

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES

Nouvelles applications pour les bio-huiles pyrolytiques
Intégration à des bitumes

THÈSE PRÉSENTÉ(E)
COMME EXIGENCE PARTIELLE DU
DOCTORAT EN SCIENCES ET GÉNIE DES MATÉRIAUX LIGNOCELLULOSIQUES

PAR
Clément Villemont

Janvier 2020

Université du Québec à Trois-Rivières

Service de la bibliothèque

Avertissement

L'auteur de ce mémoire ou de cette thèse a autorisé l'Université du Québec à Trois-Rivières à diffuser, à des fins non lucratives, une copie de son mémoire ou de sa thèse.

Cette diffusion n'entraîne pas une renonciation de la part de l'auteur à ses droits de propriété intellectuelle, incluant le droit d'auteur, sur ce mémoire ou cette thèse. Notamment, la reproduction ou la publication de la totalité ou d'une partie importante de ce mémoire ou de cette thèse requiert son autorisation.

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES
SCIENCES ET GÉNIE DES MATÉRIAUX LIGNOCELLULOSIQUE (PH.D.)

Direction de recherche :

| | |
|----------------------|------------------------|
| Pr Patrice J. Mangin | Directeur de recherche |
|----------------------|------------------------|

| | |
|----------------|--------------------------|
| Pr Paul Stuart | Codirecteur de recherche |
|----------------|--------------------------|

Jury d'évaluation

| | |
|------------------|-------------------|
| Pr Simon Barnabé | Président du jury |
|------------------|-------------------|

| | |
|---------------------|--------------------|
| Pr Cédric L. Briens | Évaluateur externe |
|---------------------|--------------------|

| | |
|-----------------------|--------------------|
| Dr Jean-Yves Bergeron | Évaluateur externe |
|-----------------------|--------------------|

| | |
|----------------|--------------------------|
| Pr Paul Stuart | Codirecteur de recherche |
|----------------|--------------------------|

| | |
|----------------------|------------------------|
| Pr Patrice J. Mangin | Directeur de recherche |
|----------------------|------------------------|

Thèse soutenue le 15 01 2020

Avant-Propos

Le XXI^e siècle est un siècle de transformation et de mutation rapide, du point de vue sociétal comme économique. La prise de conscience des enjeux environnementaux, mais aussi de leurs effets concrets, a généré un large spectre de réactions. Du déni à la fuite en avant en passant par l'urgence d'agir, les changements climatiques sont d'une façon ou d'une autre au cœur des agendas, créant un ensemble d'opportunités portées par des leaders inspirants qui souhaitent contribuer pour faire une différence.

Dans ce contexte, j'ai choisi comme beaucoup d'autres d'orienter mon choix d'école d'ingénierie de manière à contribuer à ces thématiques. Cependant, je me suis vite rendu compte que bon nombre d'écoles utilisaient un vernis environnemental pour surfer sur cette tendance et augmenter leur attractivité. Je cherchais cependant quelque chose de plus authentique. Grenoble INP Pagora, l'école de papèterie et leur programme centré sur la biomasse et les biomatériaux, fut à ce titre l'école la plus convaincante. Ainsi, quelques mois plus tard, je posais mes valises à Grenoble. Un choix inspiré puisque qu'une chose en entraînant une autre, cela m'a amené à faire un stage de fin d'étude sous la direction du professeur Mangin à l'UQTR.

C'est ainsi que j'ai découvert les prémices du projet La Tuque, sans savoir qu'il allait occuper les cinq prochaines années de ma vie en tant que doctorant, ayant été – facilement - convaincu de revenir au Québec pour y travailler.

En effet, ce n'est pas tous les jours que l'on a la possibilité de travailler sur un projet de classe mondiale, mêlant aspects politiques, sociaux, économiques, et bien sûr, scientifiques. De surcroît, l'aspect très appliqué et concret du projet collait parfaitement avec ma formation d'ingénieur.

Je ne m'attendais toutefois pas à vivre une telle aventure, avec autant d'aspects à gérer, de problématiques et de rebondissements. Moi qui ne souhaitais pas être un rat de laboratoire, on peut dire que j'ai été servi. Voici présenté dans cette thèse et en synthèse, le produit de cette entreprise.

Remerciements

Il y a beaucoup de personnes à remercier après une aventure de ce type, et même si j'espère n'oublier personne, j'espère que ceux que j'omettrai dans mes remerciements sauront me le pardonner.

Je voudrais en premier lieu remercier le professeur Patrice Mangin, grand chef d'orchestre du projet BELT, de la chaire en bioéconomie et bioénergie régionale, soldat de tous les fronts et surtout mon directeur de thèse et mentor depuis mon arrivée en stage en 2013. Je n'ai jamais autant appris qu'auprès de professeur Mangin, et bien qu'il m'en reste encore au moins autant à apprendre de lui, je suis vraiment reconnaissant d'avoir pu suivre aux premières loges ce personnage de la bioéconomie et son travail titanesque effectué au cours des dernières années. Patrice, un immense merci pour m'avoir accordé ta confiance et m'avoir entraîné dans cette aventure qui n'est pas encore terminée.

Je voudrais remercier ensuite mes autres collègues et encadrants qui m'ont beaucoup apporté durant cette thèse, sur le plan humain comme scientifique, et qui sont devenus des amis. Je pense en particulier à Benoit Delcroix, intarissable source de bonne humeur et de bons conseils. À Fabrice Roussière, qui m'a accueilli à l'aéroport lors de mon stage et qui m'a beaucoup apporté par la suite et jusqu'à son départ pour FPInnovations. Olivier Rezazgui, maître chimiste et camarade de pyrolyse à qui j'ai pu faire découvrir les bienfaits de la forêt la tuquoise. Mais aussi à Ilse Cardenas qui nous a emmené jusqu'aux profondeurs des jungles du Yucatan avec Spiderman. Et surtout au professeur Simon Barnabé, jamais avare de bons conseils et aux petits soins pour ses étudiants, homme aux mille projets et aux idées plus nombreuses encore, ce fut un plaisir d'y contribuer à mon échelle durant ce doctorat.

Je remercie également tous les autres acteurs du centre, Daniel Montplaisir pour sa participation au projet, Agnès Lejeune pour ses photos incroyables sur le MEB et sa gentillesse, les autres professeurs, techniciens et étudiants, ainsi que tous ceux qui m'ont un jour aidé durant ma thèse.

Un merci également tout particulier pour les stagiaires que j'ai eu la chance d'encadrer pendant mon doctorat, à savoir Estelle Doineau et Juliette Francillon de Grenoble INP Pagora, Célia Campan, Mélinda Bédard et Laurianne Perusin de l'IUT Paul Sabatier à Toulouse. J'espère vous avoir appris quelques petites choses, ou à défaut que vous avez passé un bon moment parmi nous au Canada. Merci pour tout le travail accompli.

Un grand merci également à toutes les équipes de l'UQTR. Je pense en particulier au bureau de liaison entreprise université, poétiquement surnommé le BLEU et en particulier à Hugues Doucet et Nathalie Boisvert pour leur grande aide. Merci également au service de l'approvisionnement et en particulier à Serge Bourgouin de nous avoir sortis de quelques mauvais pas administratifs !

Mon doctorat m'a également amené à collaborer avec de nombreuses personnes en dehors de l'UQTR que je tiens également à remercier. Je voudrais commencer par remercier Patrice Bergeron, président du conseil d'administration de BELT, pour sa confiance et son soutien. Un grand merci également à Constant Awashish, grand chef du conseil de la Nation Atikamekw et Dany Chilton, son conseiller, ainsi que tous les membres de la Nation que j'ai pu côtoyer. J'ai grandement appris à votre contact et j'espère pouvoir vous aider au mieux. Mes remerciements vont également à la ville de La Tuque et en particulier à Marco Lethiecq, directeur général, ainsi qu'Hélène Pelletier avec qui nous travaillons sur un superbe projet de vulgarisation scientifique.

Des remerciements tout particuliers vont à ceux qui ont tant contribué à la mise en service et à l'installation du pyrolyseur, à savoir Gilles Renaud, directeur de l'école forestière, Luc Marchand, ancien directeur de recherche de l'école, Martin Hamel et tout le personnel de l'école qui accueille notre pilote et nous aide à chaque fois avec plaisir et humour. Merci également pour tout le support pour l'approvisionnement en biomasse et toutes les connaissances que vous m'avez transmises sur la foresterie et sur cette belle région de La Tuque. Mais surtout, un grand merci à François Rivard et François Fortin, pour les heures passées avec et sans moi sur le pyrolyseur pour le rendre le plus opérable possible et le remettre

d'aplomb lorsque nous avons des ennuis mécaniques. Merci pour tout ce que vous m'avez appris en mécanique et en électronique, mais aussi en valeurs humaines.

Un grand merci à mes amis de l'University of Western Ontario, créateurs du pyrolyseur mobile et grands maîtres de la pyrolyse, à savoir les professeurs Cédric Briens et Franco Berruti. Et surtout à Stefano Tacchino, infatigable post-doctorant qui a mené à bien la réalisation concrète des idées de ses professeurs avec l'aide du « machine shop » de l'université et, en particulier, Clayton Cook, directeur, et Cody Ruthman. Merci pour toutes ces heures passées à concevoir, modifier, améliorer le pyrolyseur et de l'avoir amené jusqu'à La Tuque ! Je suis fier d'avoir partagé une bonne part de cette épopée avec vous.

Je tiens également à remercier les équipes de CanmetÉNERGIE Ottawa, et en particulier Fernando Preto, directeur, mais aussi Benjamin Bronson et Dillon Mazerolle, gardien du temple de la pyrolyse. Merci pour votre aide et les très bonnes discussions scientifiques que nous avons pu avoir. Cela valait sans nul doute les nombreuses heures de route pour venir jusqu'à vous.

Plus proches en kilométrage, mais pas moins importants, je remercie les équipes du CEPROQ dirigées par Yacine Boumghar et en particulier Narda Martinez, Naima El Mehdi et Milad Aghabarannejad pour nous avoir accueillis dans vos installations et pour les nombreuses analyses effectuées pour le projet.

