémicellulose a un rôle de pontage entre les fibres de cellulose, mais aussi avec d'autres composés matriciels.

L'hémicellulose une classe de polymères très variés et sont donc assez mal définis. Dans leur état naturel, elles ont un degré de polymérisation compris entre 200 et 300 et leur structure est fonction de l'espèce végétale. En torréfaction, l'hémicellulose se dégrade vers 200°C et les produits formés lors de leurs dégradations sont les acides acétiques et les acides formiques.

Elles participent, comme la cellulose, à l'édifice de la paroi du bois. Elles se déposent comme ciment entre les micros fibrilles cellulosiques qui forment le squelette de la paroi cellulaire. Elles protègent donc le réseau cristallin de la cellulose. Nous regroupons sous le nom d'hémicellulose tous les polysaccharides autres que la cellulose et les substances pectiques présentes dans la paroi cellulaire. Ce sont des molécules constituées par des polysides à courtes chaînes ramifiées (JANETTE, 2009).

Les proportions en cellulose, hémicellulose et lignine varient considérablement d'une biomasse à l'autre. Le tableau ci-dessous représente les fractions massiques en macro-composants de quelques biomasses.

Biomasse lignocellulosique	Cellulose	Hémicelluloses	Lignine
	(kg / kg de biomasse sèche)		
Bagasse de canne à sucre	40,1 ± 6,7	26,3 ± 6,3	17,9 ± 6,8
Fétuque	33,3 ± 2,7	30,4 ± 1,8	6,5 ± 2,2
Fibre de maïs	38,0 ± 3,8	30,4 ± 1,8	7,3 ± 1,6
Paille de blé	36,6 ± 5,7	29,8 ± 7,7	16,9 ± 4,7
Hêtre	45,4 ± 1,9	27,9 ± 6,8	23,1 ± 1,3
Peuplier	42,0 ± 2,9	22,0 ± 6,2	24,8 ± 3,8
Epicéa	44,3 ± 4,2	26,1 ± 3,7	28,4 ± 0,7

Tableau 2: Teneurs en cellulose, hémicelluloses et lignine avec leurs écarts-types de diverses biomasses lignocellulosiques (Bruno Godin, 2010)

Ces teneurs sont déterminées par la méthode de Van Soest d'après la littérature scientifique. Les proportions sont proches, mais ces faibles différences de composition vont déterminer leurs différences de comportement thermo-mécaniques. (Bruno Godin, 2010)

## 6. Conversion énergétique

Il existe deux voies de valorisation énergétique de la biomasse.

### a. Voie humide

Les biomasses humides (déchets verts, déchets ménagers, effluents d'élevage et d'agro-industries) peuvent être valorisés par voie humide. La principale filière est la biométhanisation. La matière organique subit une fermentation anaérobie dans le digesteur. Il existe différentes technologies mais, on les distingue surtout par leur mode d'alimentation, avec les procédés continus ou discontinus, et par leur température de fonctionnement, avec les mésophiles et les thermophiles. Le choix du type de digesteur se fera en fonction du temps de séjour de la matière et du rendement souhaité. La quantité de biogaz produite va également dépendre du type de matière organique digérée (de 25-30 m<sup>3</sup>/t pour les effluents d'élevage à 800 m<sup>3</sup>/t pour des graisses usagées).

Le biogaz produit, riche en méthane, peut être brûlé directement en chaudière pour la production de chaleur ou dans un moteur à combustion interne pour la production d'électricité. La cogénération est souvent mise en œuvre lors de la production d'électricité car une partie de la chaleur est recyclée pour chauffer le digesteur.

Généralement, le résidu solide de la digestion anaérobie (digestat) peut être valorisé comme amendement organique en agriculture si sa composition chimique et surtout les teneurs en métaux lourds ou contaminants respectent les normes. (Didier Marchal, 2010)

### b. Voie sèche

#### 1) Combustion

La combustion est la technique la plus simple et la plus ancienne de conversion de la biomasse en énergie. Elle correspond à une oxydation totale du bois en présence d'oxygène produisant du dioxyde de carbone et de la vapeur d'eau.

Cette transformation du bois et des déchets agricoles, industriels et domestiques d'origine végétale produit de la chaleur. La chaleur ainsi produite est utilisée pour la cuisson, le chauffage, la production d'eau chaude ou la production d'électricité. Les applications des technologies de la combustion vont du simple feu de bois aux chaudières et centrales à haut rendement et à cogénération.

## 2) Pyrolyse

La pyrolyse est un procédé de décomposition thermique qui a lieu en absence d'oxygène. Elle permet d'obtenir un solide carboné, une huile et un gaz. Elle débute à un niveau de température relativement bas (à partir de 200 °C) et se poursuit jusqu'à 1 000 °C environ. Selon la température, la proportion des trois composés résultants est différente. Le rendement dépend de la biomasse utilisée, du type de procédé et des conditions opératoires.

Selon les conditions de température et de vitesse de chauffe, on distingue deux types de pyrolyse. La pyrolyse lente, qui se fait à basse température (<600°C) pour laquelle on obtient une forte proportion de charbon de bois. La pyrolyse rapide ou pyrolyse « flash », qui se fait à haute température (>600°C) pour laquelle on obtient une forte proportion de gaz et de liquide.

## 3) Gazéification

La gazéification désigne une transformation thermochimique consistant à transformer en gaz un solide combustible carboné (charbon, biomasse) en présence d'un réactif gazeux dans le but d'obtenir un mélange gazeux combustible. La réaction de gazéification se passe dans des conditions de températures très élevées supérieures à 800 °C. Le gaz de synthèse obtenu à la fin, appelé « syngas » est un mélange d'oxyde de carbone (CO) et d'hydrogène (H<sub>2</sub>).

Ce syngas peut être principalement utilisé pour :

- La production de chaleur
- La production d'électricité par l'action du gaz sur des turbines
- La production d'hydrogène, de méthanol et de méthane par traitement chimique
- La de production de carburant de synthèse par le procédé Fischer-Tropsch.

Il existe différents types de procédés de gazéification et le choix de celui-ci est guidé par la taille de l'installation, le solide combustible carboné utilisé et l'usage du gaz produit. La gazéification permet ainsi de produire des carburants de synthèse, ou de l'électricité. (Gaëtan Fovez, 2012)

## 7. La Torrification

### a. Qu'est-ce que la torrification ?

La torrification se déroule entre 200 et 350 degrés à pression atmosphérique et en l'absence d'oxygène. Dans ces conditions elle est aussi appelé séchage à haute température, pyrolyse douce ou cuisson de bois. Le temps de séjour de la biomasse dans le torrificateur peut aller jusqu'à trois heures. La torrification en dégradant les polymères de la biomasse en modifie les propriétés mécaniques.

Le bois torrifié représente plus de 70% de la masse initiale, le reste de la masse est dégagé sous forme de gaz dans lesquels on retrouve des espèces incondensables (Dioxyde de carbone, monoxyde de carbone, méthane et hydrogène) et d'autres condensables (Vapeur d'eau, acide, furfural et phénol).



Figure 3 : Photo de pin torrifié à différentes températures

Plus le niveau de torrification est élevé, plus le bois torrifié est sombre et plus la quantité de coproduits (gaz et condensables) est importante.

### b. Les intérêts de la torrification

Certaines propriétés de la biomasse peuvent être des inconvénients, comme par exemple son taux important d'oxygène, son faible pouvoir calorifique, son caractère hydrophile et sa capacité à développer des moisissures. L'objectif d'une énergie nouvelle étant de parvenir à concurrencer les énergies fossiles, il faut trouver un moyen d'améliorer ses propriétés. La torrification est un prétraitement thermique qui permet d'adapter certaines propriétés et de permettre de valoriser cette biomasse dans des procédés existants.

Ce traitement thermique détruit la structure fibreuse, mais permet aussi d'augmenter le pouvoir calorifique. De plus, la biomasse devient hydrophobe ce qui facilite son stockage. Après torrification, la biomasse conserve globalement 70% de sa masse initiale contre 90% de son énergie (augmentation de la densité énergétique, facilité de transport accrue) et les 30% ont été transformé en gaz condensables et non condensables. Des études sur la

combustion ont démontré que le taux de combustion de la biomasse torréfiée est meilleur et que les fumées sont diminuées (M.J.C. van der Stelta, October 2011 ). Le rendement énergétique et la masse de la biomasse torréfiée dépendent de nombres donnés comme le temps de séjour, la température, la taille des particules et la biomasse utilisée.

Pendant la torréfaction, la composition chimique de la biomasse change. Ce changement est fonction des propriétés de la biomasse utilisée, du temps de séjour ainsi que de la température de réaction. Le diagramme de Van Krevelen permet de regrouper ces informations sous forme d'un graphique ; et les compositions de combustibles tel que le charbon, le lignite, ou encore le tourbe y sont représentées.

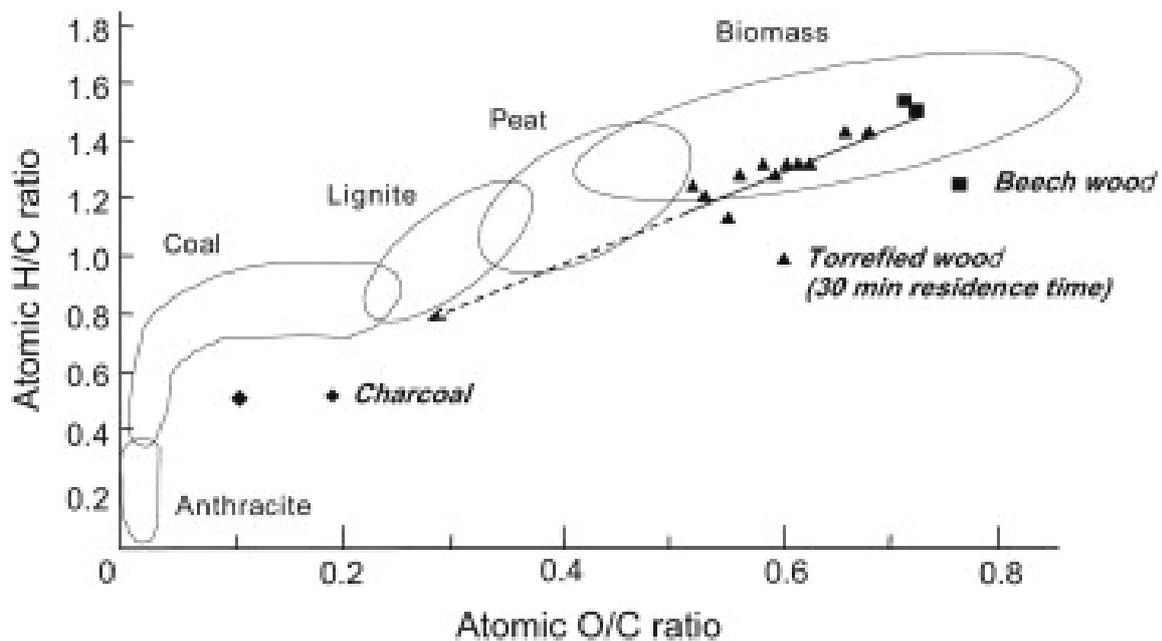


Figure 4 : Diagramme de Van Krevelen (M.J.C. van der Stelta, October 2011 )

On remarque sur cette Figure 4 que la composition de la biomasse torréfiée tend à rejoindre celle du charbon. Par ailleurs, l'augmentation du taux de carbone jumelée avec la diminution du taux d'oxygène et d'hydrogène sont responsables de l'augmentation du PCI et permettent au produit de devenir plus dense énergétiquement.

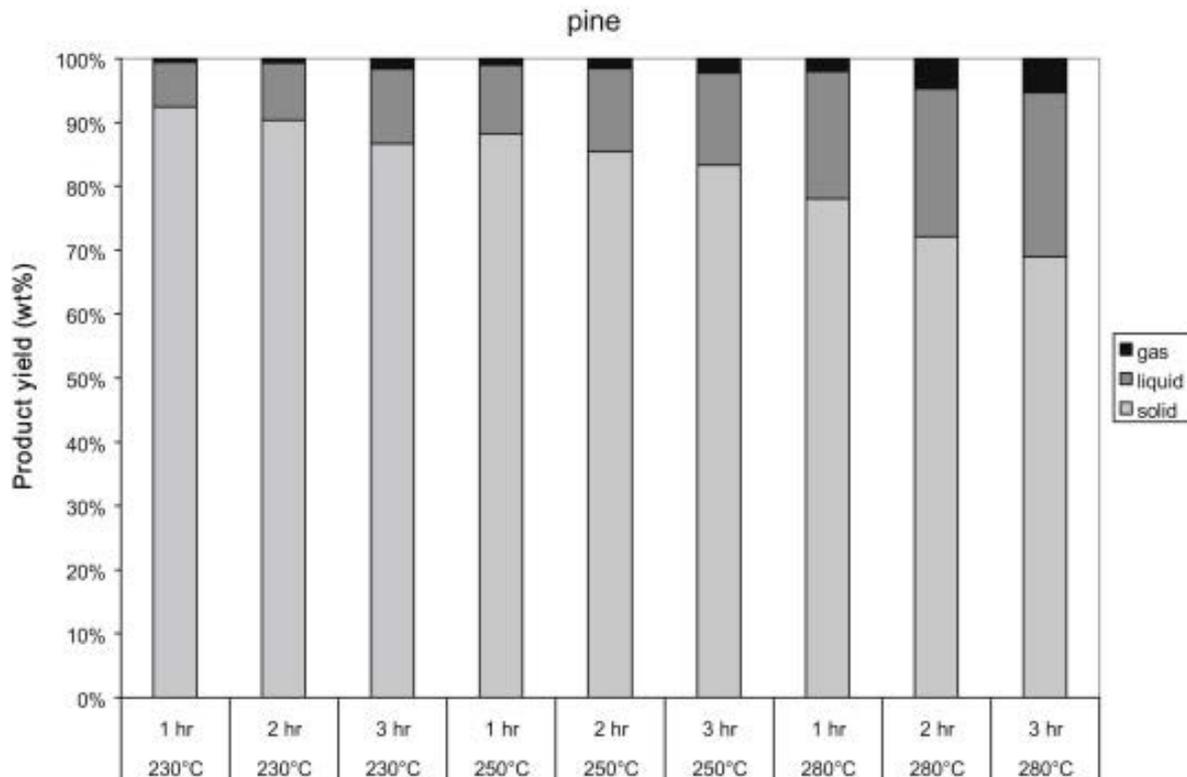


Figure 5: Répartition des produits de torréfaction en fonction du temps de séjour et de la température (M.J.C. van der Stelta, October 2011 )

Cette Figure 5 représente la distribution des différents produits dans différentes conditions de torréfactions du pin. Le liquide se forme après condensation des gaz. Plus le temps de torréfaction et la température sont importants plus la fraction de produits liquide et gazeux est grande ; le taux de biomasse solide torréfiée reste compris entre 70% et 95%. On peut aussi remarquer que la température influence plus la torréfaction que le temps de séjour, ce qui traduit que la réactivité de la biomasse devient faible après une ou deux heures.

Le choix de la température est donc primordial, à 250°C moins d'espèces volatiles sont créés qu'à 300°C. La biomasse torréfiée à 250°C est bien plus dense énergétiquement principalement à cause de ces espèces volatiles comme l'acide acétique où autres matières organiques qui s'échappent.

La structure de la biomasse comme on l'a vu précédemment est très fibreuse, ce qui rend le broyage difficile. L'énergie dépensée pour le broyage des particules a été réalisée pour plusieurs biomasses dans différentes conditions de température, d'humidité et de temps de séjour.

On observe que la torréfaction améliore ce défaut et l'énergie dépensée peut être réduite de 80% à 90% et devient comparable à celle dépensée pour le charbon (M.J.C. van der Stelta, October 2011 ). La biomasse torréfiée est plus simple à broyer puisque la taille moyenne de ses particules est réduite.

## III. Présentation du stage

### 1. Objectifs du stage

Mon stage a pour objectif de valoriser et caractériser la torréfaction et ses produits. Ainsi, le stage sera constitué de deux étapes successives importantes.

Dans un premier temps, des essais de torréfaction seront réalisés sur le pin maritime dans un torréfacteur pilote récemment modifié pour pouvoir torréfacter quelques kg de biomasse par heure. Ce pilote permettra de faire le rapprochement entre le laboratoire et le procédé industriel. Des essais en laboratoire sur le bois torréfié seront effectués afin de caractériser l'influence du temps de séjour et de la température sur les propriétés mécaniques et énergétique du bois. Les avantages que présente la torréfaction seront ainsi mis en avant et le lien entre les conditions opératoires et les produits de torréfaction sera clairement établi.

Ensuite, la nature et les quantités d'espèces condensables produites durant la torréfaction de biomasse seront déterminées sur ce même procédé à l'échelle pilote. Ainsi, après la mise au point de protocoles d'analyses adaptés, les effets de la nature de la biomasse et de la température dans le réacteur pilote seront évalués au travers des analyses chimiques du solide, des gaz et des espèces condensables obtenus après torréfaction. Ainsi, un dispositif de récupération et d'échantillonnage des espèces condensables sera testé sur un réacteur à l'échelle laboratoire et un protocole d'analyse en laboratoire des espèces condensables sera mis au point.

### 2. Etudes antérieures

Une partie intéressante des travaux de deux anciens stagiaires au Cirad est résumé dans cette partie.

A partir des bilans matière, les rendements des différents produits de la torréfaction du pin en fonction de la température pour mieux se rendre compte de leur évolution.

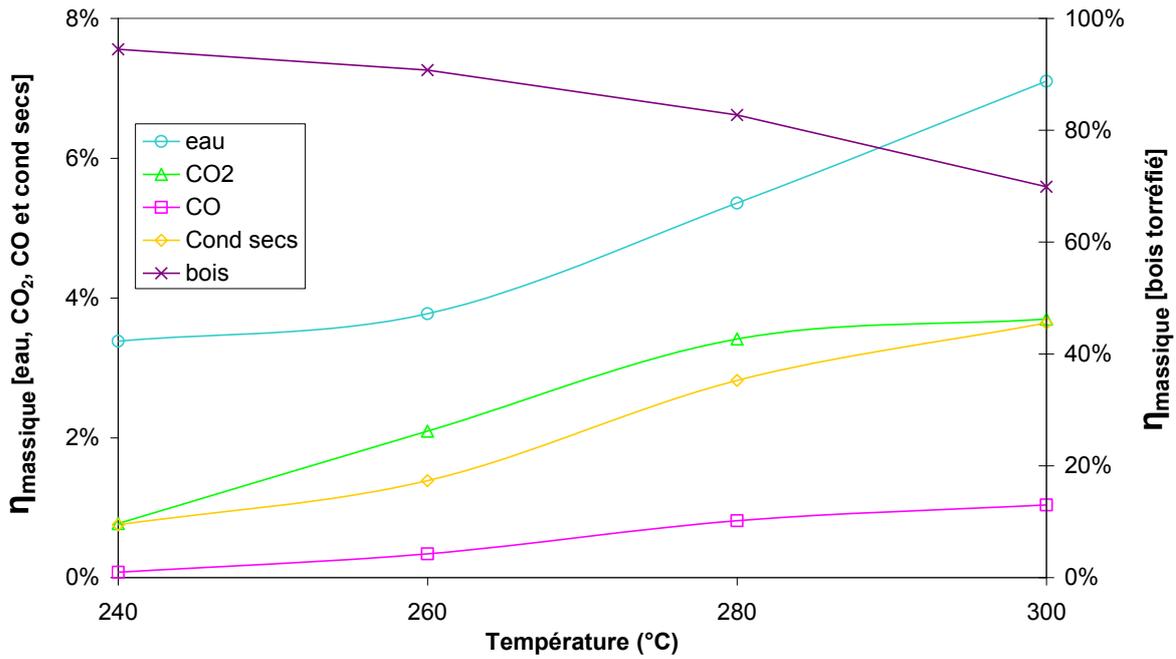


Figure 6 : Rendement des produits de torréfaction en fonction de la température (Lesueur, 2010)

Les rendements en produits autres que le bois n'augmentent pas tous de la même manière avec la température. En effet, les quantités d'eau et de condensables secs produites augmentent peu entre 240°C et 260°C mais beaucoup entre 260°C et 300°C.