Je veux aussi remercier les équipes d'Innofibre dirigées par Mario Parenteau puis par Jean-Philippe Jacques, et en particulier Julien Blais, Nathalie Bourdeau et Lily Laverdière. Merci pour votre aide et vos conseils, je suis toujours partant pour plus de projets en collaborations.

Enfin, je voudrais terminer ces remerciements institutionnels en remerciant les équipes du CRIBIQ dirigées par Mohammed Benyagoub, et en particulier Anis Benamor et Élise Saint-Pierre. Merci pour votre confiance, c'est toujours un plaisir de collaborer vers vous. Je remercie également les équipes du réseau BioFuelNet

Canada et en particulier Guillaume Perron Piché. Merci d'avoir soutenu le projet et défendu les couleurs de la bioéconomie.

Je ne peux tourner la page des remerciements sans donner quelques remerciements plus personnels. Ainsi, je veux remercier tout particulièrement et très profondément Clémence B. qui me supporte dans les bons comme dans les mauvais jours. Ma meilleure amie, compagne du quotidien et comparse d'exploration à travers le monde, conseillère artistique, voix de la raison, tout cela et bien plus encore. Je me sens profondément chanceux de t'avoir à mes côtés, merci pour tout et je nous souhaite le meilleur pour les nombreuses années à venir.

Je veux également remercier ma famille, qui m'a toujours soutenu et qui a toujours été du meilleur des conseils. Cela sonne assez cliché, mais il ne faut pas négliger le luxe de pouvoir s'appuyer sur une base solide, aimante et à l'écoute. Un atout de poids pour pouvoir mener un projet de longue haleine comme un doctorat.

Enfin, je voudrais remercier tous mes amis, avec qui j'ai passé tant de bons moments ces dernières années. Que vous soyez ici ou à l'autre bout du monde, nos discussions, nos projets, tous ces instants partagés ont contribué à faire de moi qui je suis aujourd'hui.

À toutes les personnes citées ici, et à celles que j'ai pu oublier, merci pour tout, et à bientôt pour de nouvelles aventures !

Résumé

Dans un contexte global de transition de l'économie vers une économie durable, la biomasse, et en particulier la biomasse forestière, est amenée à jouer un rôle important. Ainsi, la valorisation des résidus forestiers permet de créer des carburants et des biomatériaux biosourcés avec une empreinte carbone négligeable sur une échelle de 50 ans. Afin de transformer ces résidus en produits valorisables, la pyrolyse est une technologie de premier plan. Une nouvelle technologie de pyrolyse rapide est ainsi développée pour proposer une solution de transformation *in situ* des résidus forestiers et proposer des huiles pyrolytiques ou bio-huiles de qualité pour une utilisation industrielle. Cependant, bien que la qualité des bio-huiles ait progressée, elle reste néanmoins insuffisante pour certaines utilisations, et la technologie n'est pas encore disponible commercialement. C'est pourquoi une méthode de traitement des huiles pyrolytiques d'ores et déjà disponibles commercialement est développée. Cette méthode consiste à estérifier les bio-huiles à l'aide d'un alcool primaire, ici l'éthanol ou le butanol. Une étude à l'échelle laboratoire a permis de déterminer les paramètres optimaux de la réaction et de produire des huiles sans eau ni acides, conditions critiques pour une utilisation industrielle. Ces essais ont ensuite été validés à l'échelle semi-pilote. Subséquemment, la stabilité des huiles a été étudiée selon plusieurs méthodes soit à 80 °C, 40 °C et température ambiante, afin de déterminer la plus adaptée. Les huiles estérifiées se sont avérées stables dans le temps contrairement aux huiles non traitées et la méthode optimale pour les longues durées a été déterminée comme étant le vieillissement à 40 °C. Enfin, une étude technico-économique sommaire a été mise en place pour valider la faisabilité économique du procédé de traitement proposé. Les résultats sont encourageants et laissent à penser qu'un tel procédé pourrait être utilisé dans l'industrie de façon économique dans un futur proche, en particulier dans le cas d'incitatifs liés à la réduction de GES (gaz à effet de serre).

Mots-clés :

Pyrolyse, bio-huiles, vieillissement, bitumes, estérification.

Table des matières

| | |
|---|------|
| Avant-Propos | ii |
| Remerciements | iv |
| Résumé..... | viii |
| Mots-clés : | viii |
| Table des matières | ix |
| Liste des équations | xv |
| Liste des figures | xv |
| Liste des tableaux..... | xix |
| 1. Chapitre 1 Introduction | 1 |
| 1.1. Contexte global et économique..... | 1 |
| 1.2. La pyrolyse..... | 3 |
| 1.3. Le projet La Tuque..... | 4 |
| 1.4. Structure de la thèse | 6 |
| 2. Chapitre 2 Revue de littérature | 8 |
| 2.1. La Pyrolyse..... | 8 |
| 2.1.1. Présentation de la pyrolyse rapide | 9 |
| 2.1.2. Préparation de la biomasse..... | 12 |
| 2.1.3. Les réacteurs de pyrolyse rapide | 14 |
| 2.1.4. Les produits de la pyrolyse rapide | 18 |
| 2.1.5. La séparation des produits..... | 20 |
| 2.2. La bio-huile | 23 |
| 2.2.1. La composition de la bio-huile et ses propriétés principales | 23 |
| 2.2.2. La bio-huile fractionnée | 27 |

| | | |
|--------|--|----|
| 2.2.3. | Stabilité | 28 |
| 2.2.4. | Santé, sécurité et environnement | 35 |
| 2.2.5. | Valorisation de la bio-huile | 36 |
| 2.3. | Les bitumes | 38 |
| 2.3.1. | Introduction | 38 |
| 2.3.2. | Fabrication stockage et utilisation | 40 |
| 2.3.3. | Composition et structure. | 42 |
| 2.3.4. | Propriétés générales des bitumes..... | 45 |
| 2.3.5. | Bitumes en émulsions, bitumes fluidifiés et modification des bitumes. | 47 |
| 2.3.6. | Applications des bitumes | 49 |
| 2.3.7. | Potentiel d'intégration des bio-huiles dans les bitumes | 50 |
| 2.3.8. | Applications existantes des bio-huiles dans les bitumes et asphaltes | 50 |
| 2.3.9. | Opportunités de développement et marchés..... | 53 |
| 2.4. | Bitumes de notre partenaire | 54 |
| 2.5. | Conclusion de la revue bibliographique..... | 54 |
| 3. | Chapitre 3 Objectifs et projet de recherche | 56 |
| 3.1. | Production d'huiles fractionnées sur le pyrolyseur pilote | 57 |
| 3.1.1. | Choix de la biomasse | 57 |
| 3.1.2. | Choix des conditions opératoires | 58 |
| 3.1.3. | Caractérisation des huiles. | 59 |
| 3.2. | Modification des huiles pyrolytiques par estérification | 60 |
| 3.2.1. | Choix du solvant | 60 |
| 3.2.2. | Influence de la température..... | 61 |
| 3.2.3. | Influence du catalyseur | 62 |

| | | |
|----------|--|----|
| 3.2.4. | Influence du ratio alcool/bio-huile..... | 62 |
| 3.2.5. | Durée de la réaction | 63 |
| 3.3. | Vieillissement des huiles | 63 |
| 3.4. | Passage à l'échelle pilote | 64 |
| 4. | Chapitre 4 Matériels et méthodes..... | 65 |
| 4.1. | Production des bio-huiles | 65 |
| 4.1.1. | Pyrolyseur pilote MFR à La Tuque..... | 65 |
| 4.1.1.1. | Condensation fractionnée des bio-huiles | 66 |
| 4.1.2. | Pyrolyseur à lit fluidisé de CanmetÉNERGIE Ottawa..... | 67 |
| 4.2. | Caractérisation de la bio-huile | 69 |
| 4.2.1. | Analyses chimiques..... | 70 |
| 4.2.2. | Analyses physiques..... | 70 |
| 4.3. | Estérification des huiles | 71 |
| 4.3.1. | Estérification à l'échelle pilote | 76 |
| 4.4. | Étude du vieillissement | 76 |
| 4.4.1. | Indice de vieillissement..... | 77 |
| 4.4.2. | Méthode à 80 °C..... | 77 |
| 4.4.3. | Méthode à 40 °C et 75 % d'humidité..... | 77 |
| 4.4.4. | Méthode à température ambiante, dite vieillissement naturel..... | 78 |
| 4.5. | Comportement thermique de la bio-huile..... | 78 |
| 5. | Chapitre 5 Production d'huiles pyrolytiques de qualité supérieure..... | 79 |
| 5.1. | Analyse des bio-huiles..... | 80 |
| 5.1.1. | Propriétés physico-chimiques..... | 80 |
| 5.1.2. | Analyses RMN et IR | 82 |

| | | |
|--------|---|-----|
| 5.1.3. | Dégradation thermique | 85 |
| 5.2. | Caractérisation du charbon | 87 |
| 5.2.1. | Propriétés physico-chimiques du charbon | 88 |
| 5.2.2. | Analyse de la structure du charbon | 89 |
| 5.2.3. | Conclusion sur le potentiel du charbon | 89 |
| 5.3. | Potentiel du JUMBO MFR pour l'industrie des bitumes | 90 |
| 5.4. | Potentiel des huiles pour la densification de la biomasse | 92 |
| 5.5. | Conclusion | 96 |
| 6. | Chapitre 6 Stabilisation et amélioration des huiles pyrolytiques | 99 |
| 6.1. | Confirmation de la validité de de la réaction d'estérification | 100 |
| 6.2. | Estérification à l'échelle laboratoire, évaluation des paramètres de réaction | 104 |
| 6.2.1. | Indicateur pour quantifier le traitement | 104 |
| 6.2.2. | Influence de la température et du catalyseur | 105 |
| 6.2.3. | Influence du ratio huile/alcool | 108 |
| 6.2.4. | Influence du temps de réaction | 109 |
| 6.2.5. | Influence de la nature de l'alcool | 110 |
| 6.3. | Effets de l'estérification sur les propriétés des huiles | 112 |
| 6.3.1. | Impact sur la teneur en eau | 112 |
| 6.3.2. | Impact sur l'indice d'acide total | 113 |
| 6.3.3. | Impact sur la viscosité | 115 |
| 6.3.4. | Dégradation thermique des bio-huiles | 116 |
| 6.4. | Estérification de la bio-huile à l'échelle pilote | 118 |
| 6.5. | Intérêt de l'estérification pour les bitumes du partenaire industriel | 122 |
| 6.6. | Conclusions sur l'estérification | 125 |