A contrario, les quantités de CO<sub>2</sub> et CO produites ont tendance à augmenter significativement entre 240°C et 280°C, puis stagnent entre 280°C et 300°C.

Autrement dit, la torréfaction à haute température favoriserait la formation de liquide par rapport à celle du gaz.

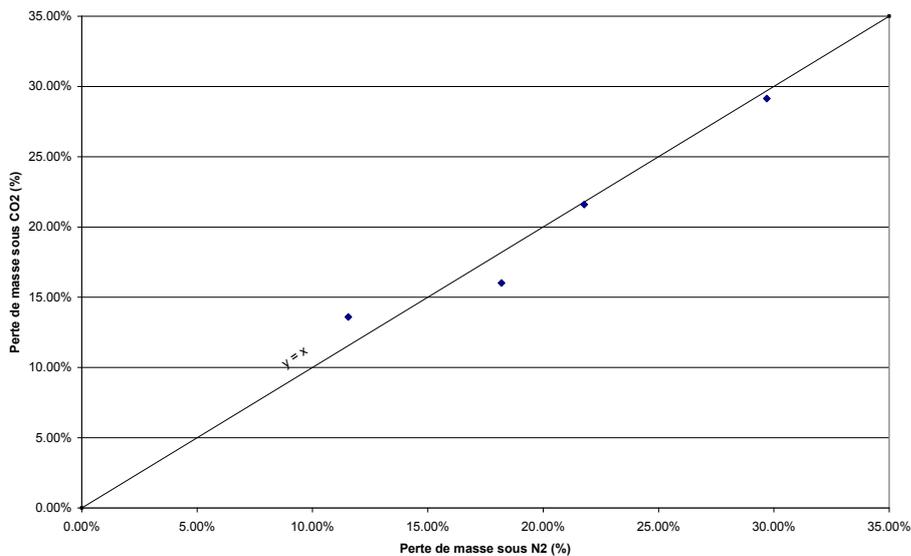


Figure 7 : Effet de la nature de l'atmosphère en torréfaction (MOUSSAOUI, 2009)

Des essais en torréfaction ont été réalisés sous  $N_2$  et sous  $CO_2$ .

La perte de masse du bois sous  $CO_2$  a été tracée en fonction de celle sous azote dans des conditions opératoires identiques. Les résultats obtenus sont alignés sur une droite qui passe par l'origine.

On peut donc en conclure, que dans nos conditions opératoires, la nature de l'atmosphère n'a pas d'influence sur la perte de masse en torréfaction. Par simplicité, on choisira l'azote comme gaz inerte dans ces travaux.

# Deuxième partie : Caractérisation du bois torréfié

## I. Dispositif expérimental

### 1. Caractéristiques



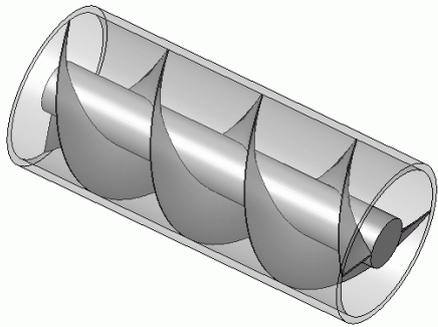
Figure 8 : Photo du torréfacteur VibraTo

Les expérimentations de torréfaction sont réalisées sur un procédé à l'échelle pilote. Ce réacteur de type lit vibratoire a été modifié pour permettre de torréfier jusqu'à 5 kg/h de biomasse. Le chauffage du réacteur continu est assuré en 3 zones par 3 paires de résistances électriques pouvant atteindre 500°C. La température est maintenue constante grâce aux régulateurs et thermocouples de mesure.

De l'azote est injecté à l'entrée de réacteur de manière à assurer une atmosphère inerte lors de la réaction et à faire circuler les gaz produits. Ce pilote est intéressant puisqu'il est possible de faire varier les conditions opératoires : la température et le temps de séjour. Le temps de séjour de la biomasse peut évoluer de 1 à 10 minutes.

## 2. Principe de fonctionnement

La biomasse est introduite dans une trémie placée sur le dessus du système d'alimentation. C'est une vanne guillotine permet d'assurer l'étanchéité du système.



La biomasse est alimentée par une vis sans fin. Une vis sans fin est un rotor qui permet de transférer des solides d'un point à un autre. En faisant varier la vitesse de rotation de la vis, on peut régler le débit d'injection de la biomasse pouvant passer de 1 à 5 kg/h. Le temps mis par la biomasse pour traverser la vis a été relié à la fréquence de vibration choisi [Annexe 1].

Figure 9 : Vis sans fin

Cette vis conduit la biomasse dans le réacteur chauffé de 338 cm de long se déroule la torréfaction. Ce tube est fixé à un plateau mis en vibration grâce à deux moteurs à balourds. Le plateau en vibration est relié au cadre fixe par l'intermédiaire de quatre sillent blocs de 60 mm de diamètre.

Le moteur à balourds est un moteur dans lequel des poids appelés masselottes sont mis en mouvement.

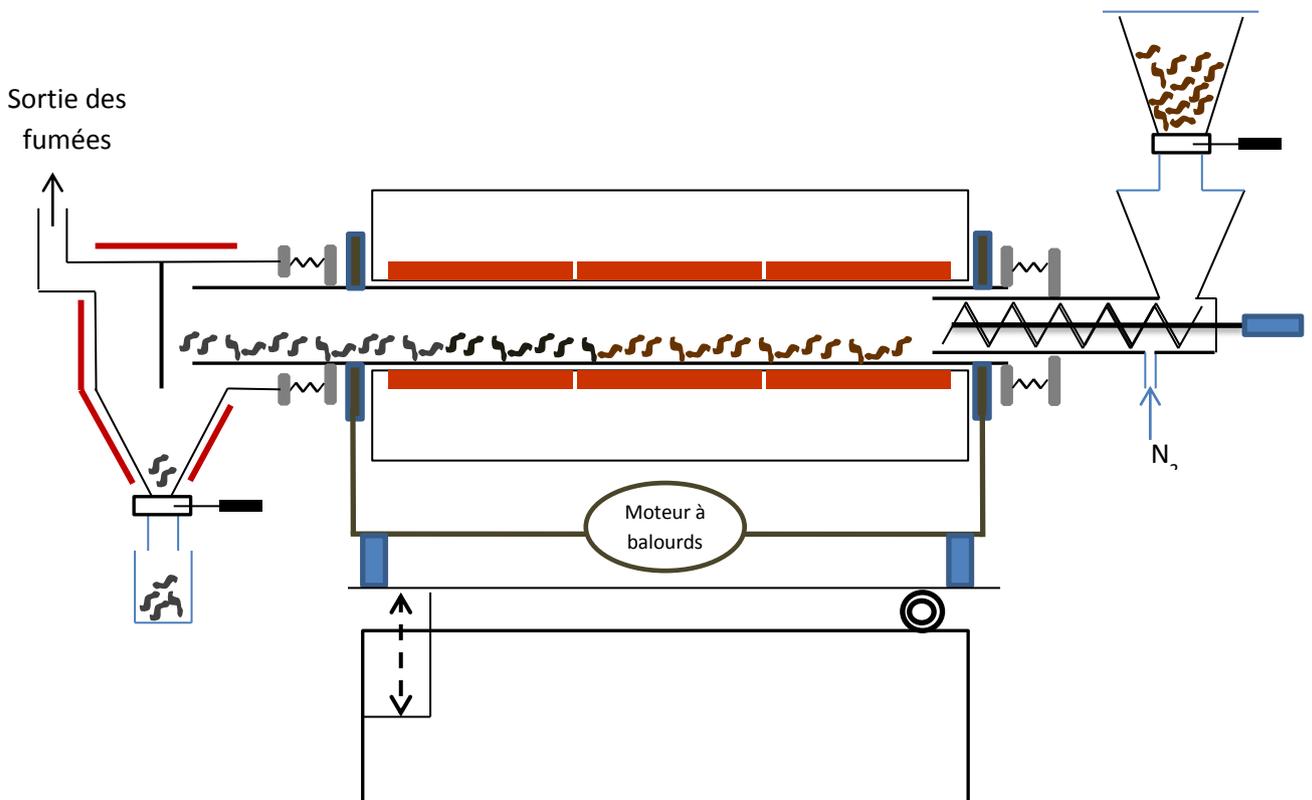


Figure 10 : Schéma de principe du réacteur à lit vibrant

La fréquence de vibration de ces moteurs est variable ce qui permet d'influencer le comportement de la biomasse à l'intérieur du tube et le temps de séjour de celle-ci. La biomasse doit être retournée lors de son avancée de manière à garantir une homogénéité dans le traitement thermique. Le tube du réacteur peut être incliné de  $-3$  à  $12^\circ$  ce qui influence le temps de séjour des particules.

A la sortie de ce tube, la biomasse entre dans un séparateur de gaz chauffé à la même température que le tube afin d'éviter la condensation des espèces condensables. La biomasse torréfiée est refroidie dans une trémie tampon avant d'être récupérée. Les fumées sont évacuées et brûlées avant d'être relâchées à l'atmosphère.

### 3. Améliorations

Dans un premier temps, cette unité pilote a été rénovée et améliorée :

- Changement des silentbloks
- Révision complète de l'isolation de l'installation
- Réglages limitant les vibrations et les bruits parasites
- Nettoyage de l'intérieur du tube et du séparateur de gaz, encrassés à cause de dépôt de goudrons
- Remise en peinture
- Réparation de fuites sur le réseau

Nous avons décidé d'apporter quelques améliorations au torréfacteur. Il est important de parvenir à récupérer la biomasse torréfiée sans pour autant compromettre l'atmosphère inerte entretenue à l'intérieur.

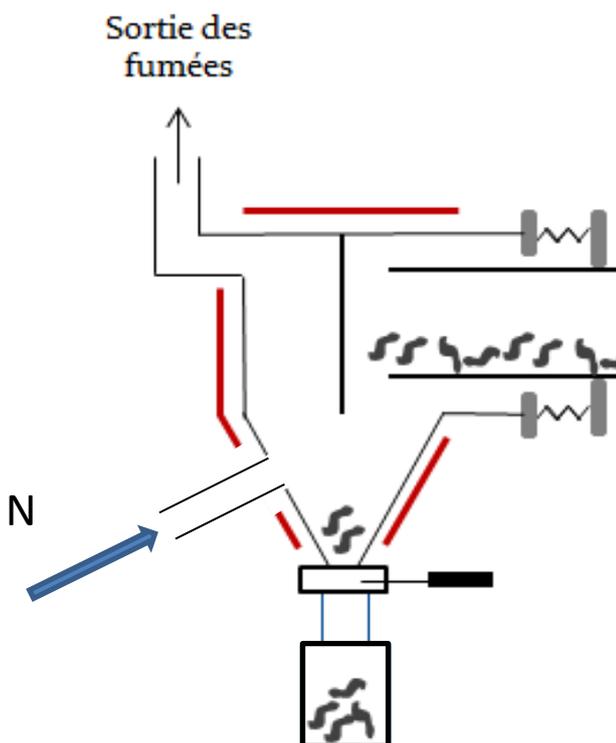


Figure 11 : Amélioration à la sortie du torréfacteur

- Positionnement d'un seau étanche à la sortie permettant le refroidissement de la biomasse en absence d'air
- Mise en place d'une injection d'azote à la sortie de la cuve pour assurer l'inertage de cette zone
- Installation d'une vanne guillotine permettant d'assurer l'étanchéité entre la trémie de refroidissement et le seau de récupération

## II. Mode opératoire

### 1. Pour torréfier la biomasse :

- Fixer l'inclinaison du torréfacteur
- Allumer les résistances et fixer la température de consigne. Au-delà de 160 °C, faire évoluer la température de consigne par palier de 20°C
- Allumer la post-combustion
- Ouvrir la vanne d'azote et régler le débit d'azote entrant
- Alimenter la trémie supérieure en biomasse
- Régler la fréquence de rotation de la vis d'alimentation
- Choisir la fréquence de vibration entre 35 et 50 Hz
- Ouvrir la vanne guillotine d'alimentation puis la refermer

### 2. Pour récupérer la biomasse :

- Ouvrir la vanne d'alimentation en azote située à la sortie
- Ouvrir la vanne guillotine qui permet de faire descendre la biomasse dans le seau
- Refermer ces deux vannes
- Récupérer la biomasse torréfiée

(Pour certaines manipulations à hautes températures, il est préférable de faire baigner le seau de récupération dans un seau d'eau froide afin de refroidir la biomasse avant son extraction)

### 3. Pour finir la manipulation :

- Eteindre l'alimentation des moteurs à balourds
- Stopper la vis d'alimentation
- Eteindre les résistances
- Faire circuler de l'air à débit important de manière à refroidir le réacteur et à évacuer les gaz résiduels
- Eteindre la post combustion

### III. Etude préliminaires : Biomasse utilisée

#### 1. Présentation de la biomasse



Nous travaillerons dans ce rapport avec un mélange de copeaux de pin maritime de différentes tailles.

- PCI brut : 16.95 kJ/kg
- Taux d'humidité : 11.4%
- Taux de cendres : 0.20%
- Carbone : 49.1%    Hydrogène : 6.0%
- Oxygène : 43.8%
- H/C : 1.20 et O/C : 0.87

Figure 12 : Photo du pin brut

Le taux d'humidité de la biomasse brut est un critère important pour évoluer la perte de masse et le pouvoir calorifique permet de quantifier la variation de densité énergétique liée à la torréfaction. L'évolution des rapports Hydrogène/Carbone et Oxygène/Carbone avec la torréfaction sera intéressante à suivre. Afin de caractériser, la biomasse utilisée, nous avons déterminé sa granulométrie par tamisage avec des tamis de 162µm, 500µm, 800µm, 1mm et 1.5mm d'ouverture.

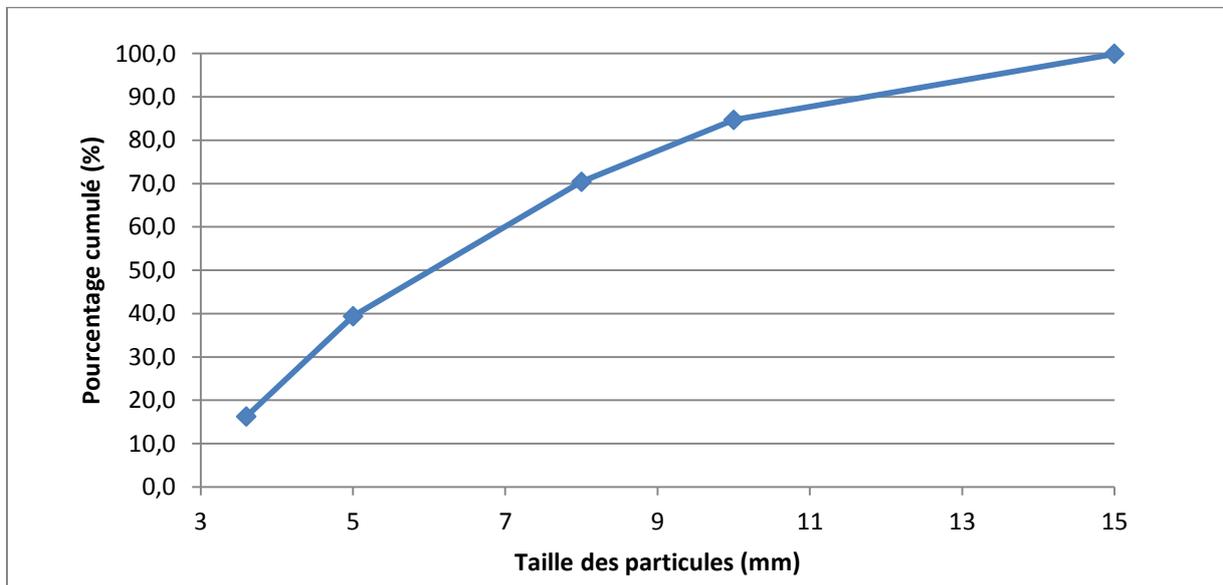


Figure 13 : Répartition de la granulométrie du bois brut en pourcentage cumulé

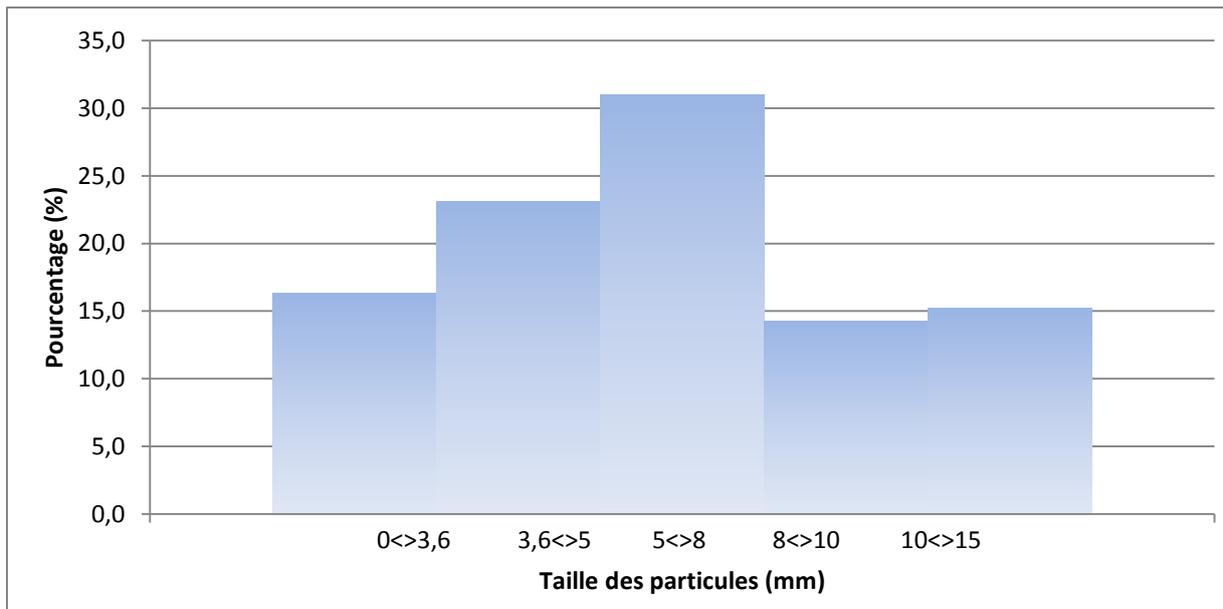


Figure 14 : Répartition de la granulométrie du bois brut

La répartition granulométrique de cette biomasse est varié et certaines particules ont des dimensions de l'ordre de 3 mm alors que d'autres sont plus proches de 15mm. Cette répartition peut de poser problème dans l'évolution du temps de séjour puisque la taille des particules influence directement leur manière d'avancer avec les vibrations.

## 2. Répartition du temps de séjour

Nous avons commencé par déterminer le temps de séjour de la biomasse dans le réacteur afin de pouvoir réaliser plusieurs niveaux de torréfaction.

Le temps de séjour est fonction de nombreux facteurs tels que la forme des particules, leur densité et leur évolution au cours de son réchauffement, le phénomène d'accumulation dans le tube ou encore de la rugosité du tube à certains endroits. Cependant nous pouvons faire varier ce temps de séjours en jouant sur trois paramètres, l'inclinaison du plateau, la fréquence de vibration et le débit d'alimentation. Le graphique ci-dessous représente l'influence de la fréquence et de l'inclinaison sans que n'entre en compte le phénomène d'accumulation. En effet, les quantités de biomasses utilisées pour ces essais sont faibles et les particules ne sont donc pas ou peu poussées par les précédentes, elles avancent uniquement grâce aux vibrations.