| | |
|---|-----|
| 7. Chapitre 7 Étude de la stabilité des huiles pyrolytiques..... | 128 |
| 7.1. Évolution des propriétés des huiles | 129 |
| 7.1.1. Évolution de la viscosité — indice de vieillissement | 130 |
| 7.1.2. Évolution de la teneur en eau..... | 132 |
| 7.1.3. Évolution de l'indice d'acidité..... | 134 |
| 7.2. Comparaison des méthodes..... | 136 |
| 7.3. Conclusion | 137 |
| 8. Chapitre 8 Analyse technico-économique primaire de l'estérification des bio-huiles | 139 |
| 8.1. Schéma de procédé et bilan de masse du traitement proposé..... | 140 |
| 8.1.1. Schéma..... | 140 |
| 8.1.2. Bilan de masse | 142 |
| 8.2. Estimation du CAPEX..... | 147 |
| 8.2.1. Calcul de l'amortissement | 149 |
| 8.3. Estimation de l'OPEX..... | 150 |
| 8.3.1. Coût des matières premières..... | 150 |
| 8.3.2. Coûts énergétiques | 152 |
| 8.3.3. Coût d'opération du système de pervaporation | 157 |
| 8.3.4. Bilan de l'OPEX | 157 |
| 8.4. Conclusion du bilan économique..... | 157 |
| 9. Chapitre 9 Conclusions | 161 |
| Publications reliées à la thèse..... | 168 |
| Bibliographie | 173 |
| Annexes..... | 193 |

| | | |
|--------------|---|-----|
| Annexe I - | Estérification | 193 |
| Annexe II - | Étude technico-économique | 200 |
| Annexe III - | Données de l'étude de vieillissement..... | 210 |
| Annexe IV - | Production d'huiles pyrolytiques..... | 212 |

Liste des équations

Équation

| | |
|--|-----|
| Équation 1 Calcul de la quantité d'alcool ajoutée (b)..... | 142 |
| Équation 2 Calcul de la quantité d'huile traitée | 142 |
| Équation 3 Calcul de la quantité d'acide..... | 143 |
| Équation 4 Calcul de la quantité totale d'acides | 143 |
| Équation 5 Calcul de la quantité de butanol ayant réagi..... | 143 |
| Équation 6 Calcul de la quantité de butanol restante | 144 |
| Équation 7 Calcul de la quantité d'alcool recyclée pratique | 144 |
| Équation 8 Relation pH — concentration en ions | 144 |
| Équation 9 Autoprotolyse de l'eau | 144 |
| Équation 10 Quantité de NaOH pure nécessaire par litre d'effluents..... | 145 |
| Équation 11 Masse de l'effluent | 145 |
| Équation 12 Masse de l'azéotrope | 145 |
| Équation 13 Quantité de soude nécessaire en tonne par tonne de bio-huile | 145 |
| Équation 14 Calcul de la masse de soude diluée | 145 |
| Équation 15 Calcul de la quantité d'effluent neutralisé | 146 |
| Équation 16 Calcul de l'inflation | 147 |
| Équation 17 Calcul de l'amortissement | 149 |
| Équation 18 Calcul de l'amortissement par tonne de bio-huile native entrante | 149 |
| Équation 19 Calcul du coût en alcool..... | 151 |
| Équation 20 Calcul du coût en soude | 152 |
| Équation 21 Loi de Hess | 153 |
| Équation 22 Capacité thermique spécifique..... | 154 |
| Équation 23 Calcul du coût énergétique de l'estérification | 154 |
| Équation 24 Calcul du coût de l'évaporation des azéotropes | 155 |
| Équation 25 Énergie nécessaire pour recycler l'alcool par tonne d'huile native | 156 |
| Équation 26 Calcul du coût énergétique du recyclage de l'alcool | 156 |

Liste des figures

| | |
|--|----|
| Figure 1 - Investissement global sur l'énergie en provenance de biomasse (2005-2009) [5] | 2 |
| Figure 2 - Retour sur le Capital investi (ROIC) de différentes technologies basées sur la biomasse au Québec [5] | 3 |
| Figure 3 - Volume de biomasse pour un même équivalent d'énergie [7] | 4 |
| Figure 4 - Produits issus de la conversion thermochimique de la biomasse [11] | 9 |
| Figure 5 - Ratio de produits en fonction du type de technologie [11] | 11 |
| Figure 6 - Vue d'ensemble de l'unité | 17 |
| Figure 7 - Concentration relative des principaux composants de la bio-huile [41] | 26 |
| Figure 8 Réactions de condensation | 29 |
| Figure 9 Réactions de polymérisation | 29 |
| Figure 10 - Diagramme schématique de la fabrication de bitumes | 40 |
| Figure 11 - Représentation schématique de la séparation des différents constituants des bitumes [1] | 43 |
| Figure 12 a) Bitume de type Sol | b) |
| Bitume de type Gel | 45 |
| Figure 13 Schéma réactionnel de l'estérification | 61 |
| Figure 14 Schéma du JUMBO MFR | 66 |
| Figure 15 Schéma du pyrolyseur de CanmetÉNERGIE-Ottawa, gracieuseté de CanmetÉNERGIE-Ottawa[113] | 68 |
| Figure 16 a) Photo du montage utilisé pour l'estérification des huiles en laboratoire b) photo d'un Dean-Stark | 72 |
| Figure 17 Montage utilisé pour l'estérification des huiles, évaporateur rotatif et tubes scellés utilisés pour l'étude de vieillissement | 77 |
| Figure 18 Spectre IR des bio-huiles de La Tuque | 85 |
| Figure 19. TGA des bio-huiles C1 | 86 |
| Figure 20. TGA des bio-huiles C2 | 87 |

| | |
|--|-----|
| Figure 21 Biocharbon issu du precipitateur électrostatique du jumbo MFR. À gauche, x100 ; à droite x500. | 89 |
| Figure 22. Proportion de solide pour différents types de biomasse résiduelle transformée[118]. | 93 |
| Figure 23 : Spectre RMN ^1H de la bio-huile native dans le CDCl_3 | 102 |
| Figure 24 : Spectre RMN ^1H de la bio-huile estérifiée par l'éthanol dans le CDCl_3 | 102 |
| Figure 25 : Comparaison des spectres IR entre la bio-huile native (rouge) et estérifiée avec l'éthanol(bleu). | 103 |
| Figure 26 : Comparaison de la teneur en eau des huiles en fonctions de la température de réaction. | 107 |
| Figure 27 : Teneur en eau des huiles. | 113 |
| Figure 28 : TAN des huiles. | 114 |
| Figure 29 Viscosités des huiles. | 116 |
| Figure 30 : TGA des huiles natives (pointillé), estérifiées avec du butanol (rouge) et de l'éthanol (vert). | 118 |
| Figure 31 TGA des bio-huiles natives et estérifiées à l'échelle semi-pilote et laboratoire | 121 |
| Figure 32 Évolutions de l'indice de vieillissement des huiles natives en fonction du vieillissement | 131 |
| Figure 33 Évolutions de l'indice de vieillissement des huiles estérifiées en fonction du vieillissement | 132 |
| Figure 34 Évolution de la teneur en eau des huiles natives en fonction du vieillissement | 133 |
| Figure 35 Évolution de la teneur en eau des huiles estérifiées en fonction du vieillissement | 134 |
| Figure 36 Évolution de l'acidité des huiles natives en fonction du vieillissement | 135 |
| Figure 37 Schéma du procédé de traitement proposé. | 140 |
| Figure 38 Spectres IR de l'huile native (rouge), de la bio-huile évaporée à sec (bleue) et de la bio-huile traitée avec le butanol (vert) | 196 |

| | |
|---|-----|
| Figure 39 Spectre RMN ^1H de l'huile estérifiée avec le butanol..... | 197 |
| Figure 40 TGA obtenue avec l'huile native | 198 |
| Figure 41 TGA obtenue avec l'huile estérifiée avec l'éthanol | 198 |
| Figure 42 TGA obtenue avec l'huile estérifiée avec le butanol | 199 |

Liste des tableaux

| | |
|---|-----|
| Tableau 1 - Composés chimiques détectés dans la bio-huile fractionnée par GC/MS [37] | 25 |
| Tableau 2 - Exemples des principales structures chimiques présentes dans la bio-huile | 25 |
| Tableau 3 - Propriétés typiques et composition élémentaire de la bio-huile issue de la pyrolyse de bois [50] | 26 |
| Tableau 4 - Analyse élémentaire des bitumes (valeurs moyennes) | 42 |
| Tableau 5 - Propriétés des granulés torréfiés | 67 |
| Tableau 6 - Analyses chimiques | 70 |
| Tableau 7 - Analyses physiques | 70 |
| Tableau 8 Réactifs utilisés pour l'estérification des bio-huiles | 72 |
| Tableau 9 : Résumé des conditions opératoires des réactions d'estérification utilisant l'éthanol comme alcool. | 73 |
| Tableau 10 : Résumé des conditions opératoires des réactions d'estérification utilisant le butanol comme alcool. | 74 |
| Tableau 11 : Résumé des conditions opératoires des réactions d'estérification utilisant un mélange butanol — éthanol. | 75 |
| Tableau 12 — Propriétés physico-chimiques des bio-huiles | 80 |
| Tableau 13 Résultats de la RMN ^1H pour les bio-huiles de La Tuque | 83 |
| Tableau 14 Résultats de la RMN ^{13}C pour les bio-huiles de La Tuque | 84 |
| Tableau 15 Propriétés physico-chimiques principales du biocharbon ^a | 88 |
| Tableau 16 Densité énergétique pour différentes biomasses transformées | 94 |
| Tableau 17 Influence du ratio huile-alcool sur le traitement | 109 |
| Tableau 18 Influence de la durée de réaction | 109 |
| Tableau 19 Comparaison des résultats obtenus avec les mélanges d'alcools | 111 |
| Tableau 20 Propriétés de la bio-huile native et estérifiée à l'échelle laboratoire et pilote | 120 |
| Tableau 21 Bilan massique résumé du système de traitement des huiles | 146 |
| Tableau 22 Calcul du CAPEX | 148 |