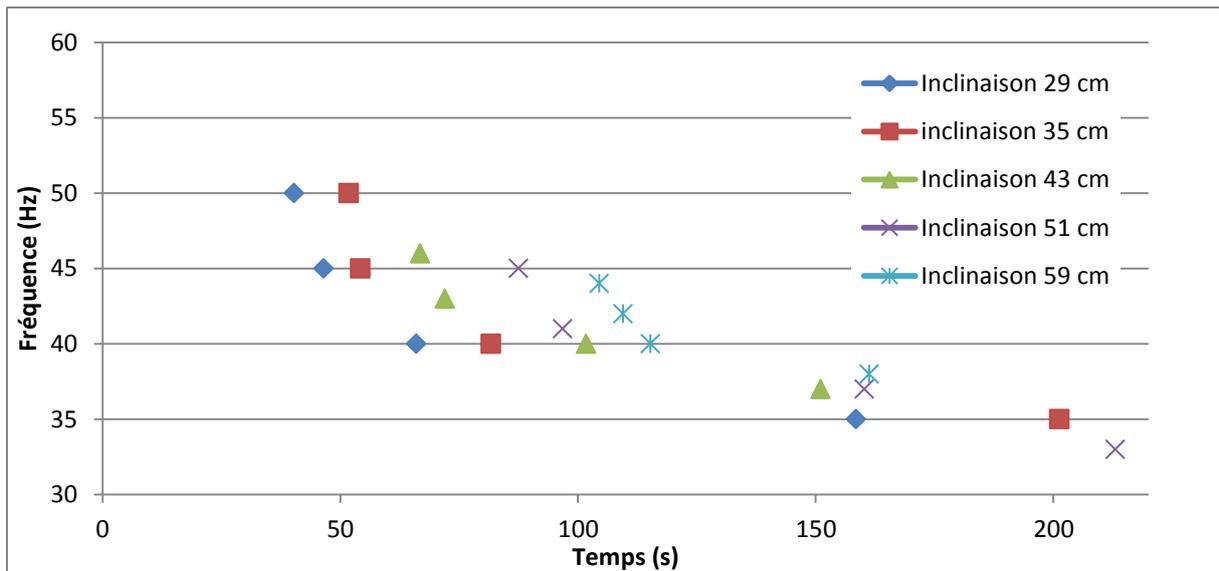


Figure 15 : Temps de séjour en fonction de la fréquence de vibration et de l'inclinaison

Globalement, on remarque que l'inclinaison influence peu le temps de séjour mais nous déterminerons les conditions de travail en fonction de deux contraintes. En effet, il convient de fixer le temps de séjour suffisamment importants, c'est pourquoi on vise à incliner le plateau le plus possible.

D'autre part les particules peuvent avancer de deux manières différentes. Lorsque l'on choisit une fréquence inférieure à 45 Hz, les particules glissent le long de la paroi du tube, ce qui entraîne une répartition inhomogène de la cuisson. Pour une fréquence de vibration supérieure à 45Hz, les particules sont secouées, et la cuisson obtenue est homogène. Nous nous placerons donc pour les manipulations à une fréquence de 49 Hz et une inclinaison maximale. Dans ces conditions, la biomasse avance parce que les particules s'entre choquent et c'est donc le débit de la vis d'alimentation qui permettra de contrôler le temps que la biomasse passera dans le tube.

### 3. Choix des conditions opératoires

Nous avons pu obtenir un temps de séjour allant de 3 minutes à 8 minutes. Les temps sur lesquels nous travaillons sont bien plus faibles que ceux utilisés lors d'une torréfaction classique et bien plus importants que ceux d'une pyrolyse flash. Afin de garantir une torréfaction homogène et répétable, nous avons décidé de choisir les conditions suivantes (Tableau 3).

Numéro de l'échantillon			
Temps de séjour (minutes)	Température (°C)		
	280	310	340
8	1	2	3
5	4	5	6
3	7	8	9

Tableau 3 : Choix des conditions opératoires

Ces neuf conditions de torréfaction permettront d'étudier l'influence de la température ainsi que celle du temps de séjour.

#### 4. Evolution de la perte de masse :

La perte de masse est un facteur essentiel en torréfaction et elle représente comme son nom l'indique, la masse perdue lors de la torréfaction. Elle est le premier indicateur du niveau de torréfaction.

Nous avons tout d'abord déterminé la teneur en humidité de la biomasse. Une teneur en humidité moyenne de 11.5% a été mesurée et pour une perte de masse inférieure à cette valeur, l'opération s'apparente à un séchage.

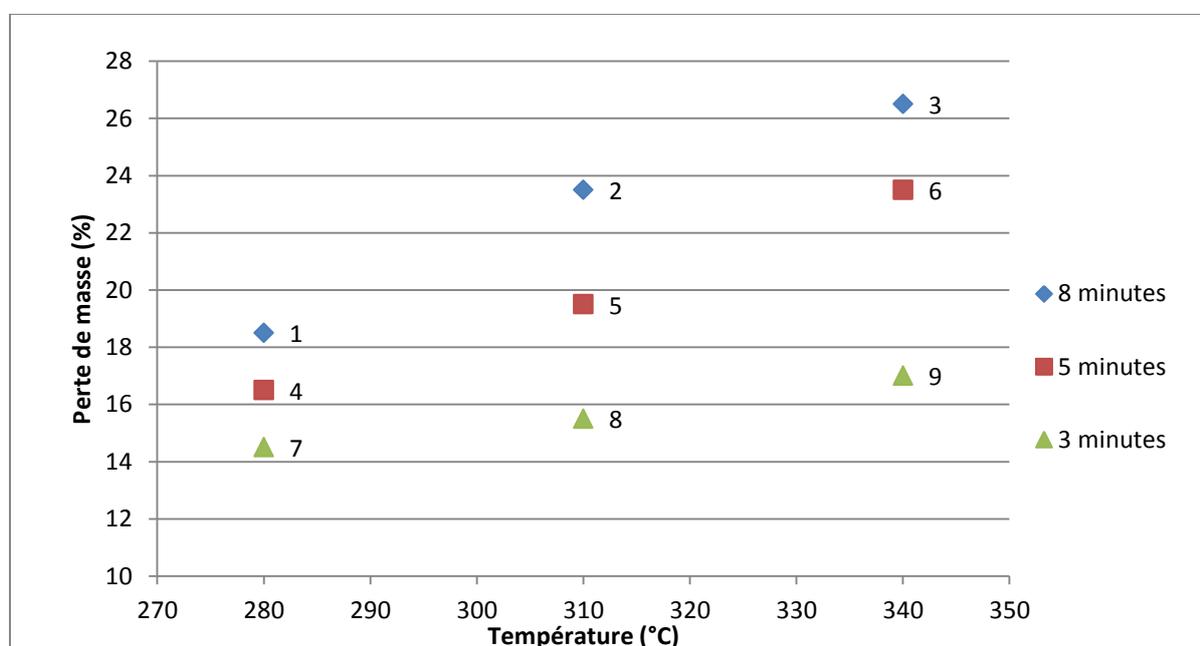


Figure 16 : Perte de masse en fonction de la température et du temps de séjour

L'évolution de la perte de masse en fonction de la température est linéaire et la pente de la droite dépend du temps de séjour. On remarque que nous avons plusieurs types d'échantillons qu'il conviendra d'analyser quand ils présenteront un intérêt. En effet, certains échantillons comme le numéro 2 et 6 ont une perte de masse similaires mais des conditions de torréfaction différentes.

On a déterminé le taux d'humidité et de cendres de chaque échantillon ainsi que ceux de du pin brut après broyage.

Echantillon	Humidité (%)	Taux de cendre (%)
1	1,95	0,26
2	1,40	0,28
3	2,23	0,39
4	1,68	0,30
5	1,85	0,27
6	2,11	0,33
7	1,94	0,25
8	1,95	0,29
9	2,51	0,33
Brut	9,01	0,20

Tableau 4 : Taux de cendres et d'humidité

L'humidité du pin brut broyé diffère de celle du pin non broyé. En effet, le broyage entraîne une montée en température qui va sécher partiellement le pin. Très logiquement, après torréfaction le pourcentage d'humidité contenue par le pin a chuté. Peu importe le temps de séjour ou bien la température, le taux d'humidité après la torréfaction a diminué d'environ 7% et varie donc autour de 2%.

En revanche le taux de cendre évolue très légèrement. On peut effectivement noter que plus le niveau de torréfaction est important, plus le pourcentage de cendre augmente.

## IV. Broyage :

De nombreuses applications industrielles requièrent une biomasse finement broyée. Cependant le broyage est un procédé très couteux en énergie et nous avons voulu comparer l'énergie dépensée pour broyer un bois brut à celles dépensées pour le broyage des neuf échantillons de bois torréfié.

### 1. Broyeur utilisé



Figure 17 : Broyeur Retsch à couteaux SM 100

Nous utilisons un broyeur SM 100 Retsch à couteaux équipé d'un boîtier d'acquisition UMG 604. Ce type de broyeur est adapté puisqu'il est conçu pour le pré-broyage de matériaux tendres et fibreux ainsi que de mélanges de matériaux hétérogènes. Il est muni d'un moteur de 1500 W permettant une vitesse de rotation allant jusqu'à 1500 tr/min. Le broyeur à couteaux SM 100 broie par effet de coupe et de cisaillement (<http://www.retsch-fr.com>). La biomasse passe par la trémie pour accéder à la chambre de broyage où elle est interceptée par le rotor puis broyée entre celui-ci et les contre-couteaux. Une fois la biomasse suffisamment fine, celle-ci passe à travers un tamis et tombe dans un récipient après être passée dans une manche filtrante. Le broyeur permet de changer la taille du tamis imposant ainsi un diamètre de particule maximale.

Ce broyeur est accompagné par un système d'acquisition UMG 604 qui permet un enregistrement très précis de différentes valeurs comme des puissances, tensions, énergies ou intensités. Ces données servent ensuite de base pour développer des concepts de réduction des coûts. Gridvis est un logiciel directement relié au système d'acquisition et permet l'exploitation de ces valeurs.

### 2. Mode opératoire

Afin d'éviter surchauffes et accumulations, nous nous efforcerons d'alimenter progressivement le broyeur et de réduire le diamètre maximal de façon progressive en réalisant le broyage en deux temps. Pour commencer, on réalise un premier broyage avec un tamis de 4mm, puis on introduit à nouveau la biomasse broyée dans le broyeur pour un second passage avec un tamis de 1mm d'ouverture. Lorsque l'on programme le logiciel, on définit quelles valeurs on décide d'enregistrer et nous avons choisi de travailler avec la puissance active, c'est à dire la puissance moyenne consommée en régime sinusoïdal car elle prend en compte le déphasage. La présence de bobines dans le moteur entraîne un

déphasage (décalage) entre la tension et l'intensité: l'intensité n'est pas maximale en même temps que la tension. Ce déphasage se mesure par un angle  $\varphi$ .

Puissance active :  $P = U \times I \times \cos\varphi = \frac{u_0 \times i_0}{2} \times \cos\varphi$  (U et I sont des valeurs efficaces).  
Ensuite, il suffit d'intégrer cette puissance par rapport à un temps et de rapporter cette valeur à la masse broyée pour obtenir l'énergie dépensée.

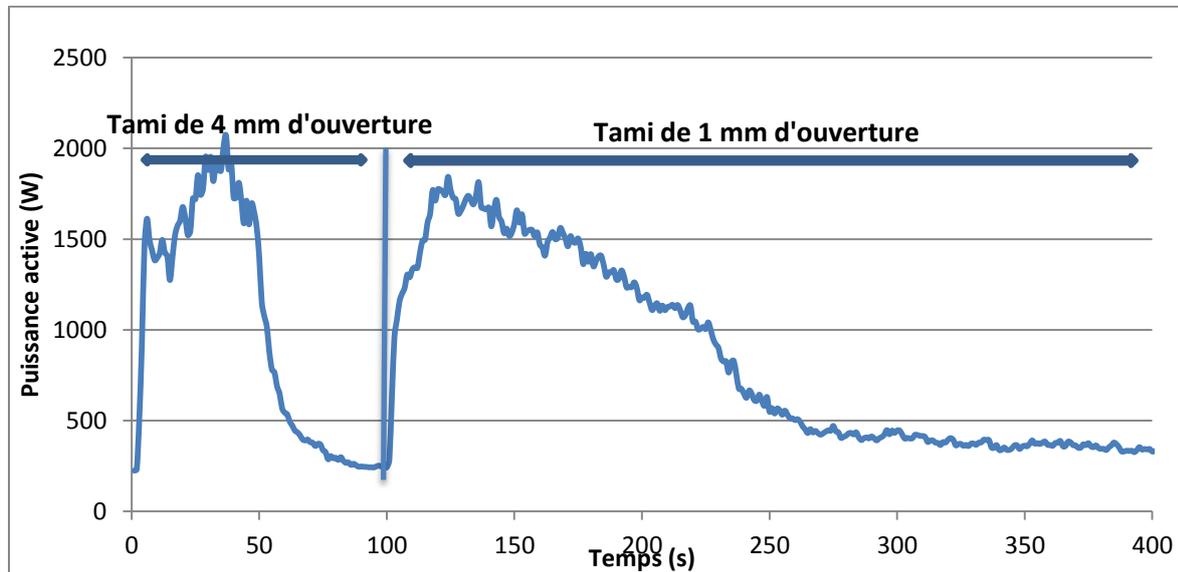


Figure 18 : Evolution de la puissance active de broyage en fonction du temps

La Figure 18 représente l'évolution de la puissance active de broyage pour un des essais sur le bois brut. On distingue globalement les deux pics correspondants à chacune des deux grilles. L'évolution en dents de scie est justifiable d'une part par la répartition granulométrique étendue du bois brut et d'autre part par un débit d'alimentation inconstant. On peut noter que le broyage à 4mm demande une dépense énergétique plus intense mais moins prolongée que le tamis de 1mm. A la fin du deuxième passage, on remarque que subsistent des oscillations et que la valeur de départ n'est pas retrouvée. Une masse de biomasse correspond à une faible partie de la biomasse introduite dans le broyeur ne parvient pas à passer ce tamis. Ces particules sont en effet trop grosses pour passer dans l'ouverture du tamis et trop fine pour être broyées entre le couteau et la lame. De plus, ce phénomène ayant lieu en fin de broyage, ces particules ne bénéficient plus de l'accumulation de biomasse aidant au broyage. Cette masse n'étant pas broyée complètement, elle est évacuée et n'est pas utilisée pour le calcul de l'énergie dépensée.

Nous avons donc déterminé l'énergie dépensée pour le broyage de chaque échantillon.

Echantillon	Perte de masse (%)	Energie de broyage (kJ/kg)		kJ/kg
		grille 4 mm	grille 1mm	
Brut	0	173,4	435,4	608,8
7	14,5	117,5	202,3	319,8
8	15,5	123,1	162,7	285,8
4	16,5	124,8	162,4	287,2
9	17	131,0	146,4	277,4
1	18,5	115,2	118,5	233,7
5	19,5	108,5	111,4	220,0
6	23,5	77,3	122,1	199,4
2	23,5	78,5	79,0	157,6
3	26,5	82,7	66,7	149,4

Tableau 5 : Représentation de la puissance de broyage pour les 9 échantillons

On remarque directement que le niveau de torréfaction, c'est à dire la température et le temps de séjour choisis influencent la puissance dépensée pour ce broyage. Les conditions opératoires numéro 3 correspondent à la température la plus élevée et le temps de séjour le plus long et dans ce cas, l'énergie totale dépensée est 4 fois plus faible que l'énergie dépensée pour le broyage de la biomasse brute. L'énergie dépensée pour la biomasse torréfiée étant plus faible, on peut confirmer que la biomasse torréfiée est plus fragile. Ce résultat est en accord avec la littérature (M.J.C. van der Stelta, October 2011 ).

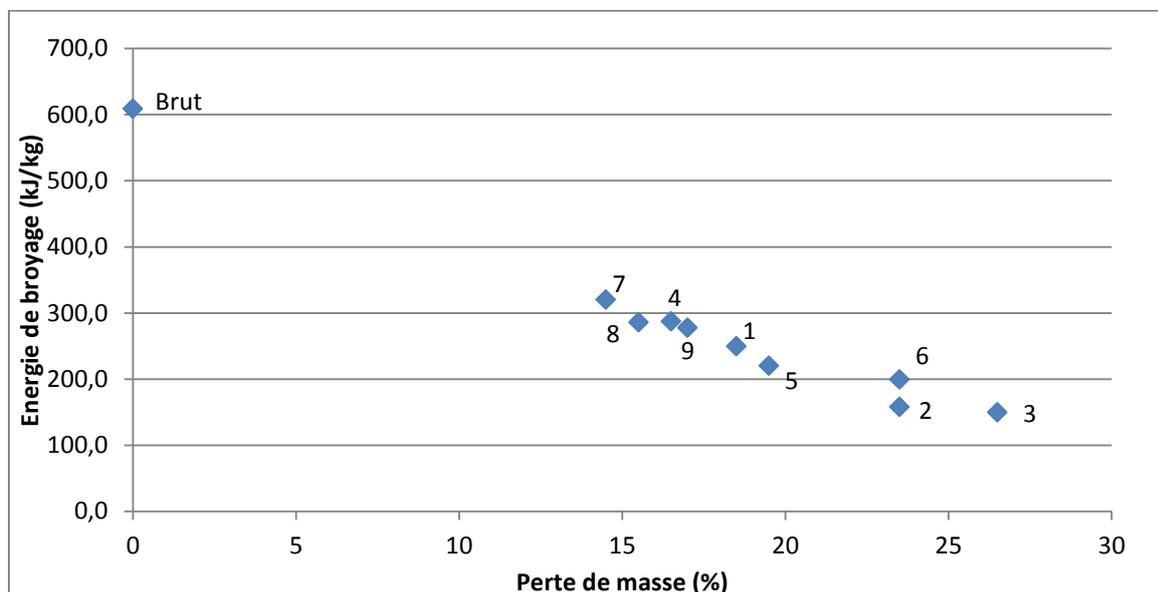


Figure 19 Energie de broyage dépensée en fonction de la perte de masse

La puissance dépensée est directement liée avec la perte de masse. Pour une perte de masse égale, si l'on observe l'échantillon 2 et 6, on peut remarquer qu'une torréfaction plus lente et à température plus faible permet d'obtenir une biomasse plus cassante.

Lors du broyage de la biomasse brute, l'énergie dépensée pour le passage au travers du tamis d'ouverture 1mm est presque trois fois supérieure à celle dépensée pour la première étape du broyage. En revanche, plus la biomasse est torréfiée plus l'écart d'énergie entre les deux étapes est faible. Ceci confirme le côté cassant de la biomasse torréfiée et laisse entendre que la première étape broie fortement la biomasse torréfiée, la transformant déjà en de très petites particules. Alors que la deuxième étape reprend ces particules pour les broyer à nouveau, on peut supposer que la taille des particules, c'est-à-dire, la granulométrie sera étroitement liée au niveau de torréfaction. C'est pour vérifier cette hypothèse que nous avons réalisé une étude granulométrique de nos échantillons.

### 3. Etude granulométrique

Afin de déterminer la granulométrie, nous avons utilisé une tamiseuse sur laquelle sont superposés des tamis d'ouvertures croissantes, et mis en vibration. Puis, après avoir placé sur le tamis supérieur une quantité pesée de biomasse à caractériser, cet assemblage est placé sur une tamiseuse qui transmet des vibrations et permet donc aux particules suffisamment petites de passer aux travers des mailles. Les particules étant passées au travers de la dernière grille, elles seront donc inférieures à 1mm et nous avons choisi 4 tamis de 160, 400, 500 et 760 $\mu\text{m}$  d'ouverture. Après 30 minutes, on peut alors récupérer les tamis et peser les quantités de biomasse retenues sur chacun d'eux. En rapportant ceci au poids total introduit dans la tamiseuse, on peut définir la fraction de biomasse comprise entre deux dimensions.