| | |
|---|-----|
| Tableau 23 Données technico-économiques générales | 150 |
| Tableau 24 Estimation du coût de l'huile native | 150 |
| Tableau 25 Application de la loi de Hess pour les principales réactions d'estérification | 153 |
| Tableau 26 Acides carboxyliques de la bio-huile et proportion d'acides. | 154 |
| Tableau 27 Estimation du coût en énergie des systèmes | 156 |
| Tableau 28 Bilan de l'OPEX avec le butanol..... | 157 |
| Tableau 29 Bilan de l'OPEX avec l'éthanol..... | 157 |
| Tableau 30 Coût total pour le traitement d'une tonne de bio-huile native et la production d'une tonne de bio-huile traitée avec l'éthanol et le butanol | 158 |
| Tableau 31 Coût des produits à remplacer par la bio-huile traitée..... | 158 |
| Tableau 32 Écart de coûts entre les produits à remplacer et la bio-huile traitée..... | 158 |
| Tableau 33 Conditions opératoires avec le butanol | 193 |
| Tableau 34: Conditions opératoires avec l'éthanol. | 194 |
| Tableau 35 Conditions opératoires avec l'éthanol, le butanol et le mélange des deux | 195 |
| Tableau 36 Bilan massique complet du système de traitement des huiles | 200 |
| Tableau 37 Calcul de la quantité de butanol consommé | 201 |
| Tableau 38 Calcul de la quantité de OH nécessaire pour la neutralisation avec l'exemple de la soude (NaOH) | 201 |
| Tableau 39 Calcul de l'OPEX pour l'éthanol..... | 202 |
| Tableau 40 Calcul de l'OPEX pour le butanol..... | 205 |
| Tableau 41 Calcul du CAPEX..... | 208 |
| Tableau 42 Bilan économique..... | 209 |
| Tableau 43 Calcul du coût d'achat du butanol par tonne d'huile | 210 |
| Tableau 44 Calcul du coût d'achat de l'éthanol par tonne d'huile..... | 210 |
| Tableau 45 Vieillissement naturel des huiles natives et estérifiées | 211 |
| Tableau 46 Vieillissement forcé à 40 °C des huiles natives et estérifiées | 211 |
| Tableau 47 Vieillissement forcé à 80 °C des huiles natives et estérifiées | 211 |

Liste des abréviations

| | |
|--------------|--|
| AAS | Spectrométrie d'absorption atomique |
| ACFAS | Association canadienne-française pour l'avancement des sciences |
| AIE/IEA | Agence Internationale de l'Énergie (<i>IEA – International Energy Agency</i>) |
| AN, TAN, MAN | <i>Acid Number, Total Acid Number, Modified Acid Number</i> |
| APP | Polypropylène atactique |
| AQPER | Association québécoise de la production d'énergie renouvelable |
| BELT | BioÉnergie La Tuque |
| BLEU | Bureau de Liaison Entreprises Université |
| CEPROQ | Centre d'études des procédés chimiques du Québec du Collège de Maisonneuve |
| CHNSO | Carbone Hydrogène Nitrogène (Azote) Souffre Oxygène |
| CIRODD | Centre interdisciplinaire de recherche en opérationnalisation du développement durable |
| CRIBIQ | CRIBIQ - Consortium de recherche et innovations en bioprocédés industriels au Québec |
| CPG | Chromatographie en phase gazeuse |
| CPI | Consumer Price Index |
| CPL | Chromatographie en phase liquide |
| CRÉ | Conférence Régionale des Élus |

| | |
|---------|--|
| cSt | Centistokes |
| DEC | Développement économique Canada |
| ESP | Précipitateur électrostatique (<i>Electrostatic precipitator</i>) |
| É-U | États-Unis |
| EVA | Ethylene vinyl acetate |
| GC/MS | Chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie de masse |
| GES | gaz à effet de serre |
| HHV | <i>Higher Heating Value</i> |
| IARC | <i>International Agency for Research on Cancer</i> |
| ICFAR | Institut des produits chimiques et carburants issus de ressources alternatives (<i>Institute for Chemicals and Fuels from Alternative Resources</i>) |
| ICP OES | Spectrométrie d'émission plasma à couplage inductif (<i>inductively coupled plasma optical emission spectrometry</i>) |
| IEA | International Energy Agency |
| INP | Institut National Polytechnique |
| IUT | Institut universitaire de technologie |
| KF | Karl Fischer |
| LVL | Bois en placage stratifié (<i>Laminated Veneer Lumber</i>) |
| MFR | <i>Mechanically Fluidized Reactor</i> |
| MEB | Microscope Électronique à Balayage |
| NREL | Laboratoire national sur les énergies renouvelables (<i>National Renewable Energy Laboratory</i>) |

| | |
|--------------|--|
| OSB | <i>Oriented Strand Board</i> (Panneau de grandes particules orientées) |
| OSHA | <i>Occupational Safety and Health Administration of the US</i> |
| PCI | Pouvoir Calorifique Inférieur |
| PIB | Produit Intérieur Brut |
| ROIC | Retour sur capitaux investis (<i>Return On Invested Capital</i>) |
| R&D | Recherche et développement |
| SBS | Styrène Butadiène Styrène |
| SFB | <i>Stage Fraction Bio-oil</i> |
| SFX | <i>Stage fraction x</i> (SF _x) ex SF1 |
| SFX, FX, XRF | Spectrométrie de fluorescence X |
| TAN | Total Acid Number |
| TMA | Tonne Métrique Anhydre |
| TMV | Tonne métrique Verte |
| TGA | Analyse Thermogravimétrique |
| UQTR | Université du Québec à Trois-Rivières |
| USA | <i>United States of America</i> |
| UWO | University of Western Ontario |

Chapitre 1 Introduction



1.1. Contexte global et économique

La forêt canadienne est l'une des principales ressources du pays avec environ 400 millions d'hectares de forêt dont environ 170 000 000 certifiés (2017). Cela représente 9 % des forêts mondiales et en fait la forêt la plus certifiée au monde. Sur cette superficie, 767 000 hectares ont été récoltés en 2016¹, pour une production de bois globale d'environ 156 000 mètres cubes [2] sur l'année.

Cette ressource est capitale tant au niveau économique, sociétal qu'environnemental. Compte tenu de la pression croissante en besoins énergétiques ainsi que de l'accroissement de la prise de conscience des considérations environnementales [3], la valorisation et l'exploitation durable de la forêt canadienne sont devenues incontournables afin d'approvisionner le pays à la fois en énergie renouvelable qui soit respectueuse de l'environnement, en matières premières et en produits à haute valeur ajoutée. Un tel développement du potentiel de la forêt permettra une réduction de l'impact environnemental ainsi qu'un maintien de l'industrie tout en offrant de nouvelles opportunités d'affaires, préservant ainsi un fort taux d'emploi et d'entrepreneuriat.

En effet, le secteur forestier est une industrie-clef pour le Canada, avec une contribution de 24,610 milliards de dollars au produit intérieur brut (PIB) pour environ 320 000 emplois en 2017 [4]. Ce secteur se distingue par une implantation locale ainsi qu'une importante utilisation de main d'œuvre dans des applications traditionnelles telles que les pâtes et papiers et la fabrication de produits du bois. Bien que les statistiques de l'industrie forestière varient selon les provinces, deux constantes peuvent être observées. Premièrement, cette industrie a été

¹ Données de 2017-2018 non encore disponibles

profondément touchée par la récente crise économique (2008-2009) dont elle ne s'est pas encore complètement remise. Deuxièmement, il existe de nombreuses opportunités pour la bio-économie [5] qui englobe toutes les activités économiques dérivées des activités scientifiques et de recherche concentrées sur les biotechnologies et la biomasse. Ces possibilités sont notamment les panneaux de grandes particules orientées (*OSB*, pour l'anglais *Oriented Strand Board*), le bois en placage stratifié (*LVL : Laminated Veneer Lumber*), le bois de construction, les granulés de bois, etc.

Dans le monde entier, des pays et leurs leaders industriels et politiques ont perçu l'importance de telles opportunités. L'Europe étant actuellement en avance en termes d'investissements dans l'énergie tirée de la biomasse (Figure 1), il est crucial que le Canada poursuive ses efforts afin de devenir leader dans l'économie et les technologies basées sur l'utilisation de la biomasse.

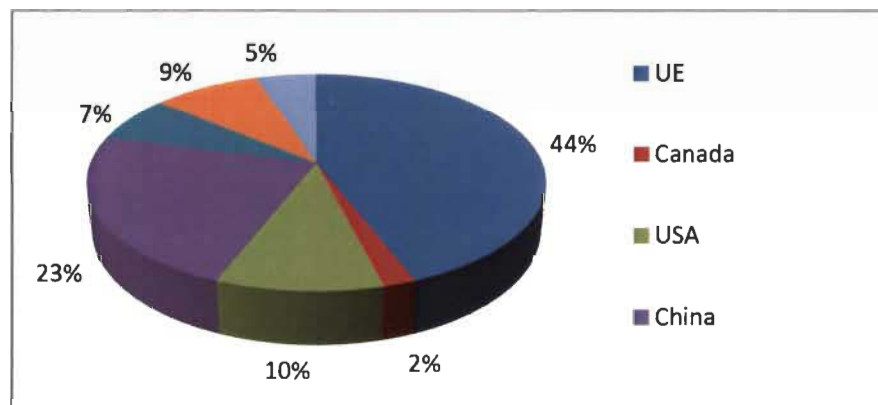


Figure 1 - Investissement global sur l'énergie en provenance de biomasse (2005-2009) [5]

Parmi les pistes de développement, la bioraffinerie est particulièrement intéressante grâce à sa capacité à intégrer de nombreux acteurs et par la diversité des débouchés offerts. Une bioraffinerie est une installation industrielle qui intègre des procédés et des équipements de conversion de la biomasse pour fournir des carburants, de l'énergie, de la chaleur et des produits chimiques à valeur ajoutée [6]. Bien que le concept soit relativement ancien (usine de Domsjö en Suède en 1943), il est loin d'avoir été exploité de façon systématique dû à la concurrence des matériaux fossiles. L'environnement géopolitique actuel permet néanmoins un

intérêt renouvelé pour la bioraffinerie et les différentes solutions qu'elle peut offrir, et ce, malgré les prix actuellement bas du baril de pétrole (1^{er} trimestre 2016 plus bas à 27 \$US, fin 2018, maximum à 75 \$US début 2019, plus bas à 42 \$US/baril pour le Brent).

1.2. La pyrolyse

Parmi les technologies disponibles pour le bio-raffinage se trouve la pyrolyse. Celle-ci permet la conversion thermique en absence d'oxygène de la biomasse en trois éléments : des gaz non condensables, du bio-char et de la bio-huile obtenue à partir des vapeurs condensables. Au Québec, une étude technico-économique (Figure 2) a montré que cette technologie générait le plus haut retour sur capitaux investis (*ROIC : Return On Invested Capital*) avec un taux d'environ 23 %, ce qui la classe parmi les plus profitables pour la province de Québec par rapport aux autres technologies, notamment biologiques.

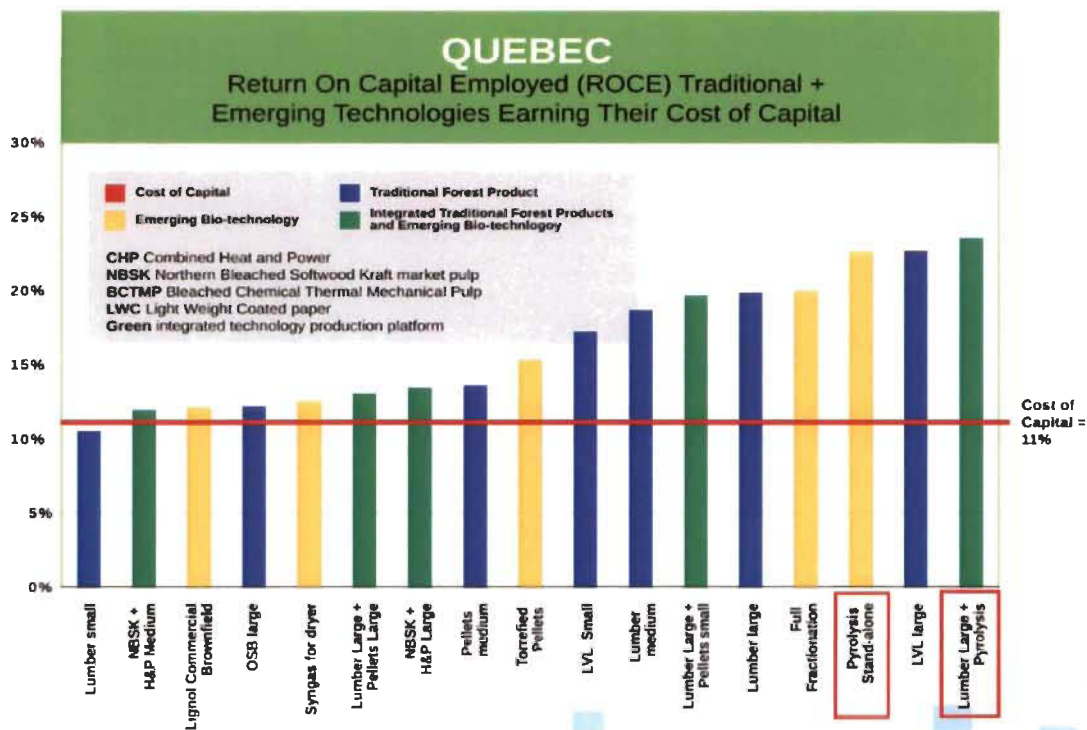
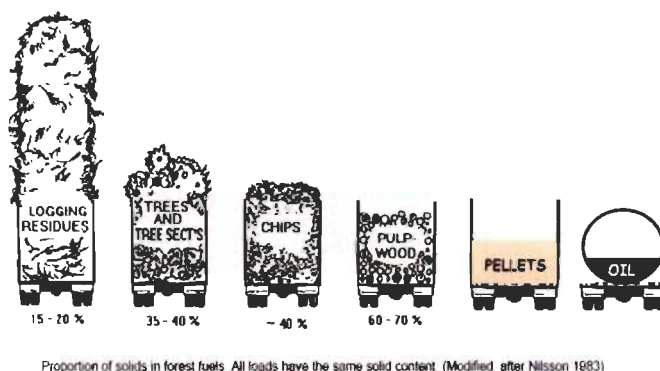


Figure 2 - Retour sur le Capital investi (ROIC) de différentes technologies basées sur la biomasse au Québec [5]

La pyrolyse permet, entre autres, la densification de la biomasse telle qu'illustrée par la Figure 3. Ainsi, la conversion locale de la biomasse à travers différentes techniques de bioraffinerie engendre des produits à haute densité énergétique, transportables de façon économique vers leurs utilisateurs avec un coût environnemental moindre. Les produits de la pyrolyse sont également particulièrement intéressants, en particulier en remplacement de produits d'origine fossile (pétrole).



Proportion of solids in forest fuels. All loads have the same solid content. (Modified after Nilsson 1983)

Figure 3 - Volume de biomasse pour un même équivalent d'énergie [7]

1.3. Le projet La Tuque

Afin de développer ces opportunités, des industriels et des universités se sont rassemblés pour initier le projet de BioÉnergie La Tuque aussi souvent appelé le « Projet La Tuque », du nom de la ville située au centre de cette vaste entreprise de développement de la technologie basée sur la biomasse. Le but du projet « La Tuque » est de valoriser les résidus forestiers et de diversifier l'industrie forestière locale. Il est centré sur la région du Haut St-Maurice, deuxième forêt la plus productive du Québec avec environ 30 000 km² disponibles. L'industrie forestière locale représente 40 % de l'emploi, notamment avec des activités comme l'exploitation du bois, la production de pâte à papier et de cartons (WestRock), d'OSB (Rémabec) et le commerce de bois nobles (John Levis). Le territoire de La Tuque est par conséquent adapté pour la conduite d'un tel projet puisque les ressources y sont considérables. Une étude complète a montré qu'environ 650 000 à 1 200 000 tonnes métriques vertes (TMV) de résidus forestiers étaient

disponibles annuellement [8], ce qui représente d'importantes ressources en attente d'être valorisées.

L'objectif principal de la mise en pratique du concept de « bioraffinerie forestière régionale » [7] est d'assurer le développement de la région grâce à la création d'un dynamisme économique et entrepreneurial, offrant ainsi de nouveaux débouchés pour l'industrie forestière et créant des emplois locaux. De cette façon, le dynamisme et l'attractivité du lieu pour la population locale seraient renouvelés. Ce point est particulièrement important en ces temps de fermetures d'entreprises et de déclin de la population auxquels se combine une chute de l'attractivité dans cette région mono-industrielle.

Le projet « La Tuque » réunit une grande diversité d'acteurs tels que des institutions académiques (UQTR, CÉGEP Trois-Rivières, École forestière de La Tuque, Université Laval, Polytechnique Montréal, Forac, CIRODD), des organismes régionaux ou gouvernementaux (Société d'aide au Développement des Collectivités du Haut Saint Maurice, Ville de La Tuque, AQPER, Mitacs, DEC, Gouvernement du Québec, Gouvernement du Canada), des entreprises privées (Neste corporation), des centres de recherche reconnus (FPIInnovations, VTT Technical Research Centre of Finland Ltd, CanmetÉNERGIES, de Ressources Naturelles Canada) ainsi que la population locale. Pour superviser le développement du projet, l'organisme Bioénergie La Tuque (BELT) a été créé en février 2015 avec pour mandat de développer et de mettre en place toutes les conditions nécessaires au développement de la filière des bioénergies sur le territoire de La Tuque, et vise à mettre en place une bioraffinerie à La Tuque à l'horizon 2022. L'entreprise BELT est le promoteur du projet « La Tuque » tel qu'il est maintenant reconnu.

Un des principes directeurs du projet est de développer une symbiose industrielle, par exemple inspirée du modèle intéressant et précurseur de la symbiose industrielle, observable à Kalundborg, au Danemark [9]. Cela signifie qu'une grande partie des acteurs sont à la fois contributeurs et consommateurs au sein du projet, créant une dynamique globale. Dans le cas de la bioraffinerie BELT, le

produit principal, soit le carburant, pourra en grande partie être utilisé localement tandis que des co-produits tels que l'huile pyrolytique et le charbon pourront être valorisés pour un grand nombre d'applications finales. L'une de ces utilisations est l'intégration d'une fraction des bio-huiles dans des produits industriels existants.

Le partenaire de notre projet est une entreprise internationale spécialisée dans les bitumes. Elle planifie d'ajouter de la bio-huile à une grande partie de ses produits afin d'atteindre une production durable, en intégrant au moins 30 % de matériaux d'origine renouvelable d'ici à 2020. De nombreux défis émergent de cette volonté d'incorporation de bio-huile dans les produits commerciaux : intégration dans la chaîne de production, compatibilité physico-chimique avec les composantes des produits actuels, performances, stabilité dans le temps, risque technologique, mais également le risque économique relié au coût additionnel de remplacer une partie des composantes d'origine fossile du produit par des composantes biosourcées.