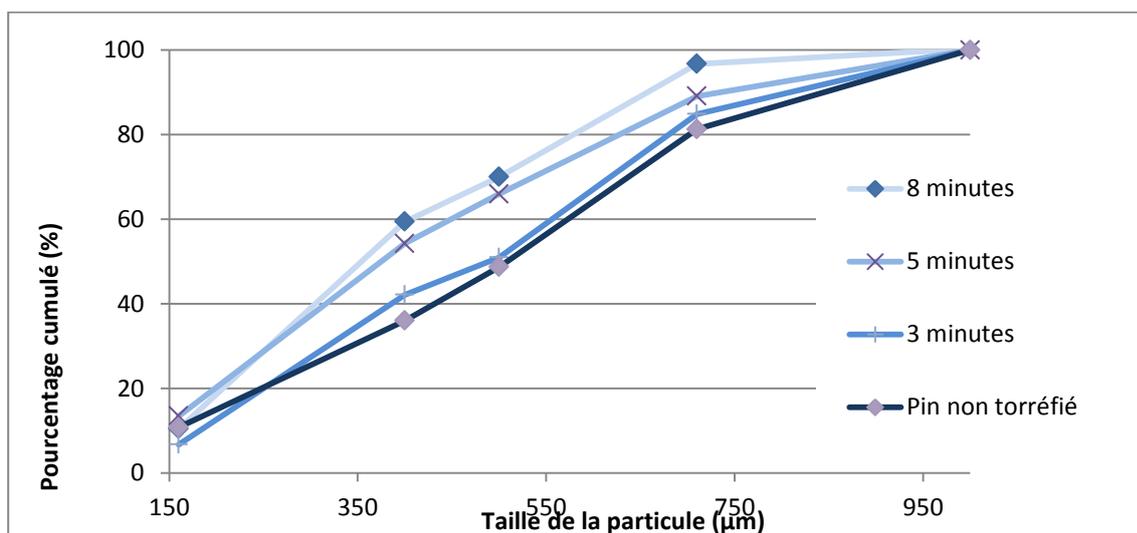


Figure 20 : Répartition granulométrique à 280°C

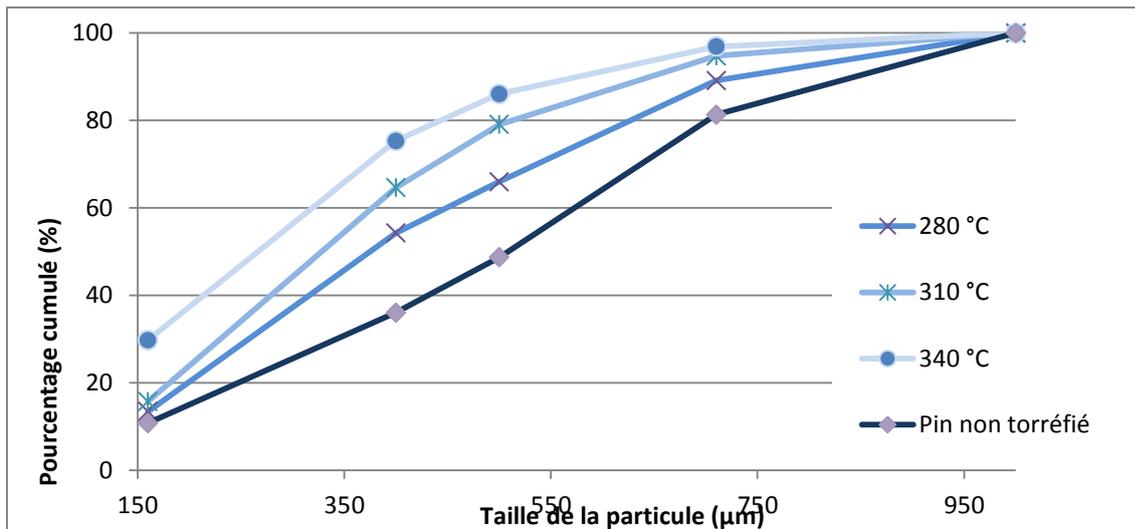


Figure 21 : Répartition granulométrique pour un temps de séjour de 5 minutes

De manière générale, nous avons observé une répartition de la granulométrie qui évolue en fonction de la perte de masse. En effet pour chaque tamis, on remarque que le pourcentage de particules étant passées au travers augmente avec le temps de séjour et la température. A l'aide de ces courbes, la répartition granulométrique d'une biomasse suffirait pour évaluer les conditions de torréfaction.

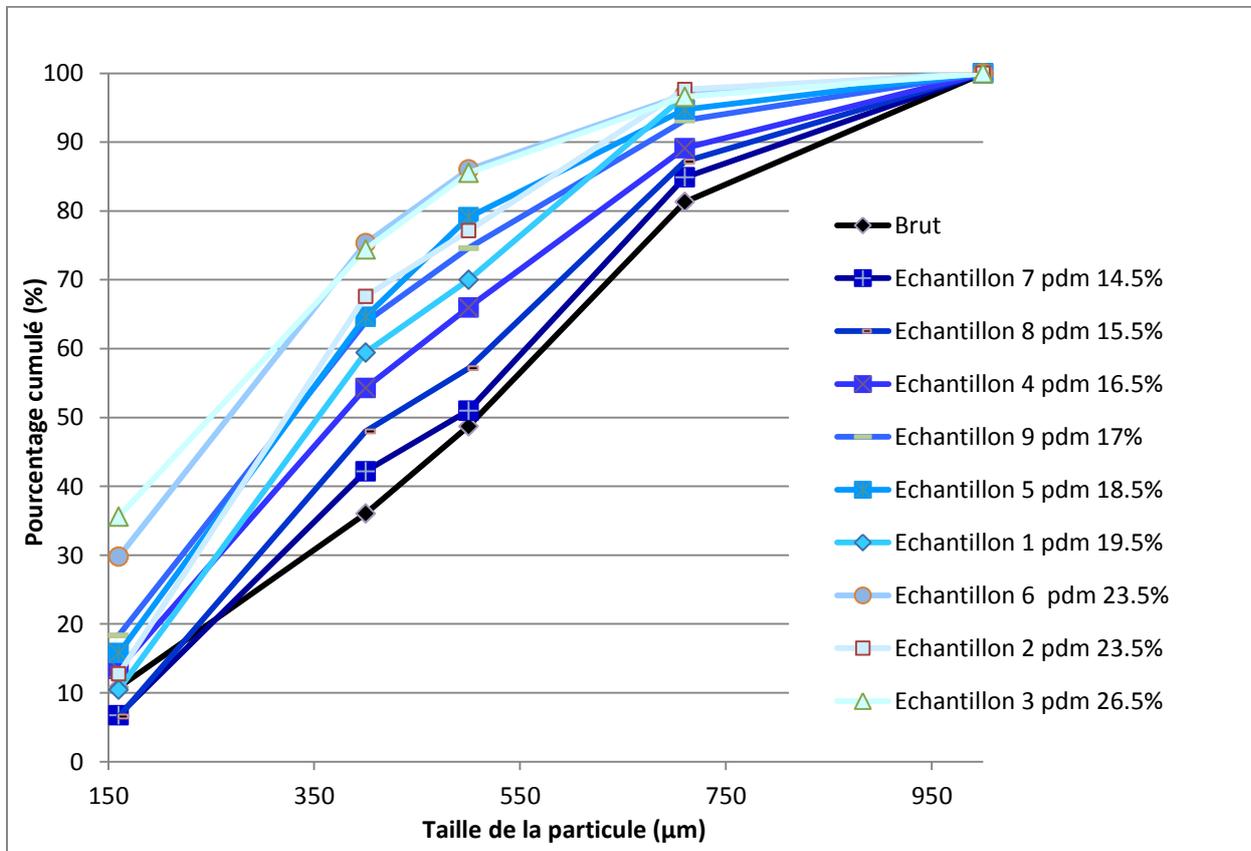


Figure 22 : Répartition granulométrique pour la biomasse brute et les 9 échantillons

Dans le graphique ci-dessus, nous avons reporté toutes les analyses granulométriques réalisées et l'on retrouve en dessous des autres, la courbe correspondant au bois brut. Malgré une énergie de broyage dépensée pour réduire la dimension des particules de bois brut en dessous d'un millimètre quatre fois supérieure à celle dépensée pour le bois torréfié, les particules qui résultent de ce broyage sont néanmoins de tailles conséquentes. En effet, on observe qu'il y a deux fois moins de particules inférieures à 400  $\mu\text{m}$  pour le bois brut que pour certaines particules ayant subi la torréfaction.

On peut noter la présence de certaines discontinuités dans les courbes notamment aux alentours de 450  $\mu\text{m}$  qui auraient pu être évitées s'il avait été possible d'augmenter le nombre de tamis ou d'avoir recourt à une mesure plus précise (granulométrie laser).

Les échantillons 2 et 6 qui ont tous les deux subi une perte de masse de 23.5% dans deux conditions de torréfaction différentes ont une répartition granulométrique différente. De manière générale, la taille des particules de l'échantillon 6 pour lequel les particules sont restées dans le torréfacteur 5 minutes à 340°C est inférieure à la taille des particules de l'échantillon 2 pour lequel les particules ont été torréfiées 8 minutes à 310°C. En effet, malgré un temps de torréfaction différent, la fine granulométrie de l'échantillon 3 ayant perdu 26.5 % de sa masse initiale est très proche de celle de l'échantillon numéro 6, tout deux torréfié à 340°C, et ils présentent un pourcentage de biomasse inférieur à 160 $\mu\text{m}$  bien plus importants que les autres échantillons. Pour conclure, l'échantillon 6 ayant demandé une dépense énergétique pour le broyage légèrement supérieur à celle des échantillons 2 et 3 est aussi cassant que l'échantillon 3 malgré un temps de torréfaction presque divisé par deux. Les conditions de torréfaction de l'échantillon 6 semblent très intéressantes.

#### 4. Analyse au microscope optique :

Nous avons observé quelques particules à l'aide d'une caméra microscopique Dino-Lite Pro AM413T haute résolution de 1,3 méga pixels et un agrandissement approximativement compris entre 10 et 200 fois.

##### a. Observation zoom : x 50

Les photos ci-dessous représentent trois particules extraites respectivement des trois premiers échantillons, c'est-à-dire ceux qui ont eu un temps de séjour de 8 minutes et une température de 280,310 et 340°C.

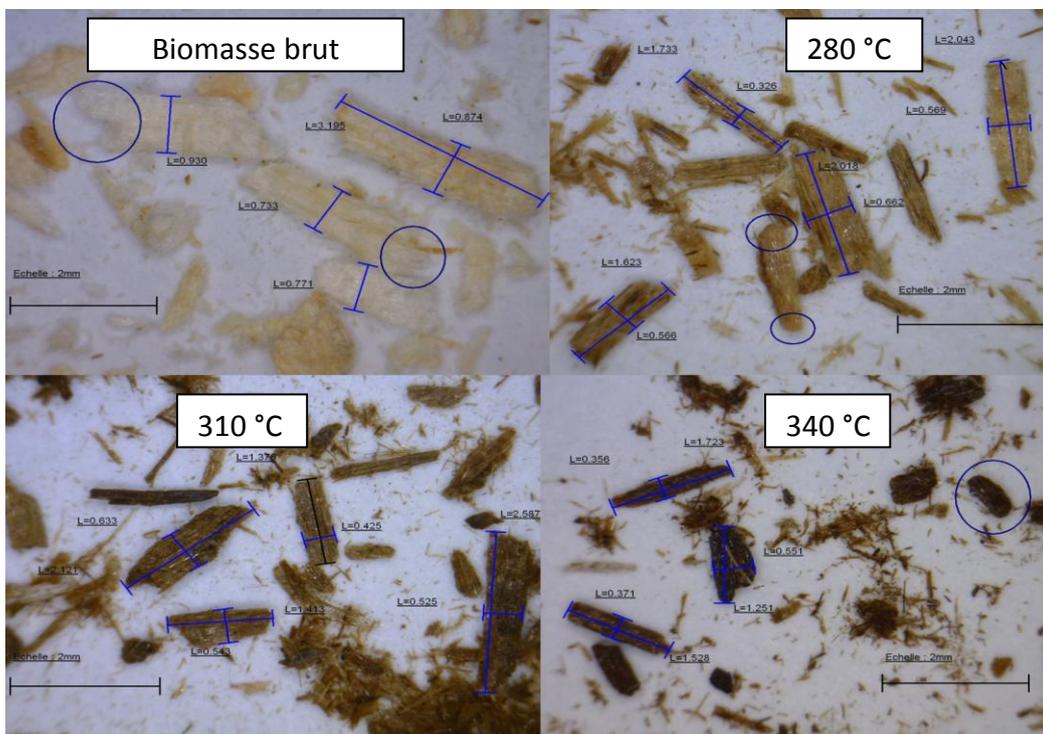


Figure 23 : Photo de la biomasse broyée brut et torréfiée pour 3 températures (zoom x50)

On peut retrouver les conclusions sur lesquelles l'analyse de la répartition granulométrique nous a conduit. On remarque en effet qu'après torréfaction, la longueur et la largeur des particules diminuent. D'autre part, le broyage de la biomasse torréfiée entraîne la présence accrue avec la température de torréfaction de très petites particules presque sous forme de poussière.

D'autre part, les cercles violets mettent en évidence que certaines particules brutes montrent des côtés cassés en dents de scie là où les particules de bois torréfié possèdent des extrémités plus arrondies.

### b. Observation zoom : x 200

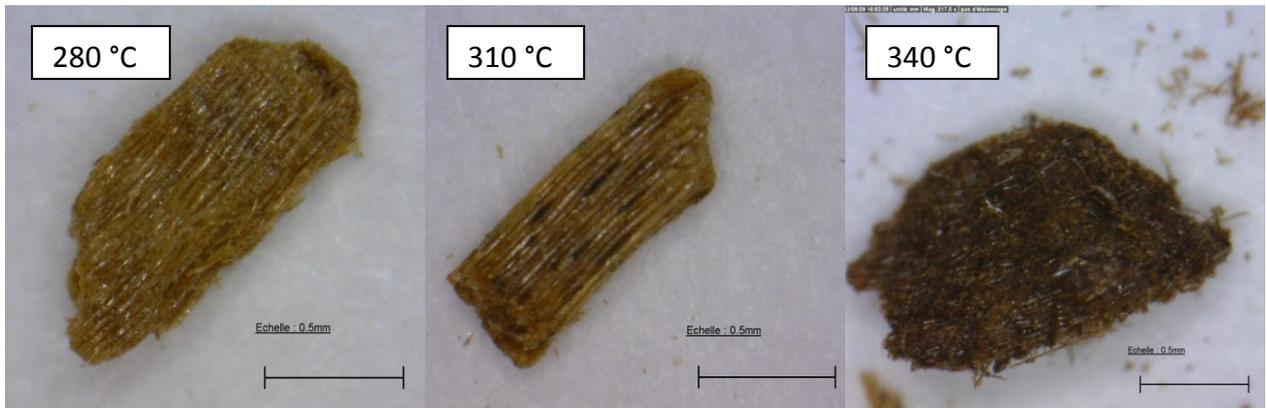


Figure 24 : Photo de la biomasse broyée et torréfiée pour 3 températures (zoom x200)

Sur ces clichés, on peut voir l'arrondissement des angles et même noter que dans un niveau de torréfaction avancé, la largeur diminue tellement qu'elle se rapproche de la longueur et qu'on observe la présence de particules sphériques.

De plus, on peut voir le côté brillant et fibreux s'estomper quand le niveau de torréfaction augmente. La couleur change, et s'assombrit avec l'augmentation de la température, le taux de taux carbone de la biomasse torréfiée augmente, approchant ainsi la composition du charbon. Nous avons poursuivi l'analyse par une analyse CHN de manière à vérifier l'augmentation du taux de carbone.

## 5. Analyse CHN

L'analyse élémentaire organique permet de déterminer la composition du composé en nous indiquant le pourcentage de carbone, d'hydrogène, d'oxygène et d'azote présent dans les Biocombustibles solides.

Le principe retenu pour doser ces éléments est de provoquer la combustion d'une prise d'essai de quelques milligrammes du composé en le portant à température élevée en présence de dioxygène. Les éléments généralement présents sont récupérés sous forme de produits d'oxydation gazeux. Si il n'y a pas de séchage préalable de l'échantillon avant analyse CHN alors les résultats sont obtenus sur base brute. La détermination de la teneur en humidité doit être réalisée simultanément ou dans les 48 heures précédent ou suivant l'analyse CHN car elle permettra de déduire les compositions sur bases sèches à l'aide des formules ci-dessous.

$$C_{\text{sec}} = C_{\text{brut}} \times 100 / (100 - T_{\text{hum}})$$

$$N_{\text{sec}} = N_{\text{brut}} \times 100 / (100 - T_{\text{hum}})$$

$$H_{\text{sec}} = (H_{\text{brut}} - 0.1119 \times T_{\text{hum}}) \times 100 / (100 - T_{\text{hum}})$$

Les résultats sont obtenus par oxydation alors le taux en oxygène nécessaire pour replacer nos échantillons sur le diagramme de Van Krevelen sera obtenus par soustraction aux taux de C, H, N et cendres.

Les cendres sont les résidus provenant du biocombustible après avoir été chauffé sous air à 550°C. L'échantillon est chauffé et maintenu à cette température jusqu'à l'obtention d'une masse constante et la teneur en cendres est donc calculée à partir de la masse de résidu obtenue après calcination.

Une fois ces données réunies, nous pouvons calculer les ratios H/C et O/C qui permettront de placer nos points correspondant à chaque échantillon sur le diagramme de van Krevelen.

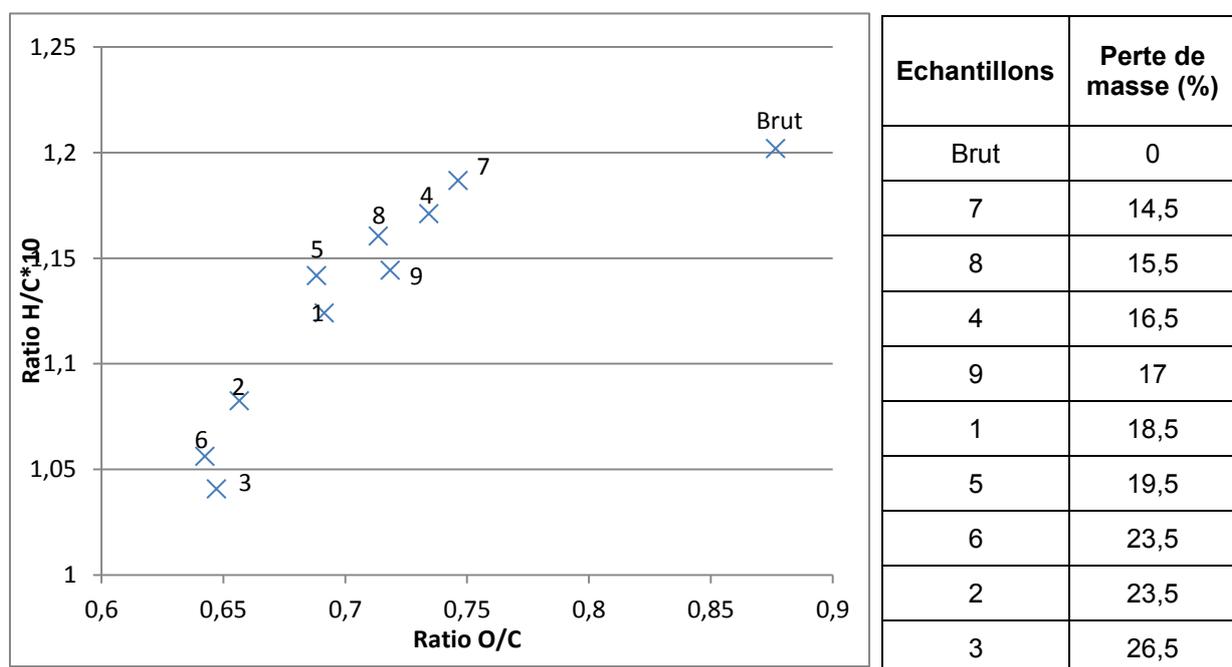


Figure 25 : Biomasse brut et les échantillons sur le diagramme de Van Krevelen

Là encore, la perte de masse est directement liée à l'évolution des ratios caractéristiques. La composition de la biomasse brute se distingue largement des échantillons torréfiés. Le ratio H/C évolue peu pour une torréfaction avec une perte de masse sur base sèche de 3% (échantillon 7). En revanche, c'est le ratio O/C qui évolue très rapidement même avec une faible perte de masse.

## 6. Pouvoir calorifique

Le pouvoir calorifique des 9 échantillons broyés ainsi que de la biomasse brute broyée a ensuite été mesuré dans une bombe. Le pouvoir calorifique déterminé à volume constant se calcule à partir de l'élévation de la température de l'eau contenue dans le vase calorimétrique. Chaque valeur nécessite au moins deux mesures par échantillon pour être validée.

Echantillons	N %	C %	H %	O%	PCS sur brut (J/g)	PCI sur brut (J/g)	Perte de masse (%)	Energy yield
Brut	0,1	49,9	6,0	43,8	18,33	16,95	0,0	1,00
7	0,1	53,4	6,3	39,9	19,71	18,34	14,5	0,93
8	0,2	54,4	6,3	38,8	19,75	18,39	15,5	0,92
4	0,2	53,8	6,3	39,5	19,64	18,28	16,5	0,90
9	0,2	54,4	6,2	39,1	19,80	18,45	17	0,90
1	0,2	55,1	6,2	38,1	19,92	18,59	18,5	0,89
5	0,2	55,2	6,3	38,0	20,12	18,76	19,5	0,89
6	0,2	56,8	6,0	36,5	20,48	19,18	23,5	0,87
2	0,2	56,4	6,1	37,0	20,62	19,30	23,5	0,87
3	0,2	56,8	5,9	36,8	20,77	19,49	26,5	0,84

Tableau 6 : Composition, pouvoir calorifique et energy yield des 9 échantillons torréfié et de la biomasse brute

On observe bien qu'avec le niveau de torréfaction, le pouvoir calorifique augmente progressivement et régulièrement. On note que même le pouvoir calorifique de l'échantillon le moins torréfié présente une augmentation significative. Le pouvoir calorifique de l'échantillon 7 ayant subi la plus faible perte de masse a augmenté de 1,5 J/g par rapport au pouvoir calorifique de la biomasse brut. En revanche le pouvoir calorifique de l'échantillon 3 ayant subi la plus grande perte de masse a augmenté du double, c'est-à-dire de presque 3 J/g de plus que le pouvoir calorifique de la biomasse brut.

L' « Energy yield » est un coefficient calculé comme le rapport de l'énergie de la biomasse avant et après torréfaction. Sa formule est :

$$\text{Energy yield} = [\text{PCI torréfié} * (100 - \text{Perte de masse})] / [\text{PCI brut} * 100]$$

Il compare l'énergie contenue dans le solide avant et après torréfaction Les échantillons 2 et 6 que nous avons observés précédemment ont des pouvoirs calorifiques si proches que leur « Energy yield » est identique.

Il est intéressant de représenter sur le même tableau les pourcentages en C, H, N, O et PCI puisque cela met l'accent sur le fait que l'augmentation du PCI est liée à une modification d'une partie de la matière organique. D'un point de vue élémentaire, le pin à l'état brut contient beaucoup d'oxygène et de carbone avec des pourcentages massiques 44% et 50% respectivement. Le taux de cendres, faible, varie très peu.

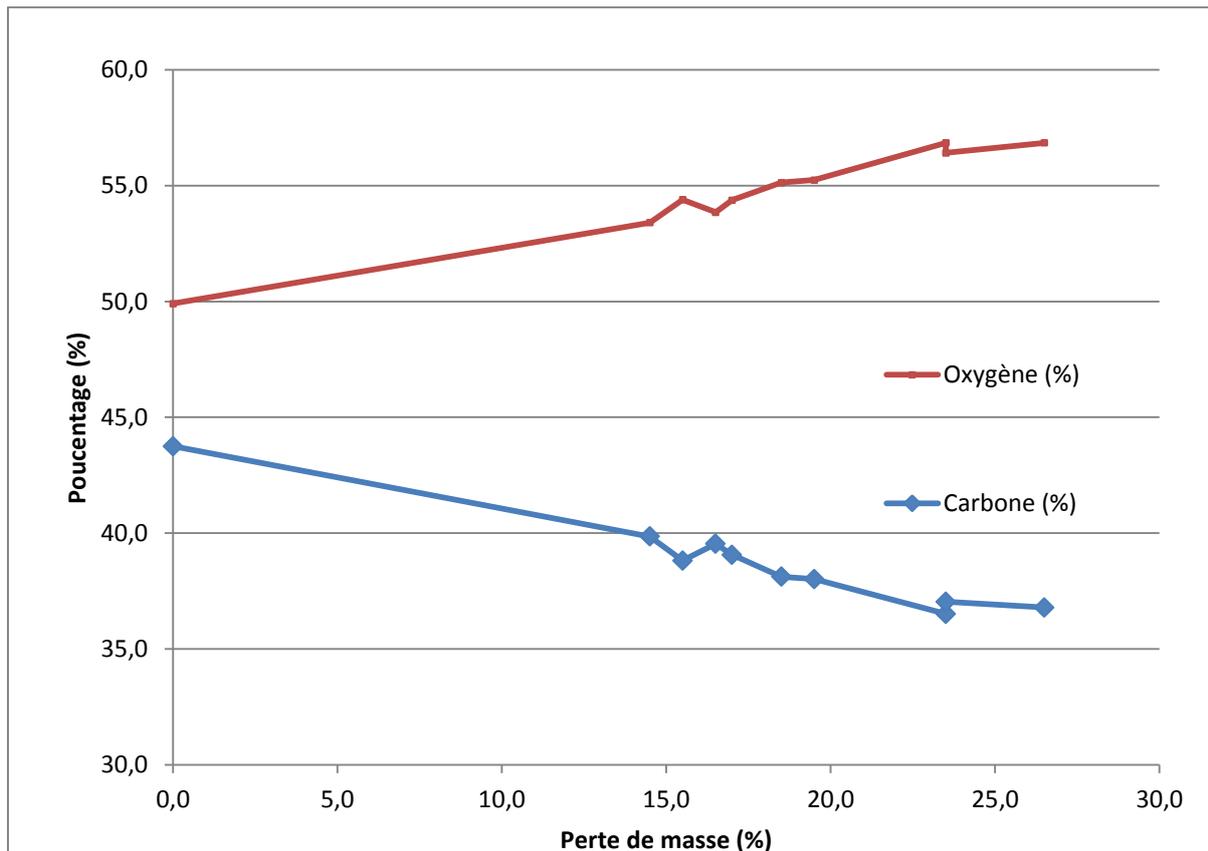


Figure 26: Evolution des compositions en Oxygène et en Carbone en fonction de la perte de masse

On peut noter que par rapport au bois brut la diminution du pourcentage d'oxygène est très proche de l'augmentation du pourcentage de carbone.

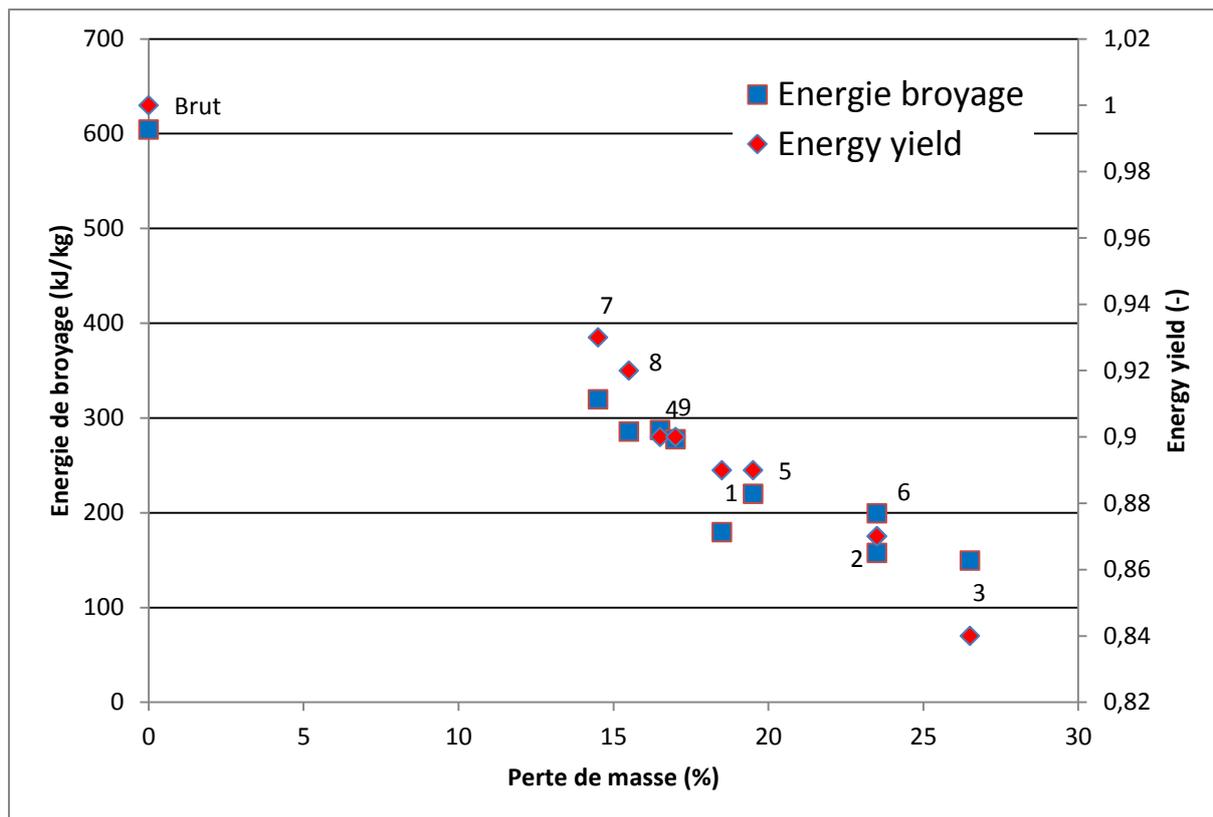


Figure 27 : Energy yield et énergie de broyage en fonction de la perte de masse

D'un point de vue industriel, le graphique de la Figure 27 est intéressant puisqu'il relie la dépense énergétique du broyage à l'énergie contenue dans le solide en fonction de la perte de masse. On remarque que l'évolution de ces courbes est très semblable.

On retrouve les échantillons 2 et 6 et ce graphique met en évidence que pour une perte de masse identique, l'échantillon pour lequel la torréfaction a été la plus lente et douce (le numéro 2) est préférable puisqu'il demande une dépense énergétique pour le broyage plus faible.

Ce graphique permet de choisir les conditions opératoires en fonction du traitement appliqué à la biomasse torréfiée. La production de biocarburant nécessitera une biomasse finement broyée alors on choisira des conditions correspondantes aux échantillons 2,3 ou 6 qui rendent la biomasse très friable. Pour une application industrielle où la quantité de biomasse ne peut être trop réduite et on choisira des échantillons comme le 7,8 ou 4 avec une perte de masse faible.

Une fois les besoins et le niveau de torréfaction clairement définis, une étude rapprochée autour de plusieurs échantillons à perte de masse égale permettrait un choix des conditions opératoires judicieux.

# Troisième partie : Caractérisation détaillés des produits de torréfaction

Dans cette partie nous avons réalisé des bilans matières après torréfaction de 3 biomasses différentes dans différentes conditions de température.

## I. Dispositif expérimental

### 1. Schéma de principe de récupération des espèces condensables et incondensables

Au cours de la torréfaction, des espèces condensables et incondensables sont dégagées. Dans cette partie, nous avons mis au point un dispositif permettant de récupérer et quantifier ces espèces.

Pour cela, des améliorations ont été apportées au réacteur pilote. En effet, un condenseur a été placé directement à la sortie des fumées de manière à récupérer les espèces condensables. Puis un système d'analyse des gaz incondensables a été placé à la sortie de ce condenseur.

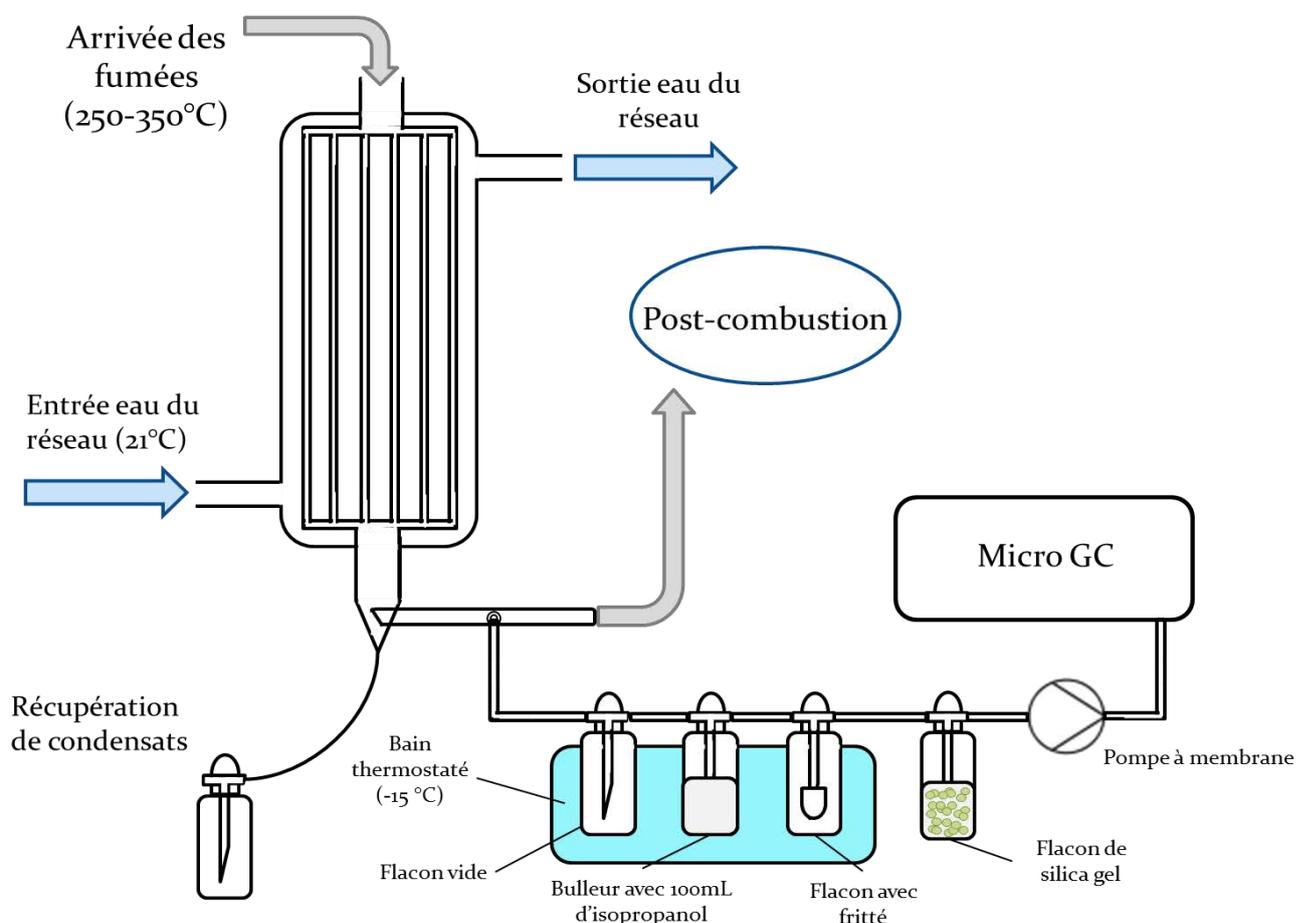


Figure 28 : Schéma de principe de récupération des espèces condensables et d'analyse des espèces incondensables

## 2. Le condenseur

A la sortie du réacteur et du séparateur, les fumées chaudes sont amenées dans un condenseur. Le condenseur est un échangeur de chaleur dans lequel les fluides circulent à courant croisés. Les fumées à une température proche de 400 degrés, et se distribuent dans 10 tubes. L'extérieur de ces tubes est en contact avec une eau à 21°C. L'échange convectif entraîne le refroidissement de ces fumées qui condensent et coulent alors vers le bas du condenseur installé à la verticale où elles sont récupérées dans un récipient.



Figure 29 : Photo du condenseur

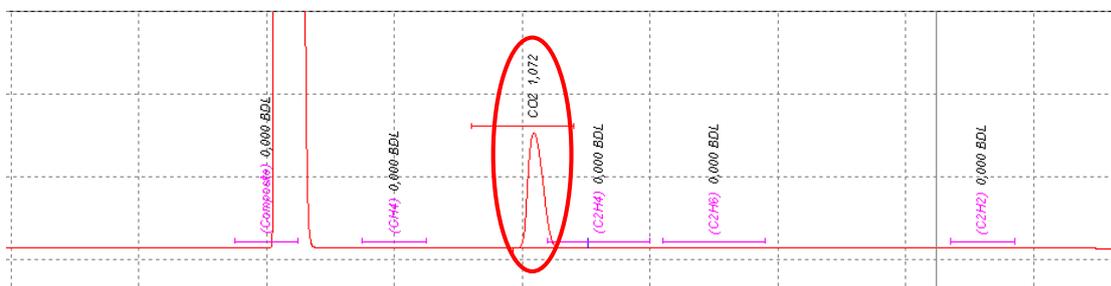
## 3. La micro GC

A la sortie de cet échangeur les fumées sont dirigées vers la post combustion avant leur évacuation à la cheminée. Nous avons placé un piquage d'échantillonnage sur ce chemin. La dépression créée par une pompe à membranes permet d'échantillonner une partie des gaz, un compteur permet de déterminer le volume de gaz analysé. Les fumées passent dans des bulleurs placés dans un bain à -15°C. Un premier flacon vide (Figure 28) permet de récupérer l'eau et les espèces les plus condensables. Ensuite, les vapeurs résiduelles passent par un bulleur qui contient 100mL d'isopropanol afin de récupérer les dernières espèces condensables contenues dans les fumées. Avant d'atteindre la micro GC, les fumées passent

par un flacon équipé d'un fritté et un second rempli de silicagel afin d'éviter tout encrassement de la machine. Les produits récupérés dans ces flacons seront eux aussi analysés par la suite.

Les gaz incondensables arrivent ensuite dans la micro-GC Agilent CP4900 -appareil de mesure par chromatographie en phase gazeuse- qui permet d'analyser les gaz et d'en déterminer leurs concentrations après étalonnage. Elle est composée d'une première colonne qui permet de séparer et détecter les gaz  $H_2$ ,  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $CH_4$ ,  $CO$  et d'une seconde pour les gaz  $CH_4$ ,  $CO_2$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_2H_6$ . Ensuite, en intégrant l'aire de chaque pic et en utilisant les courbes de concentration, la micro GC donne les pourcentages volumiques de ces gaz.

### Channel 2



### Channel 1

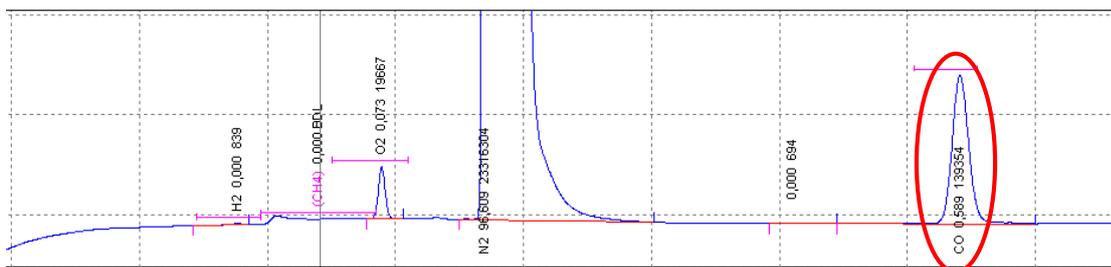


Figure 30 : Chromatogrammes associés à la micro GC

## II. Protocole expérimental

- 1) Mise en température :
  - Allumer les 4 résistances qui chauffent le tube où a lieu la torréfaction.
  - Mettre en marche le bain thermostaté et le régler sur -15°C.
  - Mise en marche Allumer la ligne chauffée reliant les fumées de torréfaction à la post-combustion
- 2) de la micro GC :
  - Peser un flacon vide, un second bulleur vide avant et après y avoir ajouté 100mL d'isopropanol, puis un flacon avec un fritté et un dernier flacon rempli à la moitié de silica gel.
  - Ouvrir la bouteille d'hélium et d'argon puis allumer la micro GC
  - Choisir une méthode et créer une séquence
  - Allumer la pompe à membranes et fixer le débit d'aspiration entre 3 et 5l/min
- 3) Préparation à la torréfaction
  - Régler le débit d'azote de balayage du réacteur à 14 l/min.
  - Ouvrir la vanne d'arrivée d'eau dans le condenseur.
  - Peser 2 kg de biomasse et les disposer dans la trémie.
  - Allumer la post-combustion
- 4) Lancement de la manipulation :
  - Régler la vitesse de la vis d'alimentation sur 3 Hz.
  - Régler la fréquence de vibration du réacteur sur 42 Hz.
  - Ouvrir la vanne pneumatique de la trémie de séchage de la biomasse pour l'amener sur la vis d'alimentation.  
une fois le régime stationnaire établi.
- 5) Lancement de l'analyse :
  - Placer un récipient vide et pesé au niveau de la récupération des condensats.
  - Lancer le « run » de la micro GC et noter le volume du compteur.
  - Vider la trémie en sortie.
- 6) Arrêt de l'analyse :
  - Noter le temps d'analyse.
  - Remettre le récipient poubelle au niveau de la récupération des condensats.
  - Stopper le « run » de la micro GC et relever le compteur.
  - Vider la trémie et peser la biomasse torréfiée.