1.4. Structure de la thèse

Pour mener à bien le projet, une étude bibliographique nous a permis d'acquérir une bonne compréhension du processus de production de la bio-huile, c'est-à-dire de la transformation de la biomasse par pyrolyse, tout comme des caractéristiques de ce produit. En particulier, composition, propriétés chimiques et stabilité, sont étudiées. Les voies potentielles d'amélioration de l'huile sont également investiguées. Dans un second temps, la revue de littérature s'attache à mieux comprendre les produits bitumineux afin de mieux percevoir les similarités et les différences avec les bio-huiles et de mieux comprendre les cibles à atteindre. Il en découle la question principale à laquelle notre thèse de doctorat se propose de répondre, soit : ***est-il possible de substituer de façon satisfaisante et économique une partie du bitume d'origine fossile par de la bio-huile dans les bitumes de notre partenaire industriel?***

L'objectif de la thèse est de produire des huiles pyrolytiques de qualité satisfaisante pour les bitumes reliés à l'utilisation spécifique d'un partenaire industriel, et ce, de façon économique et tendant vers l'échelle pilote.

Après la revue de littérature, la définition des objectifs et des matériels et méthodes, la thèse par articles se structure selon deux axes principaux qui sont développés au chapitre 3. Ces axes correspondent respectivement à une approche « procédé » et une approche « traitement ». Finalement, le chapitre 8 est consacré à une première analyse technico-économique.

Chapitre 2 Revue de littérature

Introduction

Revue de
littérature

Objectifs

Matériel et
Méthodes

Production

Traitement

Stabilité

Économie

Conclusions

2.1. La Pyrolyse

La pyrolyse est un phénomène thermochimique correspondant à la décomposition thermique de matières organiques s'opérant en absence d'oxygène. La décomposition produit du gaz, des aérosols, des vapeurs condensables ainsi que du charbon. Les vapeurs et aérosols forment, une fois condensés, les liquides pyrolytiques aussi appelés bio-huiles. La pyrolyse a été utilisée sous une forme rudimentaire depuis des milliers d'années, essentiellement pour produire du charbon de bois alors que les liquides pyrolytiques ont été utilisés en Égypte antique pour la momification. Cependant, le procédé a été amélioré ces quarante dernières années, ce qui a permis d'atteindre des transferts thermiques plus élevés et donc, une meilleure efficacité de conversion : jusqu'à 1273 K.s^{-1} pour la pyrolyse dite rapide, et jusqu'à $1,5 \text{ K.s}^{-1}$ pour la pyrolyse dite lente.

L'importante différence entre les transferts thermiques spécifiques de chaque « type » de pyrolyse génère des changements significatifs dans le ratio et la qualité des produits obtenus. Ainsi, alors que la pyrolyse lente produit majoritairement du charbon, la pyrolyse rapide génère essentiellement de la bio-huile. Par conséquent, nous ciblerons davantage la pyrolyse dite rapide, bien que cette dernière possède néanmoins les contraintes technologiques les plus importantes, en particulier en ce qui concerne la conception des réacteurs utilisés [10].

Après une présentation du principe de pyrolyse rapide, les produits de la pyrolyse sont présentés.

2.1.1. Présentation de la pyrolyse rapide

2.1.1.1. Principe

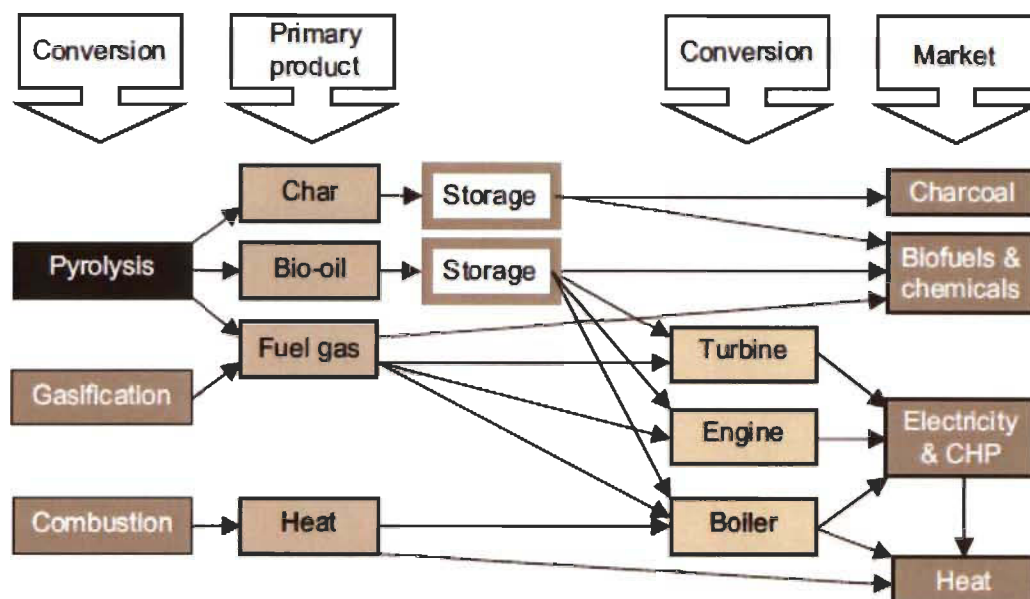


Figure 4 - Produits issus de la conversion thermochimique de la biomasse [11]

La pyrolyse rapide s'opère théoriquement en absence d'oxygène mais pratiquement avec moins de 2 % d'oxygène à une température d'environ 500 °C. Le procédé permet une décomposition rapide de la biomasse, générant un mélange de vapeurs, d'aérosols, de char (charbon) et de gaz (Figure 4). La condensation des vapeurs et des aérosols par refroidissement produit un liquide brun foncé relativement homogène appelé, par simplification, « bio-huile ». La bio-huile peut ensuite être utilisée directement, essentiellement pour la production d'énergie, ou, une fois transformée, pour des applications spécifiques telles que biocarburants ou produits chimiques [12]. La pyrolyse implique un transfert de chaleur, des phénomènes de transition de phases ainsi que de nombreuses réactions chimiques entre les différents constituants.

À noter que notre thèse ne traite pas de la pyrolyse catalytique, non retenue pour le projet en raison de son coût trop important, principalement. La pyrolyse catalytique mériterait une étude spécifique mais elle n'est pas dans l'objectif de nos travaux. Même si la majorité des études en pyrolyse catalytique ont lieu à

l'échelle laboratoire, la technologie TCR du Fraunhofer Institute en Allemagne se trouve à l'étape pré-commerciale.

Le choix de la pyrolyse rapide vise à favoriser le rendement en huile. Les principaux paramètres pour optimiser le rendement en huile sont :

- Le transfert de chaleur, paramètre qui dépend de nombreux facteurs, notamment :
 - Température de la pyrolyse ;
 - Conception du réacteur ;
 - Temps de séjour des particules ;
 - Taille de la biomasse ;
- Le type de biomasse utilisée ;
- La pureté et l'humidité de la biomasse ;
- Le refroidissement et la condensation des vapeurs.

En règle générale, pour obtenir un rendement de 75 % en bio-huile, un temps de séjour d'à peu près 1 seconde est nécessaire, et ce, à une température d'environ 500 °C, pour une biomasse possédant un taux d'humidité d'environ 10 % et réduite à une taille de particules de l'ordre du millimètre (1 à 10 mm) [11]. De tels paramètres peuvent être ajustés selon les types de réacteurs et les technologies employés. Les rendements obtenus selon le processus employé sont présentés à la Figure 5. La figure montre que la pyrolyse rapide fournit un rendement en bio-huile d'au moins 60 % alors qu'à l'opposé du spectre, la torréfaction ne produit que du char et du gaz. À l'échelle industrielle, des temps de séjour aussi courts sont délicats à obtenir en raison de difficultés de mise à l'échelle, de traitement de débits en biomasse importants et de coûts. Ainsi, il est fréquent que les conditions opératoires correspondent à une pyrolyse dite « intermédiaire » avec des temps de séjours supérieurs, mais en ciblant toujours un fort rendement en bio-huile.

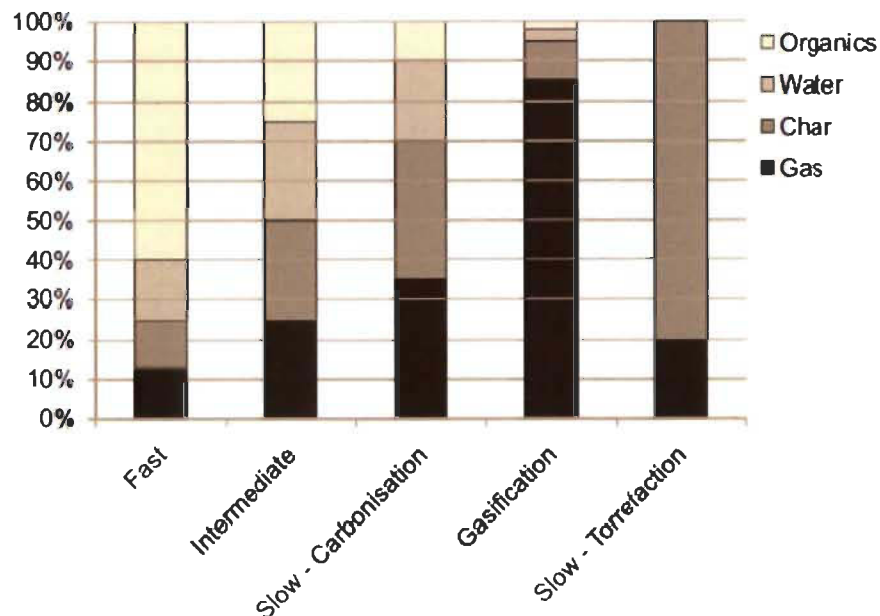


Figure 5 - Ratio de produits en fonction du type de technologie [11]

2.1.1.2. Transfert de chaleur et conditions requises

Le rendement en bio-huile dépend fortement des conditions opératoires, particulièrement du transfert de chaleur. Le chauffage des polymères composant la biomasse engendre leur décomposition en fragments plus petits qui sont instables au-delà de 400 °C. L'instabilité est due à la grande quantité d'oxygène présente dans la biomasse lignocellulosique. Bien que toutes les réactions se déroulant durant la transformation thermochimique ne soient pas connues avec précision, il a été rapporté que celles-ci impliquent de nombreux composés à radicaux libres qui permettent de craquer le produit en plus petits fragments. Ceux-ci sont à leur tour impliqués dans des réactions de polymérisation. Dans les deux cas, il est recommandé de minimiser le temps de séjour, ainsi que de procéder à un refroidissement immédiat (*quenching*) après la formation des produits pour optimiser le rendement en bio-huile [13-15].