### III. Biomasses utilisées

Dans l'objectif de connaître l'influence de la nature de la biomasse sur la composition des produits récupérés, nous avons réalisé des expériences avec les copeaux de pins étudié dans la première partie ainsi qu'avec 2 autres biomasses : des granulés de paille et des sarments de vigne.

#### 1. Description

##### a. Les granulés de pailles



Figure 31 : Granulés de paille avant et après torréfaction

Ils sont obtenus après broyage de celle-ci, puis passage dans un extracteur. Les granulés de pailles ont un pouvoir calorifique inférieur à celui des plaquettes de bois mais possèdent un bon rapport qualité prix (Biomasseconcept). Le taux d'humidité de ces granulés est de 7,8%.

Dimensions :

Longueur entre 5,8 et 30,1mm Epaisseur : 6,3mm.

##### b. Les sarments de vignes



Figure 32 : Sarments de vigne avant et après torréfaction

Les sarments proviennent des vignes expérimentales (traitées phyto) de Sup agro, place Pierre Viala Montpellier (Languedoc Roussillon). Avant de passer au torréfacteur les sarments sont broyés au broyeur végétal. Puis il convient de retirer l'excès d'écorce qui risquerait de bloquer dans le tube de torréfaction. Le taux d'humidité est de 14%.

Longueur : entre 15,9 et 63,3mm ; Diamètre :

entre 3,2 et 10,1mm.

#### 2. Caractéristiques et Choix des conditions opératoires

	Pourcentage sur sec				Taux de cendres (%)	PCI (MJ/kg)	PCS (MJ/kg)
	N %	C %	O %	H %			
Sarments	0,68	43,70	49,22	6,4	3,1	15,6	17,3
Pailles	0,67	46,90	38,84	5,77	7,6	16,2	18,9

Tableau 7 : Composition et pouvoir calorifique des sarments de vigne et des granulés de paille

Nous avons torréfié ces trois biomasses pendant 8 minutes à deux températures différentes. Ces températures ont été choisies afin que la perte de masse de chaque biomasse sur base brute soit d'environ 19% pour la première condition et d'environ 30 % pour la deuxième condition.

## IV. Analyse : Matériel et méthode

Une fois le régime stationnaire établi, on récupère pendant 20 minutes les produits de torréfaction pour réaliser un bilan massique.

Concernant les espèces incondensables, la micro GC réalise une analyse toutes les 90 secondes. Les deux espèces incondensables dans des proportions significatives issues de la torréfaction sont le CO et le CO<sub>2</sub>.

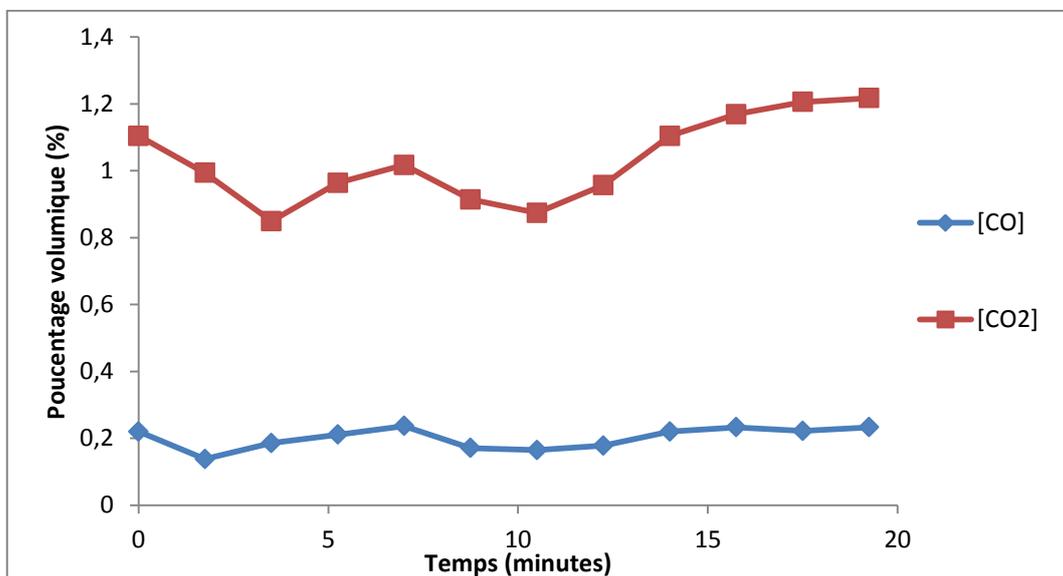


Figure 33 : Evolution des concentrations au cours du temps pour le pin 280°C

Ci-dessus, on peut observer l'évolution de la concentration de ces deux espèces au cours d'une manipulation. La concentration moyenne est ensuite obtenue par intégration et afin de pouvoir déterminer les débits, on détermine le débit total. On suppose que le débit total est égal à :

$$Q_{tot} = Q_{N_2} + Q_{CO} + Q_{CO_2}$$

Le débit d'azote correspond au débit injecté que l'on a fixé en entrée. Il est de 13,8 L/minute.

$$Q_{tot} = 13.8 + [CO] * Q_{tot} + [CO_2] * Q_{tot}$$

$$Q_{tot} = \frac{13.8}{1 - ([CO] + [CO_2])}$$

Alors on déduit la quantité de monoxyde et de dioxyde de carbone qui produit par la torréfaction.

$$Q_{CO_2} = Q_{tot} * [CO_2]$$

$$Q_{CO} = Q_{tot} * [CO]$$

Les condensables des fumées sont condensés dans le condenseur en continu et il s'agit de récupérer ces condensats pendant les 20 minutes de manipulation afin de les peser. L'intégralité de la condensation des espèces condensables n'est pas validée. Il conviendra donc de déterminer les variations des flacons de la micro GC et d'ajouter ces éléments au bilan massique. La biomasse torréfiée est récupérée pendant la même durée et pesée afin de connaître la perte de masse.

## V. Bilan matière

Les bilans de matière obtenus aux 2 températures pour les copeaux de pin, les sarments de vigne et les granulés de pailles sont tracés sur les Figure 342, Figure 353, Figure 364 [Annexe 2].

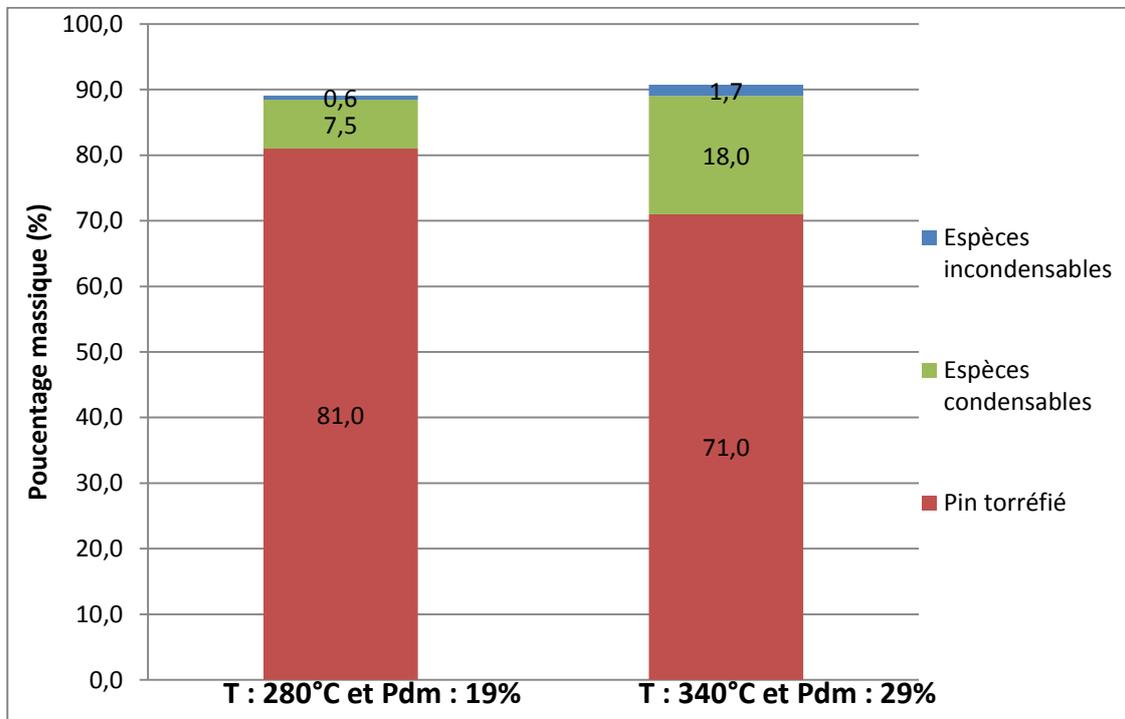


Figure 34 : Bilan matière global pour la torréfaction du pin

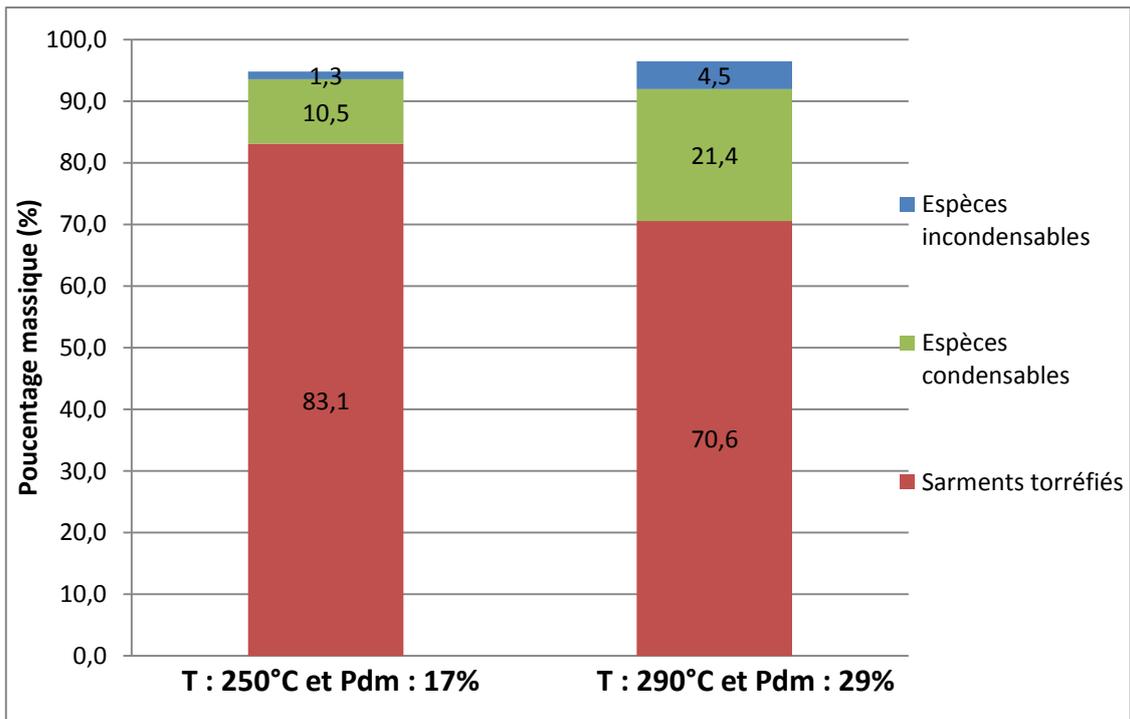


Figure 35 : Bilan matière global pour la torréfaction des sarments de vigne

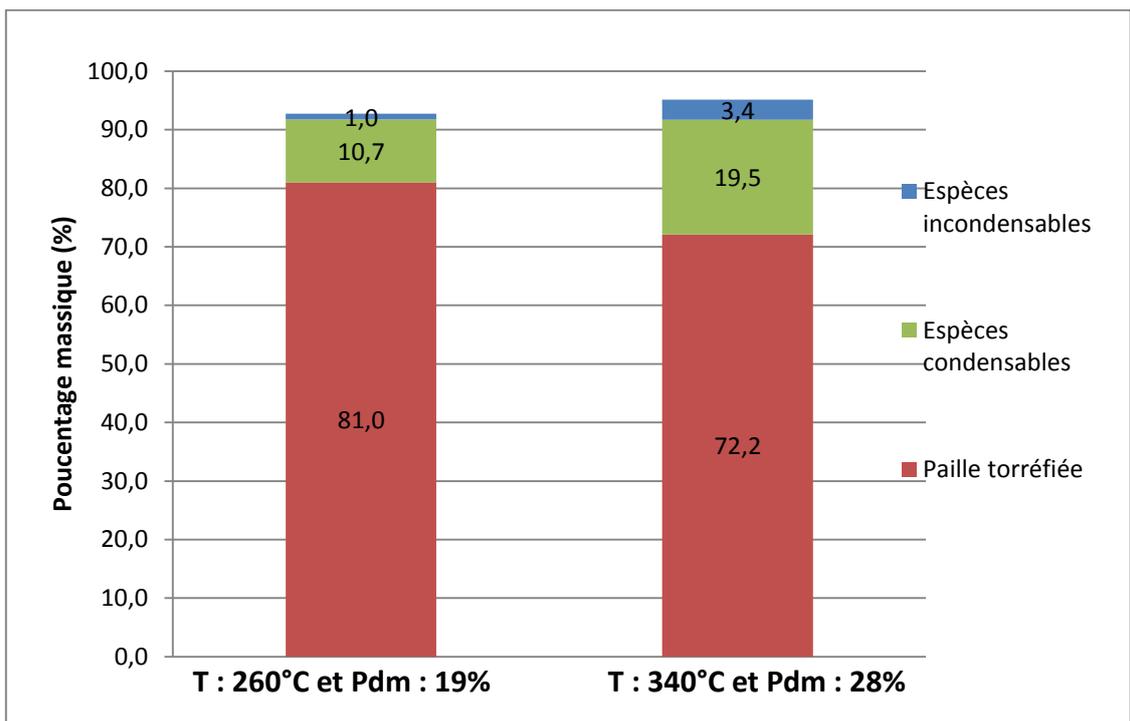


Figure 36 : Bilan matière global pour la torréfaction de granulés de paille

La réalisation de bilans matière est un calcul important lorsque l'on désire caractériser un procédé qui pourra être adapté en fonction des objectifs industriels.

Le bilan matière est aussi un regard critique sur les manipulations puisqu'il permet d'évaluer l'efficacité de notre système de récupération et du protocole d'analyse. Les bilans massiques

sont proches des 90 % et satisfaisant au-dessus de 85%. D'autres améliorations du procédé sont nécessaires pour compléter ces bilans.

Les produits majeurs sont le bois torréfié solide et les condensables secs liquides, les gaz sont minoritaires. On observe que la quantité des produits gazeux et liquides de torréfaction augmente avec la température.

Les variations des bilans massiques est faible d'une biomasse à une autre. De la première condition de température à la seconde, le pourcentage de gaz dans les produits est approximativement multiplié pour trois alors que le pourcentage de condensables est multiplié par deux.

Biomasses	Températures (°C)	Perte de masse (%)	Masse CO <sub>2</sub> (g)	Masse CO (g)	Rapport CO <sub>2</sub> /CO
Paille	260	19	6,7	0,9	8,1
	340	28	21,8	7,1	3,1
Sarments	250	17	8,2	0,5	16
	290	29	25,8	4,6	5,6
Pin	280	19	5,7	0,7	7,4
	340	29	12,9	4,2	3,8

Tableau 8 : Bilan des espèces incondensables

Tout d'abord, quelle que soit la température de torréfaction, celle-ci produit plus de CO<sub>2</sub> et CO. Plus la température est importante et plus le rapport CO<sub>2</sub>/CO diminue. Globalement, lorsque la perte de masse augmente de 10%, le rapport est divisé par trois. On remarque que la masse de monoxyde de carbone CO produite augmente avec la température plus rapidement que celle de CO<sub>2</sub> et ce, quel que soit le type de biomasse. Dans le cas où le CO serait utilisé pour apporter l'énergie nécessaire au procédé, il serait donc intéressant de travailler à haute température. De plus, les copeaux de pailles semblent dégager plus de monoxyde de carbone que les deux autres biomasses à des pertes de masse égales. Quant au pin, il semble moins réactif puisque pour une perte de masse de 29%, il dégage moitié moins de CO<sub>2</sub> que les sarments de vignes et la paille. La torréfaction des sarments de vigne est celle qui produit le plus de CO<sub>2</sub>.

## VI. Bilan matière détaillé

Pour chaque manipulation, on déterminera la teneur en eau ainsi que la composition des condensats récupérés grâce au condenseur et ceux récupérés grâce au bulleur d'isopropanol.

### 1. La teneur en eau

#### a. Appareillage

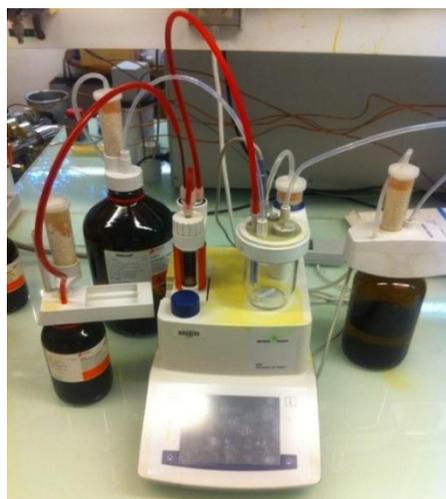


Figure 37 : Karl Fischer Mettler Toledo V20

L'appareil Karl Fisher permet de déterminer la teneur en eau d'un échantillon liquide. Cette méthode de détermination utilise la réaction de réduction du dioxyde de soufre par l'iode en présence d'eau.



Le point final de la réaction se traduit par un léger excès d'iode détecté de façon potentiométrique par une électrode de platine. L'appareil que possède le CIRAD est le Karl Fisher Mettler Toledo V20. Pour effectuer la mesure de la teneur en eau, nous disposons d'une solution titrant, d'un solvant ainsi qu'un standard pour la calibration de l'appareil [Annexe 3].

#### b. Résultats

Biomasses	Températures (°C)	Perte de masse (%)	Pourcentage d'eau (%)
Paille	260	19	83,1
	340	28	79,5
Sarments	250	17	85,2
	290	29	72,4
Pin	280	19	85,1
	340	29	69,3

Tableau 9 : Teneur en eau des huiles de torréfaction

On remarque que les huiles de torréfaction condensées sont majoritairement composées d'eau. Cette eau correspond à l'humidité contenue dans la biomasse brute qui s'est évaporée à l'entrée du four et à l'eau produite durant le réacteur de torréfaction.

Quand la température augmente, le volume d'eau dégagé par la biomasse change peu ; or son pourcentage diminue car plus la torréfaction est importante et plus on récupère d'autres espèces condensées.

Dans l'ensemble le pourcentage d'eau contenue dans les condensables est proche d'une biomasse à l'autre mais à 340°C le pin présente 10% d'eau en moins que les copeaux de pailles ce qui laisse entendre que ce pin torréfié présente d'autres produits en plus grande quantité.