Comme les transferts de chaleur nécessaires sont exigeants [16] [17], il est nécessaire de préparer judicieusement la biomasse alimentant le réacteur de pyrolyse pour optimiser le procédé.

2.1.2. Préparation de la biomasse

2.1.2.1. Taille des particules

Le transfert de chaleur peut être atteint par convection, conduction, radiation ou par n'importe quelle combinaison de ces trois modes. Dans tous les cas, leur optimisation requiert une grande surface d'échange thermique, *i.e.* une grande surface spécifique pour les particules de biomasse. Lorsque les résidus forestiers sont considérés, *e.g.* écorces, cimes et branches, il est par conséquent nécessaire de réduire la biomasse en éléments plus petits et plus homogènes en taille; l'homogénéité en taille garantissant l'homogénéité du transfert de chaleur.

La seconde raison imposant des particules de petite taille est la formation d'une couche de char à la surface des particules au cours de la pyrolyse. Le char étant un isolant thermique, il réduit le taux de transfert de chaleur apporté aux particules de biomasse. Des expériences ont montré qu'une taille approximative de 2 mm convenait au processus [18,19].

Cependant, si réduire la taille des particules représente un coût variable selon la biomasse, la dépense la plus importante est reliée au séchage, principalement dû à l'énergie de séchage. Une biomasse plus humide demande plus d'énergie pour être séchée, donc plus de coûts. Néanmoins, l'humidité des particules réduit l'usure des lames utilisées lors du broyage, diminuant ainsi le montant à allouer à l'entretien des équipements. Une façon optimisée de réduire la taille des particules tout en séchant la biomasse est présentée dans la partie suivante.

2.1.2.2. Ajustement de la teneur en eau de la biomasse (séchage)

La pyrolyse produit intrinsèquement de l'eau, et ce, même avec une biomasse entièrement sèche. En effet, la déshydratation des hydrates de carbone et d'autres réactions similaires surviennent au cours du processus, en particulier à haute température (500 °C). La quantité d'eau minimale produite est de 12-15 %. Par conséquent, l'humidité déjà présente dans la biomasse s'y ajoutera pour former le total d'eau théorique en sortie. L'énergie nécessaire à la vaporisation de cette eau

supplémentaire entre en compétition avec la chaleur disponible pour la pyrolyse. Des considérations économiques montrent qu'il n'est pas réaliste de vouloir entièrement sécher la biomasse. Néanmoins, un niveau d'humidité de 5-10 % m est acceptable [16]. Les déchets forestiers sont récoltés avec environ 45 % m d'humidité. Un séchage est donc nécessaire.

Petry *et al.* ont proposé une technique mixte afin d'optimiser le coût de séchage [20]. Ce processus consiste en un séchage naturel de la biomasse par mise en andains [21], suivi d'un broyage subséquent et enfin d'un séchage forcé. Le séchage en andains consiste à laisser sécher naturellement la biomasse sur site pendant trois mois. Le temps requis et l'impossibilité d'aller au-dessous de 20 % m d'humidité constituent les limitations principales de la technique de séchage naturel. Cependant, elle possède des avantages évidents en termes de coût. La biomasse est ensuite broyée à la taille désirée pour minimiser les dépenses liées au broyage² avant d'être placée dans un séchoir afin d'atteindre les 10 % m d'humidité recommandée pour le processus de pyrolyse.

Une fois la taille des particules réduite à environ 2 mm et la quantité d'eau présente proche de 10 % m, la biomasse est prête à être chargée dans le pyrolyseur.

2.1.2.3. Pureté de la biomasse

La pureté de la biomasse, soit la quantité de composés non organiques tels que des minéraux et autres impuretés mêlés à la biomasse, est importante, car les composés non organiques ont différents impacts sur la formation des huiles. Ils réduisent l'efficacité du processus en créant des dépôts, interfèrent avec l'énergie réellement fournie aux particules organiques et réduisent le rendement en produits organiques. Une trop forte diminution de la quantité de matières organiques peut amener à des séparations de phases dans les huiles [22]. Les cendres, en particulier leurs composants métalliques, se retrouvent dans les particules de charbon, ce qui augmente fortement le potentiel de craquage des vapeurs (en

² Plus la biomasse est sèche lors du broyage, plus l'usure des lames est importante et, par conséquent, plus le coût du broyage augmente.

sortie de pyrolyse) puis de l'huile pyrolytique (voir 2.2.3). Des laboratoires de recherche tels qu'Innofibre travaillent sur des solutions de purification de la biomasse à moindre coût en amont des procédés de conversion thermochimique [23,24].

La biomasse étant broyée, séchée et purifiée, l'étape suivante est l'alimentation à un réacteur capable de réaliser une pyrolyse rapide adaptée pour obtenir le meilleur rendement en bio-huile possible.

2.1.3. Les réacteurs de pyrolyse rapide

Plusieurs technologies de réacteurs pour la pyrolyse ont été développées pendant ces trente dernières années. Elles explorent différentes pistes pour atteindre les exigences de transfert thermique évoquées précédemment, tout en considérant les problèmes de coûts induits principalement par l'alimentation. Bridgewater a consacré différentes revues à la description détaillée des technologies de pyrolyse [11,25,26] qui ont également été décrites par Ringer, Putsche et Scahill [16]. Elles peuvent être classées dans les catégories suivantes :

- Lit fluidisé ;
- Lit transporté ;
- Lit fluidisé circulant ;
- Type ablatif (vortex et lame tournante) ;
- Cône tournant ;
- Sous vide.

Le type de réacteur a une influence sur la qualité de l'huile produite, mais il est surtout conditionné aux problèmes de coût et de facilité d'opération. Le réacteur à lit fluidisé est la technologie la plus utilisée. Ce type de réacteur utilise un lit de sable fluidifié par un gaz porteur chauffé. La chaleur nécessaire à la réaction, considérant que la pyrolyse est une réaction endothermique, est apportée par les parois du réacteur et le gaz [27,28]. Agarwal *et al.* proposent une description complète des interactions physico-chimiques dans un réacteur à lit fluidisé [29-32].

Les réacteurs à lit fluidisé fournissent un taux de transfert de chaleur élevé ainsi que des températures de lit uniformes. Même si ce type de technologie est utilisé depuis plus de cinquante ans en pétrochimie, de nombreux défis restent à surmonter quant à la conception et la mise à l'échelle des unités. Les points clefs sont les suivants :

- Le type et les caractéristiques de la matière utilisée (taille et géométrie des particules) ;
- Le choix des matériaux (sable) pour fluidiser le lit ;
- Le temps de séjour des vapeurs qui est contrôlé par le débit du gaz porteur;
- La gestion des particules de char, ici critique, car les particules entraînent le craquement des vapeurs, et donc une instabilité dans la bio-huile produite (voir section 2.2.3) ;
- L'utilisation d'un gaz porteur qui combiné au sable du lit entraîne une contamination du char et des vapeurs.

2.1.3.1. *La technologie de pyrolyse de ICFAR*

Afin de dépasser certaines limitations du réacteur à lit fluidisé et répondre aux besoins spécifiques du projet La Tuque, ICFAR (*Institute for Chemicals and Fuels from Alternative Ressources*) de l'Université de Western Ontario (UWO) a développé, en coopération avec l'UQTR, un réacteur fluidisé mécaniquement (*Mechanically Fluidized bed Reactor* ou MFR). Dans le cadre du projet La Tuque, le pyrolyseur doit être facile à opérer, mobile, capable d'atteindre des capacités de 100 – 150 kg/h et délivrer des produits de haute qualité pour valorisation éventuelle. Le MFR a été conçu pour répondre à ces besoins. Le MFR représente une des technologies de pyrolyse probablement les plus avancées à ce jour. La technologie a été présentée par le groupe UWO/UQTR lors des conférences « PYRO 2014 », considérant que les conférences PYRO tenues tous les deux ans servent de référence mondiale dans le domaine de la pyrolyse. La technologie MFR a donc été validée par des experts mondiaux dans le domaine.

Le MFR présente plusieurs avantages. L'un de ces principaux intérêts est de ne pas nécessiter l'ajout de sable, le lit fluidisé étant directement constitué des particules de char. Il permet d'obtenir un char non contaminé et le pyrolyseur est nécessairement plus compact vu l'absence de dilution due au gaz de fluidisation. De plus, il dispose d'une conception polyvalente, c'est-à-dire qu'il offre une certaine flexibilité sur la qualité de la biomasse en entrée et sur les produits récupérés en sortie. Le système de chauffage par induction du MFR prototype de l'UQTR lui permet de plus d'atteindre rapidement les hautes températures de pyrolyse ; ce qui constitue un avantage en recherche, la phase de transition de montée en température, donc à conditions opératoires variables et/ou instables, étant très courte. Le système de récupération des bio-huiles, détaillé plus loin en section 2.1.5.2, constitue également une avancée majeure pour la qualité et la valorisation des produits de la pyrolyse.

Notre projet de thèse est entièrement relié au développement du nouveau réacteur qui s'est effectué en étroite collaboration avec ICFAR, en particulier en termes de gestion de projet, de discussions d'idées techniques et de soutien-ressource pour le développement et la mise à l'échelle de la technologie.

2.1.3.1.1. Unité de développement

Une première unité de développement (Figure 6) a été construite par ICFAR/UWO. L'unité fonctionne avec un débit d'alimentation de 60 kg/h de biomasse et est chauffée électriquement.