## 2. Composition du condensat

### a. Appareillage

Les huiles de torréfaction récupérées grâce à condenseur et aux différents bulleurs sont ensuite analysées à l'aide d'une GCMS afin de connaître les espèces qui accompagnent cette forte teneur en eau.



Figure 38 : Photo de la GCMS

La chromatographie en phase gazeuse est une technique très répandue. Son développement est dû à sa grande sensibilité, à sa polyvalence, à la rapidité de mise au point de nouvelles analyses et aux possibilités d'automatisation. La séparation des composés au niveau de la colonne se faisant à partir d'espèces chimiques à l'état gazeux, l'échantillon doit être vaporisé, par chauffage, en tête de colonne. Par conséquent seuls

les composés suffisamment volatils et stables thermiquement peuvent être analysés. Son couplage avec la spectrométrie de masse permet d'obtenir, outre le chromatogramme, des informations utiles pour identifier des solutés [Annexe 4].

### b. Résultats

On cherche ici à déterminer les condensables secs issus de la torréfaction des 3 biomasses par analyse GCMS. Les condensats récupérés à l'aide du condenseur et ceux récupérés dans les flacons de la micro GC sont analysés pour chaque expérience. Les sept espèces majoritaires sont représentées dans les Figure 39, Figure 40 et Figure 41 pour chaque température de torréfaction.

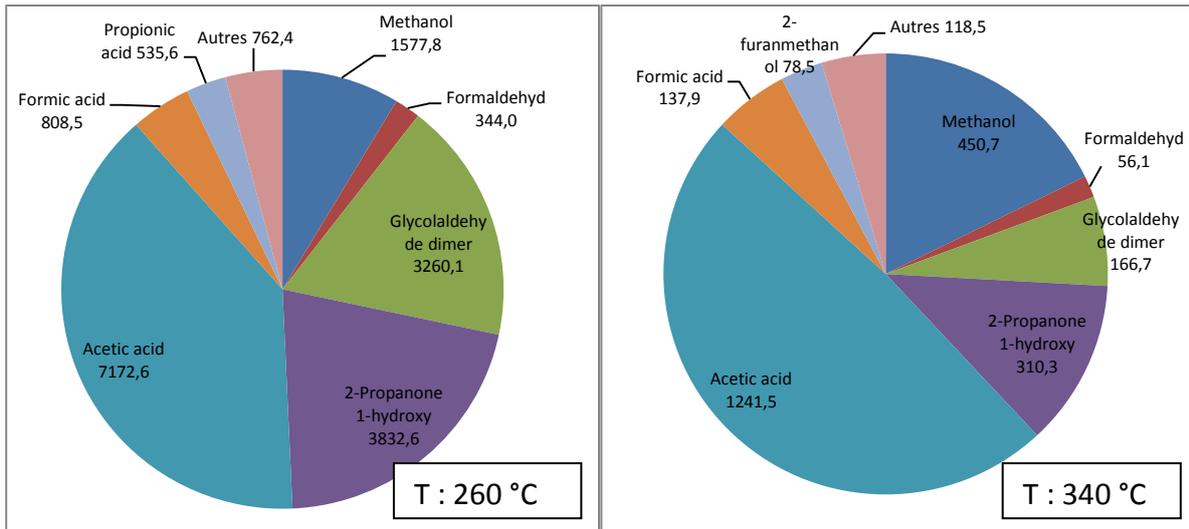


Figure 39 : Masse (mg) et proportion de condensables pour les granulés de paille à 260°C et 340°C.

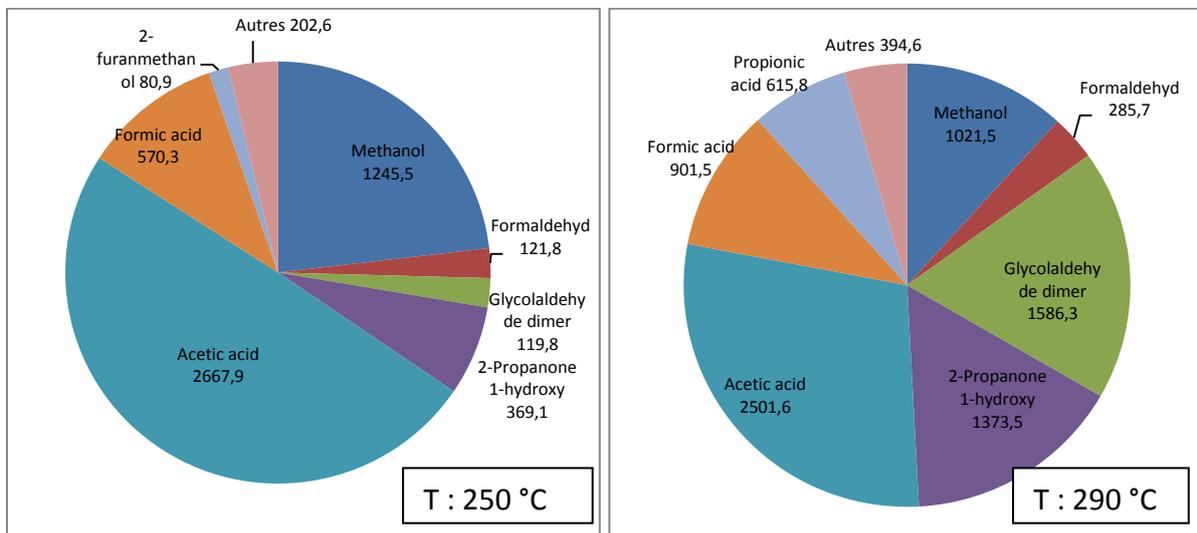


Figure 40 : Masse (mg) et proportion de condensables pour les sarments de vigne à 250°C et 290°C

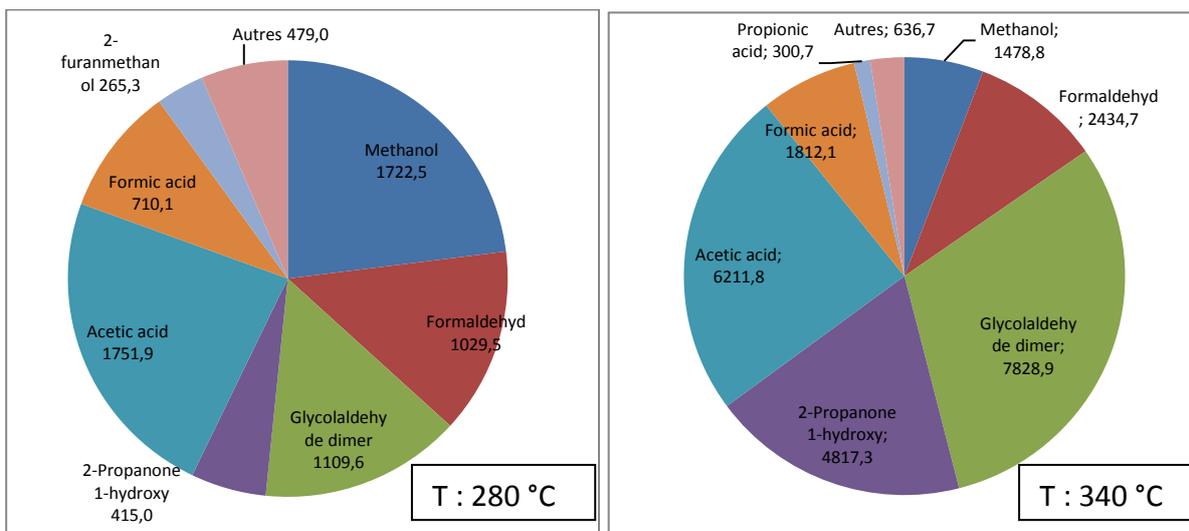


Figure 41 : Masse (mg) et proportion de condensables pour les copeaux de pin à 280°C et 340°C

Ces graphiques mettent en évidence que les espèces majoritaires présentes dans les gaz condensables issus de la torréfaction sont identiques quelle que soit la température, la perte de masse ou le type de biomasse utilisée. Les composés les plus présents sont des acides, acétique, formique ou encore propionique et des alcools et cétones.

Pour les trois biomasses, lorsque la température de torréfaction est la plus élevée, l'acide propionique trouve sa place dans les sept espèces les plus importantes aux dépens du 2-furan méthanol. L'acide acétique est présent en majeure partie dans les condensables de chaque manipulation. La torréfaction de la paille et des sarments entraîne une production d'acide acétique bien plus importante que celle du pin. Le pourcentage d'acide formique et de formaldéhyde varie peu avec la température. La composition des produits de la torréfaction du pin diffère d'ailleurs des autres biomasses par un fort taux de ce composé organique très volatil qu'est le formaldéhyde.

Les proportions d'une espèce à l'autre sont très variables et leur évolution avec la température change de manière différente. Les sarments et le pin voient le pourcentage de Glycolaldehyde dimer et de 2-Propanone1-hydroxyde augmenter avec la température alors que ces composés diminuent pour les granulés de paille.

On n'oubliera pas de préciser que la somme des masses des composés analysés par la GCMS qui n'analyse pas l'eau représente entre 10% et 25% environ de la masse des condensables secs pesés.

# Conclusion générale et perspectives

## I. Conclusion générale

Les travaux réalisés au cours de ce stage sur la torréfaction ont permis de compléter et d'approfondir les recherches précédentes. La mise en route d'une unité pilote de torréfaction a permis de comprendre l'influence du temps de séjour et de la température sur les produits solides, puis l'influence de la température et du type de biomasse sur les produits liquides et gazeux.

La première partie a permis de souligner à quel point le choix des conditions opératoires permettait d'obtenir des bois torréfiés différents. La biomasse peut être utilisée pour différents procédés et le rapport entre perte de masse, friabilité et densité énergétique recherchées en dépend. Les recherches effectuées permettent de relier l'inclinaison du torréfacteur, la fréquence de vibration des moteurs à balourds, la fréquence de rotation de la vis d'alimentation et la température des résistances avec les propriétés du pin torréfié. On retiendra de cette partie que la torréfaction a permis d'améliorer fortement les caractéristiques du pin, la diminution de l'énergie nécessaire à son broyage et l'augmentation de son pouvoir calorifique font de la torréfaction un prétraitement thermique avantageux.

La seconde partie a permis d'appréhender les produits non solides de torréfaction pour 3 types de biomasses différents et 2 températures. Quelles que soit la température ou la biomasse choisie les gaz incondensables de torréfaction sont le CO et le CO<sub>2</sub>.

La deuxième partie du stage a démontré comment faire varier la proportion de ces gaz qui peuvent présenter un intérêt d'un point de vue industriel puisqu'ils peuvent être utilisés pour apporter l'énergie nécessaire au fonctionnement du réacteur. La majeure partie des produits de torréfaction est liquide et en grande partie composée d'eau. Les bilans détaillés ont mis en évidence que la composition des condensables (principalement acides, alcools et cétones) varie avec le type de biomasse et le niveau de torréfaction. La caractérisation de la proportion de ces condensables est intéressante car elle permet d'envisager la quantité d'effluents à traiter et donc la manière réaliser cette opération.

Le caractère novateur de ces recherches est que les conditions sur lesquelles nous avons travaillé avec ce torréfacteur sont comprises entre celles de la torréfaction et celles de la pyrolyse. Les résultats obtenus sont satisfaisants et la torréfaction rapide s'avère prometteuse. En effet, les avantages de de la torréfaction ont été retrouvés malgré un temps de séjour très court ce qui permet un débit bois torréfié intéressant à l'échelle industrielle.

## II. Perspectives

En vue de tirer parti au mieux du potentiel limité de biomasse lignocellulosique, il est indispensable aujourd'hui d'envisager des synergies de valorisation énergie / matière au sein des mêmes procédés, afin d'améliorer les performances économiques et environnementales de ceux-ci.

L'optimisation de la torréfaction s'intègre à cette démarche. En effet, le produit de la torréfaction est un biocombustible solide, utilisé notamment dans les filières Biomass-to-Liquid, et les co-produits associés, en particulier condensables, sont aujourd'hui vus comme des effluents pénalisants, à traiter et apportant au mieux un appoint d'énergie au procédé. Or ces condensables, qui représentent plusieurs milliers de tonnes par an pour une unité de torréfaction typique, sont formés de nombreux composés, dont beaucoup sont identiques à ceux que l'industrie chimique valorise habituellement. Chercher à bénéficier de cette synthèse de molécules réalisée naturellement apparaît comme une option prometteuse, susceptible d'apporter un « bonus » substantiel au procédé. Elle n'a pourtant jamais été, à notre connaissance, explorée.

Dans ce contexte, ces travaux s'intègrent dans le cadre du projet ANR Inverto dont l'objectif est d'étudier la faisabilité et l'intérêt de cette filière de valorisation chimique des co-produits condensables issus de la torréfaction de biomasses lignocellulosiques, en vue d'obtenir des molécules hautement valorisables.

Cela se traduit par un programme de thèse dans lequel il faut chercher à déterminer le plus exhaustivement possible la composition des condensables issus de la torréfaction d'un panel représentatif de biomasses afin de pouvoir sélectionner les espèces condensables ayant un fort potentiel de valorisation pour l'industrie chimique et établir les spécifications attendues sur celles-ci. Pour cela seront réalisés tout d'abord un travail d'amélioration du bouclage des bilans matière dans deux dispositifs analytiques de torréfaction, en s'appuyant sur des techniques d'analyse complémentaires, pour certaines en développement, puis une caractérisation détaillée des molécules obtenues. Les contraintes requises sur la qualité du solide produit seront prises en compte, et une caractérisation chimique et une détermination des propriétés mécaniques des solides torréfiés seront réalisées. L'ensemble de ces résultats permettra une interprétation des phénomènes qui se déroulent durant la torréfaction, et serviront à alimenter un modèle cinétique qui sera développé chez un partenaire du projet.

Les expériences seront ensuite menées dans un réacteur à l'échelle pilote (réacteur à lit vibrant) déjà existant et qui sera adapté aux expériences à réaliser. Le système d'alimentation du réacteur sera enrichi d'une balance de précision qui permettra de garantir une alimentation continue quel que soit le type de biomasse utilisé. Les espèces condensables produites dans ce pilote de torréfaction seront récupérées dans un pilote de

séparation et caractérisés en vue de leur valorisation ultérieure. Tout le long du projet, une attention particulière sera portée au choix, à l'adaptation et à l'amélioration des dispositifs d'échantillonnage et d'analyse des espèces condensables.

Par la valorisation de l'ensemble des produits et co-produits de la torréfaction de biomasse, ce programme de travail s'inscrit naturellement dans l'axe prioritaire 2 du CIRAD, et plus particulièrement dans le sous thème « Transformation de la biomasse » dans lequel on retrouve les notions de conception et d'amélioration des procédés de conversion énergétique afin de les rendre performants et respectueux de l'environnement, mais également la finalité énergétique optimale en cherchant à « extraire » toute la valeur ajoutée avant la production d'énergie.

L'objectif de la thèse est de déterminer la composition des espèces condensables issues de la torréfaction de différentes biomasses ainsi que leur rendement en fonction des conditions opératoires (température, temps de séjour, nature de l'atmosphère gazeuse, effet de la pression) avec une attention particulière portée aux espèces condensables intéressantes pour l'industrie chimique.

# Bibliographie

- GODIN Bruno, (2010). *Détermination de la cellulose, des hémicelluloses, de la lignine et des cendres dans diverses cultures lignocellulosiques dédiées à la production de bioéthanol de deuxième génération.*
- COUHERT, (2007). *Pyrolyse flash à haute température de la biomasse ligno-cellulosique et ses composés, production de gaz de synthèse.*
- MARCHAL Didier, P. H. (2010). *Fiche biomasse-énergie par Cluster Energie renouvelables.*
- FOVEZ Gaëtan, P. R. (2012). *Production d'électricité d'origine renouvelable.*
- JANETTE P. (2009). *Sciences du bois et des fibres.*
- M.J.C. van der Stelta, H. G. (2011 ). *Biomass upgrading by torrefaction for the production of biofuels: A review.*
- MOUSSAOUI, L. C. (2009). *Torréfaction du bois en vue de sa gazéification en réacteur à flux entrainé.*
- SERBANESCU, C. (2010). *Etude et modélisation de la dégradation pyrolytique des mélanges complexes de composés organiques.*
- MERMOUD, Floriane (2006). *Gazéification de charbon de bois à la vapeur d'eau : de la particule isolée au lit fixe continu.*
- LEBOEUF, Alexandre (2010). *Influence de la torréfaction sur l'énergie de broyage du bois.*
- LESUEUR, Guillaume (2010). *Caractérisation détaillé des produits de la torréfaction de biomasse.*
- P. ROUSSETA, L.MACEDOB, J.-M. COMMANDRE, A. MOREIRA, (2012). *Biomass torrefaction under different oxygen concentrations and its effect on the composition of the solid by-product.*
- Ressource en ligne :
- <http://www.retsch-fr.com>. (s.d.).
- Biomasseconcept. (s.d.). <http://www.biomass-concept.com/produit,granules-de-paille-tourteaux-de-raisin,34.html?PHPSESSID=591c8fcad38b75c9336bad14d5355c7b>.
- Golla, M. (2012). Source : ministère de l'économie. *Le figaro*.  
<http://www.lefigaro.fr/conjoncture/2012/03/06/20002-20120306ARTFIG00412-l-etat-retient-15-projets-d-energie-issue-de-la-biomasse.php>

# Table des illustrations

Figure 1: Le CIRAD en France et dans le monde .....	3
Figure 2 : Cycle du carbone incluant une phase de combustion de biomasse .....	5
Figure 3 : Photo de pin torréfié à différentes températures .....	11
Figure 4 : Diagramme de Van Krevelen (M.J.C. van der Stelta, October 2011 ) .....	12
Figure 5: Répartition des produits de torréfaction en fonction du temps de séjour et de la température (M.J.C. van der Stelta, October 2011 ).....	13
Figure 6 : Rendement des produits de torréfaction en fonction de la température (Lesueur, 2010).....	15
Figure 7 : Effet de la nature de l'atmosphère en torréfaction (MOUSSAOUI, 2009).....	15
Figure 8 : Photo du torréfacteur Vibrato .....	17
Figure 9 : Vis sans fin .....	18
Figure 10 : Schéma de principe du réacteur à lit vibrant .....	18
Figure 11 : Amélioration à la sortie du torréfacteur .....	19
Figure 12 : Photo du pin brut .....	21
Figure 13 : Répartition de la granulométrie du bois brut en pourcentage cumulé.....	21
Figure 14 : Répartition de la granulométrie du bois brut .....	22
Figure 15 : Temps de séjour en fonction de la fréquence de vibration et de l'inclinaison.....	23
Figure 16 : Perte de masse en fonction de la température et du temps de séjour.....	24
Figure 17 : Broyeur Retsch à couteaux SM 100 .....	26
Figure 18 : Evolution de la puissance active de broyage en fonction du temps.....	27
Figure 19 Energie de broyage dépensée en fonction de la perte de masse.....	28
Figure 20 : Répartition granulométrique à 280°C .....	29
Figure 21 : Répartition granulométrique pour un temps de séjour de 5 minutes .....	30
Figure 22 : Répartition granulométrique pour la biomasse brute et les 9 échantillons.....	30
Figure 23 : Photo de la biomasse broyée brut et torréfiée pour 3 températures (zoom x50) 32	
Figure 24 : Photo de la biomasse broyée et torréfiée pour 3 températures (zoom x200).....	33
Figure 25 : Biomasse brut et les échantillons sur le diagramme de Van Krevelen .....	34
Figure 26: Evolution des compositions en Oxygène et en Carbone en fonction de la perte de masse.....	36
Figure 27 : Energy yield et énergie de broyage en fonction de la perte de masse.....	37
Figure 28 : Schéma de principe de récupération des espèces condensables et d'analyse des espèces incondensables .....	38
Figure 29 : Photo du condenseur .....	39
Figure 30 : Chromatogrammes associés à la micro GC .....	40
Figure 31 : Granulés de paille avant et après torréfaction .....	42
Figure 32 : Sarments de vigne avant et après torréfaction.....	42
Figure 33 : Evolution des concentrations au cours du temps pour le pin 280°C .....	43
Figure 34 : Bilan matière global pour la torréfaction du pin.....	44

Figure 35 : Bilan matière global pour la torréfaction des sarments de vigne.....	45
Figure 36 : Bilan matière global pour la torréfaction de granulés de paille .....	45
Figure 37 : Karl Fischer Mettler Toledo V20.....	47
Figure 38 : Photo de la GCMS.....	48
Figure 39 : Masse (mg) et proportion de condensables pour les granulés de paille à 260°C et 340°C. ....	49
Figure 40 : Masse (mg) et proportion de condensables pour les sarments de vigne à 250°C et 290°C .....	49
Figure 41 : Masse (mg) et proportion de condensables pour les copeaux de pin à 280°C et 340°C .....	49
Figure 42 : Temps mis par la biomasse pour traverser la vis.....	58
Figure 43 : Vitesse de la biomasse dans la vis.....	58
Figure 44 : Chromatographie en phase gazeuse .....	62
Figure 45 : Schéma d'un spectromètre de masse.....	63

## Table des tableaux

Tableau 1 : 15 projets de développement de la biomasse .....	6
Tableau 2: Teneurs en cellulose, hémicelluloses et lignine avec leurs écarts-types de diverses biomasses lignocellulosiques (Bruno Godin, 2010) .....	8
Tableau 3 : Choix des conditions opératoires .....	24
Tableau 4 : Taux de cendres et d'humidité .....	25
Tableau 5 : Représentation de la puissance de broyage pour les 9 échantillons .....	28
Tableau 6 : Composition, pouvoir calorifique et energy yield des 9 échantillons torréfié et de la biomasse brute.....	35
Tableau 7 : Composition et pouvoir calorifique des sarments de vigne et des granulés de paille .....	42
Tableau 8 : Bilan des espèces incondensables.....	46
Tableau 9 : Teneur en eau des huiles de torréfaction .....	47
Tableau 10 : Produits de torréfaction .....	59

## Sommaire des annexes

Annexe 1 : Etalonnage de la vis d'alimentation .....	58
Annexe 2 : Produits de torréfaction .....	58
Annexe 3 : Karl Fisher .....	59
1. Généralités :.....	59
2. Solvant, titrant et standard : .....	60
3. Détermination de la teneur en eau :.....	60
4. Manipulations :.....	61
5. Remarque : .....	61
Annexe 4 : GCMS .....	61
1. Principe de la chromatographie en phase gazeuse.....	62
2. Spectromètre de masse.....	62
3. Principe de la spectrométrie de masse .....	62

## Annexe 1 : Etalonnage de la vis d'alimentation pour le pin

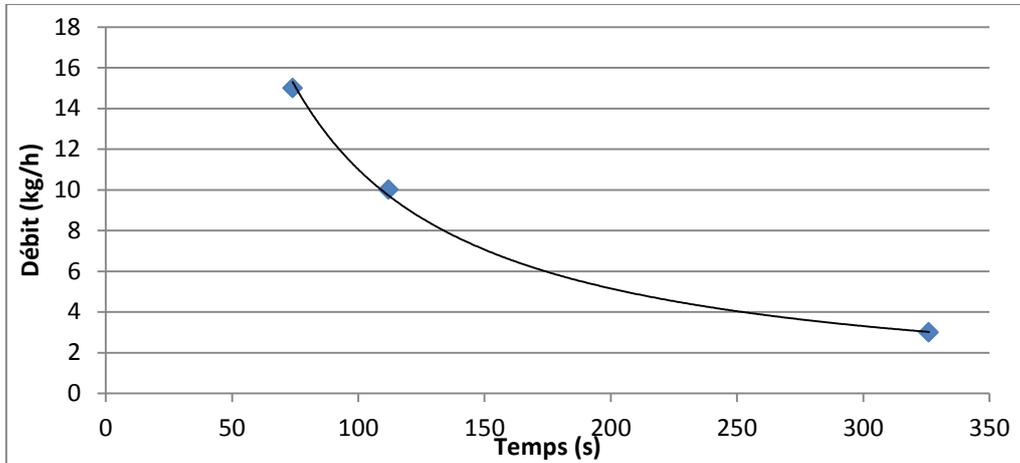


Figure 42 : Temps mis par la biomasse pour traverser la vis

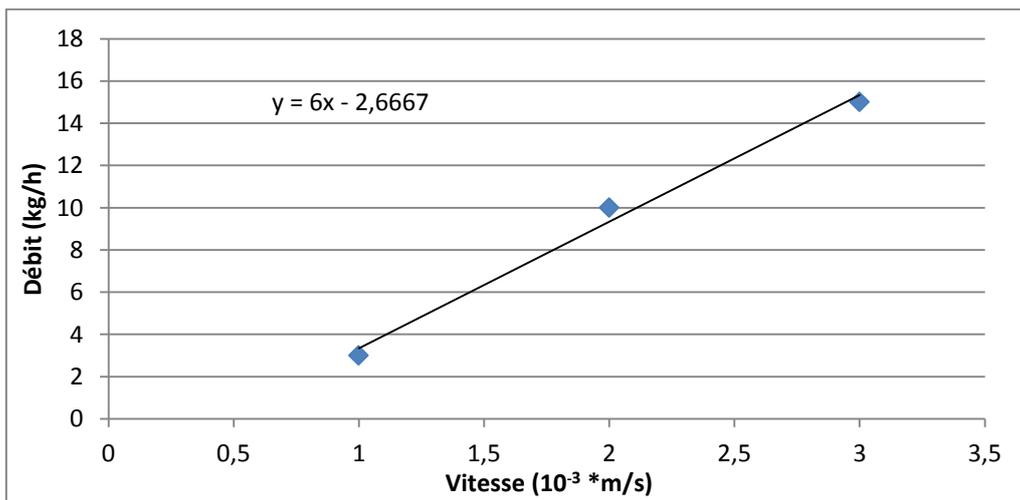


Figure 43 : Vitesse de la biomasse dans la vis

Dans la première partie du rapport la torréfaction des neuf échantillons n'a pas été réalisée lorsque le réacteur fonctionnait en continu. Il a donc fallu déterminer le temps mis par le pin pour traverser la vis sans fin. Ce travail a nécessité le démontage du système d'alimentation. Dans la seconde partie, les travaux étant réalisés en continu, l'étalonnage de cette durée n'était donc pas nécessaire.

## Annexe 2 : Produits de torréfaction

C'est à partir de ces données que nous avons établi les bilans matières.

Type de biomasse	Masse introduite (g)	Température (°C)	Perte de masse (%)	Biomasse torréfiée (g)	Masse de condensables (g)	Masse d'incondensables (g)
Pin	1000	280	19	810	74,7	6,4
	1000	340	29	710	180,18	17
Sarment	680	250	17	565	71,10	8,7
	680	290	29	480	145,4	30,4
Paille	790	260	19	640	84,8	7,6
	790	340	28	570	154,4	26,7

Type de biomasse	Masse introduite (g)	Température (°C)	Pourcentage (%)			Somme
			Biomasse torréfiée	Condensables	Incondensables	
Pin	1000	280	81,0	7,5	0,6	89,1
	1000	340	71,0	18,0	1,7	90,7
Sarment	680	250	83,1	10,5	1,3	94,8
	680	290	70,6	21,4	4,5	96,4
Paille	810	260	81,0	10,7	1,0	92,7
	810	340	72,2	19,5	3,4	95,1

Tableau 10 : Produits de torréfaction

## Annexe 3 : Karl Fisher

### 1. Généralités :

L'appareil Karl Fisher permet de déterminer la teneur en eau d'un échantillon liquide. Cette méthode de détermination utilise la réaction d'oxydation du dioxyde de soufre par l'iode en présence d'eau.



Le point final de la réaction se traduit par un léger excès d'iode détecté de façon potentiométrique par une électrode de platine. L'appareil que possède le CIRAD est le Karl Fisher METTLER TOLEDO V20. Pour l'utilisation de l'appareil, nous avons besoin d'une balance de précision à 0.1 mg et de seringue en plastique (jetable) afin de peser avec précision la masse d'échantillon introduit. Pour effectuer la mesure de la teneur en eau, nous disposons d'une solution titrant, d'un solvant ainsi qu'un standard pour la calibration de l'appareil.

## 2. Solvant, titrant et standard :

Les solutions utilisées sont :

- Un titrant : Hydranal composite 1 ou Hydranal composite 5.
- Un solvant : Hydranal Méthanol Rapid
- Un standard : Hydranal water standard 10.0

Hydranal est une gamme de produits déposés pour l'appareil Karl Fisher. Le solvant utilisé pour les analyses est le Méthanol Rapid : rapide car celui-ci contient du dioxyde de soufre (SO<sub>2</sub>). Le titrant utilisé dépend de la teneur en eau de l'échantillon. Deux titrants peuvent être utilisés en fonction de l'échantillon à analyser :

- Hydranal composite 1 : celui-ci est pour des échantillons à teneur en eau très faible, comme les huiles végétales par exemple, où les quantités se notent en ppm.
- Hydranal composite 5 : ce titrant est utilisé pour des échantillons à teneur en eau faible, de l'ordre du mg/ml, comme les huiles de pyrolyses.

Pour déterminer la concentration du titrant, nous utilisons un standard pour calibrer l'appareil avant chaque série de mesure. Le standard contient 1% d'eau, c'est-à-dire que 1g contient 10.0 mg d'eau. Il est composé de xylène, de carbonate de propylène et de butanol. Une fois calibré, nous pouvons analyser nos échantillons. Chaque flacon contenant les produits est surmonté d'un système avec du silicagel et du tamis moléculaire car l'humidité de l'air peut avoir une influence sur la concentration des produits.

## 3. Détermination de la teneur en eau :

Afin de déterminer le titrant à utiliser, nous devons préalablement évaluer la quantité d'échantillon à introduire pour que le titrage nécessite une demi-burette de titrant, soit 2.5mL. Si l'on connaît la teneur en eau approximative de l'échantillon, la masse d'échantillon à introduire peut être déterminée grâce à un outil de calcul dans l'appareil. Si la teneur en eau n'est pas connue, nous commençons par insérer une goutte d'échantillon et en fonction du volume de titrant ajouté, nous ajoutons deux à trois gouttes si le volume est inférieur à 2.5mL. Pour déterminer la teneur en eau, l'appareil détermine tout d'abord le titre du réactif, c'est-à-dire le Water Equivalent à partir du standard étalon :

$$WE = (\text{Std} * \text{Mstd}) / \text{Veq}$$

WE : Water Equivalent : l'équivalence en eau de l'échantillon (mg/ml)

Std : 10mg H<sub>2</sub>O/g

Mstd : masse de standard introduit (g)

Ve<sub>q</sub> : moyenne des 3 volumes obtenus (ml)

Puis, à partir de ce résultat, la teneur en eau peut être calculée de la façon suivante :

$$T = (V_q * WE) / (10 * M_{\text{échantillon}})$$

T : teneur en eau dans l'échantillon (%)

V<sub>q</sub> : volume de titrant utilisé pour le dosage de l'échantillon (ml)

M<sub>échantillon</sub> : masse d'échantillon introduit (g)

#### 4. Manipulations :

Avant toute série de mesure, la cellule de l'appareil doit être rincée avant la calibration et le titrage. Pour rincer la cellule, nous vidons la burette de titrant deux fois (2 cycles) pour évacuer le titrant restant dans le tuyau. Le flacon de titrant doit être homogénéiser avant de commencer les mesures. Puis, nous secouons la cellule afin d'éliminer les traces d'eau possibles sur les parois.

#### 5. Remarque :

Si les valeurs d'un même échantillon ne sont pas concordantes, vérifier que les électrodes ne se touchent pas. Si des teneurs en eau sont à déterminer sur des phases aqueuses, des dilutions sont possibles pour diminuer la teneur en eau. Les dilutions peuvent s'effectuer dans l'isopropanol (¼). Attention aux échantillons contenant de l'acétone, car celui-ci réagit avec le méthanol et produit de l'eau, donc les mesures peuvent être faussées. La cellule est vidée et rincée à chaque mesure. Réaction (écrit uniquement les produits majoritaires) :

Acétone + excès de méthanol = acétal + eau

## Annexe 4 : GCMS

La chromatographie en phase gazeuse est une technique très répandue. Son développement est dû à sa grande sensibilité, à sa polyvalence, à la rapidité de mise au point de nouvelles analyses et aux possibilités d'automatisation. La séparation des analytes au niveau de la colonne se faisant à partir d'espèces chimiques à l'état gazeux, l'échantillon doit être vaporisé, par chauffage, en tête de colonne. Par conséquent seuls les composés suffisamment volatils et thermiquement stables peuvent être analysés. Son couplage avec la spectrométrie de masse permet d'obtenir, outre le chromatogramme, des informations utiles pour identifier des solutés.

## 1. Principe de la chromatographie en phase gazeuse

La chromatographie en phase gazeuse consiste à séparer les composés d'un mélange, puis de les détecter quantitativement.

L'échantillon est introduit par l'injecteur dans lequel il s'évapore sous l'effet de la température. Les composés alors gazeux sont ensuite entraînés dans la colonne par le gaz

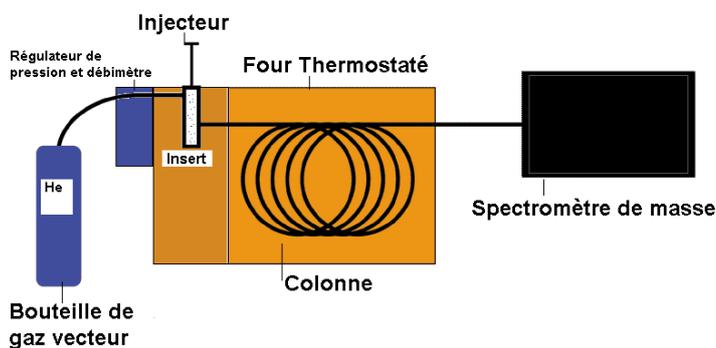


Figure 44 : Chromatographie en phase gazeuse

vecteur (qui n'a aucune affinité avec la phase stationnaire) dont le débit est contrôlé grâce à un régulateur de pression. Les composés sont alors séparés grâce à la différence de leurs affinités électrostatiques avec la phase stationnaire, qui conditionnera leur temps de rétention dans la colonne. La température de la colonne est régulée au cours de l'analyse grâce à un four thermostaté. La vitesse d'élution des composés étant fonction de la température, c'est sur ce paramètre que l'on va jouer pour optimiser la séparation. En sortie de colonne, le gaz vecteur entraîne les composés séparés vers un détecteur (dans notre cas, un spectromètre de masse) (Figure 20).

## 2. Spectromètre de masse

La spectrométrie de masse est une méthode de caractérisation de la matière qui repose sur la détermination des masses atomiques ou moléculaires des espèces individuelles présentes dans l'échantillon. La spectrométrie de masse est devenue progressivement un moyen d'analyse irremplaçable des composés structurés que l'on rencontre aussi bien en chimie organique qu'en biochimie. Elle permet aussi l'étude des échantillons comportant des mélanges moléculaires, à condition de séparer les composés en amont du spectromètre de masse par chromatographie. Les couplages en ligne GC/MS font partie des meilleures méthodes d'analyse des mélanges quand on ne dispose que d'infimes quantités d'échantillons complexes.

## 3. Principe de la spectrométrie de masse

La spectrométrie de masse est basée sur la détermination des masses des molécules ou atomes présents dans l'échantillon étudié. Pour arriver à ce résultat une très petite quantité du composé à analyser est transformée en ions par un moyen adapté (dans notre cas l'impact électronique). Ces ions, sous un vide poussé, sont alors soumis à l'action d'un champ électrique et/ou magnétique selon les analyseurs. Les forces qui s'exercent sur ces ions permettent de déterminer leur rapport masse/charge, donc éventuellement leur nature. Ces ions formés dans un état excité disposent d'un surplus d'énergie qui provoque

quasi immédiatement leur fragmentation. Ces fragments, nés de coupures de liaisons et de réactions de réarrangement, sont porteurs d'informations sur la molécule initiale. Les résultats sont présentés au moyen d'un spectre de masse sur lequel on reporte les abondances des ions formés en les classant par ordre croissant de leur rapport masse/charge. L'intensité du signal est proportionnel au nombre d'impact d'ions sur le détecteur. En opérant dans des conditions identiques, la fragmentation est reproductible et devient ainsi caractéristique du composé étudié.

La technique de la spectrométrie de masse (couplée à une GC) est schématisée sur la figure 43 :

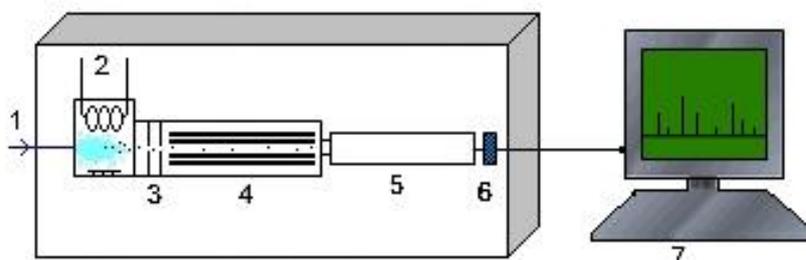


Figure 45 : Schéma d'un spectromètre de masse

1. Arrivée du gaz vecteur de la chromatographie en phase gazeuse, contenant les composés séparés.
2. Source : Ionisation des composés par impact électronique. L'échantillon gazeux traverse un faisceau d'électrons : le choc molécules – électrons provoque l'arrachage d'un électron de la molécule, ce qui conduit à un ion porteur d'une charge positive. Le choc provoque aussi la fragmentation de la molécule en fragments ioniques chargés.
3. Lentilles de focalisation électronique. Aussitôt formés, les ions commencent leur parcours en étant focalisés et accélérés par les lentilles électroniques, pour accroître leur énergie cinétique.
4. Analyseur d'ion. Les ions sont filtrés suivant leur rapport masse/charge par l'analyseur.
5. Multiplicateur d'électrons. Amplification du signal.
6. Détecteur. Après séparation, les ions terminent leur course en venant frapper le capteur d'un détecteur dont le signal est proportionnel aux charges des ions reçus.
7. Traitement informatique du signal. Le signal envoyé par le détecteur est traité par l'ordinateur, le spectre de masse est affiché et peut ensuite être comparé à la bibliothèque de spectres.

### RÉSUMÉ

J'ai réalisé mon stage au CIRAD, le centre de coopération internationale de recherche agronomique pour le développement des pays du Sud, de Montpellier. Mon stage a pour objectif de valoriser et caractériser la torréfaction et ses produits. Ainsi, le stage sera constitué de deux étapes successives importantes. Un pilote de pyrolyse de la biomasse a été adapté et mis au point pour la torréfaction et ainsi obtenir du bois torréfié en quantité importante.

Des essais en laboratoire sur le bois torréfié ont permis de caractériser l'influence du temps de séjour et de la température sur les propriétés mécaniques et énergétique du bois. La torréfaction rapide a démontré des résultats satisfaisants et ainsi prouvé que l'avantage de son temps de séjour réduit, permettait de conserver les intérêts que présente la torréfaction lente. Puis, les effets de la température dans le réacteur pilote et du type de biomasse utilisée ont été évalués aux travers de bilans matières sur les proportions de biomasse torréfiée, d'espèces incondensables et condensables.

### MOTS CLÉS

CIRAD, biomasse, torréfaction, pyrolyseur vibrant, broyage, pouvoir calorifique, granulométrie, INVERTO, valorisation énergétique, condenseur, bilans matières.

---

### **Rapid torrefaction of different biomass on pilot unit and characterization of the product**

#### ABSTRACT

I did my internship in CIRAD, the International Center of Cooperation for Agronomic Research of Southern countries development located in Montpellier. The aim of my practical training was to value and characterize the torrefaction and its products. This experience had been set in two important steps. A pyrolysis pilot of biomass has been adapted and developed for the torrefaction to get a given torrefacted wood.

Torrefacted wood's tests in laboratory showed the influence of torrefaction time and temperature on mechanical and energetic of wood properties. The quick torrefaction has demonstrated good results and has also proved the positive effect of a shorter duration with still the advantages of the slow torrefaction. Then, the effects of the reactor's temperature and the biomass used have been evaluated through material balances on proportion of torrefacted biomass, condensable and non-condensable species.