2.1.3.1.1.1. Description du réacteur

Le réacteur de l'unité MFR est alimenté en biomasse par une transmission à vis qui permet une flexibilité concernant la taille des particules utilisées. Le réacteur est chauffé par un système à induction d'une capacité de 50 kW. Un agitateur mécanique hélicoïdal permet de fluidiser le lit constitué de particules de char et de biomasse sans ajout de gaz ni de sable. Le mélange est modulé par la vitesse d'agitation. Un système d'évacuation au sommet du réacteur permet d'éliminer le

trop-plein de char du réacteur *via* une vis munie d'un flux d'azote pour éviter toute contamination par les vapeurs ainsi que les risques d'auto-inflammation du char sortant du réacteur à plus de 350 °C. Les produits sont ensuite récupérés dans une unité de condensation. Les fines particules de char sont tout d'abord extraites des vapeurs par un précipitateur électrostatique (ESP) maintenu à 500 °C pour éviter la condensation du flux de vapeurs. Celles-ci sont ensuite condensées dans le train de condensation. Un débrumisateurs constitué par un précipitateur électrostatique dont la charge Corona est appliquée au sommet de la tige et non en bas est utilisé pour faciliter la collecte des aérosols. La technologie de récupération des vapeurs influe grandement sur leur qualité.



Figure 6 - Vue d'ensemble de l'unité

2.1.3.1.1.2. Principe de fonctionnement

Comme discuté précédemment (2.1.1.1), les points critiques pour la pyrolyse sont la température, le transfert thermique et le temps de séjour des particules. Le principe physique fondamental de la fluidisation mécanique réside dans le temps de séjour effectif des particules en condition de pyrolyse. En effet, même si les

particules séjournent globalement plus longtemps dans le réacteur que dans les lits fluidisés classiques, le temps pendant lequel celles-ci reçoivent le transfert thermique maximum, *i.e.* le temps à température réelle de pyrolyse, est suffisamment faible, soit de l'ordre de 1 à 15 secondes [29] pour rester dans les conditions de pyrolyse rapide.

Le réacteur MFR permet d'allier les avantages du lit fluidisé en éliminant les principales difficultés liées à l'utilisation spécifique de notre projet :

- Absence de corps étrangers dans le lit, permettant d'obtenir du char pur ;
- Absence de gaz porteur, limitant la contamination et les contraintes du procédé ;
- Système compact et transportable ;
- Conditions de pyrolyse rapide respectées pour un rendement en bio-huile et charbon exploitable.

Après avoir activement participé à la mise à l'échelle du MFR, nous avons été amenés, dans le cadre de notre étude, à en valider les principes en exploitant l'échelle pilote.

2.1.4. Les produits de la pyrolyse rapide

Les produits de la pyrolyse rapide sont des gaz non condensables, le bio-char et des vapeurs condensables en bio-huile. Leur collecte, caractérisation et utilisation sont les points déterminants pour évaluer le potentiel et la viabilité économique de la technologie.

2.1.4.1. Les gaz non condensables

Les gaz non condensables principaux sont H_2 , CH_4 , CO et CO_2 . Le rendement typique en gaz est d'environ 20 % en masse et dépend du processus utilisé. Les gaz sont habituellement récoltés et utilisés pour alimenter le système en énergie. Il est également envisagé, dans une version future optimisée du système, d'en

utiliser tout ou une fraction pour contribuer à la fluidisation du lit et améliorer les transferts thermiques, tout en diminuant la quantité d'énergie à apporter par le système de chauffage à induction.

2.1.4.2. Le bio-char

Le bio-char, ou encore char ou charbon, est un produit de la pyrolyse riche en carbone. Il est communément utilisé dans plusieurs industries. Il s'agit du produit principal de la pyrolyse lente, employé traditionnellement comme combustible. Tous les métaux, en particulier les métaux alcalins présents dans la biomasse introduite dans le réacteur, se retrouvant dans les particules de charbon, sont déterminants pour la stabilité des huiles (voir section 2.2.3) et rendent critique la séparation des particules de charbon de la bio-huile (section 2.1.5.1).

Le char peut être directement brûlé pour obtenir de l'énergie ou gazéifié pour un meilleur rendement énergétique [18]. Des travaux plus récents tendent à trouver des applications directes du charbon telles que la fertilisation pour l'agriculture ou des utilisations indirectes à travers une fonctionnalisation comme le traitement de l'eau [33-38]. Les recherches en cours à ICFAR visent à développer plusieurs applications pour le bio-char, notamment dans l'agriculture, *e.g.* le remplacement de la fibre de coco dans des applications de serre, des mélanges horticoles avec du compost et les charbons actifs, *e.g.* terre-pleins, assainissement de l'eau, contrôle des émissions dans l'air. D'autres applications pour le char en tant que matériau de base pour la fabrication de matériaux avancés, *e.g.* nanotubes, composites, sont également proposées [39].

2.1.4.3. La bio-huile

La bio-huile est le principal produit de la pyrolyse rapide et la matière première comme matériau bio-sourcé des bitumes, objectif principal de notre projet. La « bio-huile » n'est pas à proprement parlé une huile, le terme est employé, utilisé et accepté par souci de simplification terminologique. C'est un mélange de centaines de composés organiques de masses molaires et de natures chimiques

différentes provenant de la dégradation thermique de la biomasse. Les phases organique et aqueuse peuvent être condensées en une ou plusieurs étapes en utilisant un refroidissement séquentiel. Les conditions de récupération du liquide de pyrolyse sont essentielles pour contrôler la séparation des différents éléments de la bio-huile. En effet, les différentes composantes peuvent ou pourraient être utilisées dans certaines applications. La partie 2.2 est consacrée aux propriétés de la bio-huile, à sa composition et à ses applications.

2.1.5. La séparation des produits

2.1.5.1. *Le bio-char*

Étant donné que le char agit comme un catalyseur de craquage des vapeurs et aérosols, il est crucial de procéder à une séparation rapide et efficace du char et de la bio-huile.

La majeure partie du char est habituellement retirée à l'aide de cyclones. Cependant, cette méthode ne peut éliminer la totalité des solides. De plus, les particules fines finissent toujours dans la bio-huile condensée, induisant des problèmes de stabilité de l'huile. De surcroît, l'utilisation d'un cyclone pour filtrer les particules en amont des condenseurs refroidit les vapeurs, avec le potentiel de déclencher la condensation précoce et non contrôlée des vapeurs, interférant ainsi dans l'opération et menaçant la qualité des produits. Des calculs effectués spécifiquement pour notre procédé montrent en outre que, compte tenu de la vitesse et du débit, la taille des particules de char présentes ne rendait pas pertinente l'utilisation d'un cyclone.

D'autres méthodes telles que la filtration à chaud et/ou par pression des vapeurs ont été examinées [40]. Cependant, les deux méthodes s'avèrent problématiques à cause de l'interaction avec les composants de la bio-huile, et plus particulièrement avec la lignine pyrolytique. En effet, cette dernière forme un liquide visqueux pouvant boucher les filtres utilisés.

Les considérations ci-dessus ont poussé nos équipes à utiliser un système de précipitateurs électrostatiques (ESP) à chaud pour décontaminer la bio-huile sans en impacter la qualité. L'ESP étant installé dans un cylindre métallique, il est aisé d'en maintenir la température, et donc de n'influer que légèrement la qualité des huiles. La seule conséquence notable reste cependant un temps de séjour à 500 °C légèrement plus long. Des essais à l'échelle laboratoire à l'ICFAR ont donné des résultats encourageants qui restent à confirmer sur l'unité pilote³.

2.1.5.2. *La condensation des vapeurs en liquide (bio-huile)*

La pyrolyse rapide produit une forme gazeuse composée d'aérosols, de vapeurs condensables et de gaz non condensables. Comme les vapeurs sont très réactives, un refroidissement rapide est requis afin de minimiser les réactions secondaires. Un refroidissement rapide (quelques secondes) préserve les composantes de la bio-huile en empêchant un craquage plus avancé vers des gaz permanents et/ou des réactions de polymérisation produisant des molécules chimiques plus stables.

Les aérosols sont plus difficiles à condenser que les vapeurs. Leur présence est principalement liée à la quantité de gaz porteur utilisée dans le lit fluidisé, mais ces aérosols sont également dégagés lors de la réaction de pyrolyse. Les deux principales méthodes retenues pour les éliminer sont le laveur à pulvérisation (*spray scrubber*) et les précipitateurs électrostatiques (ESP) [16]. L'ESP utilise une charge électrostatique pour retirer les particules du flux de vapeurs tandis que le condensateur refroidit le flux à une température spécifiée, choisie de façon appropriée pour permettre à une partie des composantes de se condenser. L'absence de gaz porteur, notamment l'hydrogène, dans la technologie employée pour le projet La Tuque facilite cette étape en réduisant le débit de gaz/vapeurs à traiter dans les étapes de condensation.

³ Les travaux sont hors sujet de doctorat.

2.1.5.2.1. Condensation fractionnée développée par l'université de l'Iowa

Pollard *et al.* [41] ont développé un processus de récupération par fractionnements successifs qui permet de mieux comprendre le mécanisme de condensation pour différents types de composants de la bio-huile. D'autres équipes ont développé des systèmes similaires dont celui de l'université de l'Iowa qui semble le plus performant. Une attention particulière lui sera accordée [42-45]. Dans l'unité de condensation du pyrolyseur de l'Iowa, une série de condensateurs et de précipitateurs électrostatiques sont utilisés afin de récupérer cinq condensats distincts. La nature et les propriétés chimiques de chaque liquide de condensat sont analysés. Les résultats les plus intéressants pour notre étude sont :

- Les fractions lourdes, de viscosité supérieure à 3500 cSt, représentent environ 50 % en masse du total ;
- De l'eau est présente dans toutes les fractions en différents pourcentages ;
- Bien que présent dans toutes les fractions, les résidus solides sont majoritairement retrouvés dans les fractions lourdes.

L'approche de condensation séquentielle permet une segmentation spécifique de la bio-huile, ce qui est important pour des applications plus poussées qu'une simple utilisation énergétique étant donné que chaque fraction possède des propriétés physiques et chimiques spécifiques.

Cependant, l'utilisation de cinq fractions différentes est complexe à mettre en place à l'échelle pilote, même si elle s'est avérée prometteuse pour mieux comprendre la séparation des composantes de la bio-huile à l'échelle laboratoire. La mise en place d'un système de condensation à cinq fractions pour nos applications reste en outre questionnable si les problèmes logistiques et les coûts associés sont pris en compte. En particulier, la fraction aqueuse n'est d'aucune utilité commerciale et il est impossible d'en disposer en forêt à cause de son acidité (pH ~ 2-3). Elle devrait alors être ramenée à un site de traitement avec un coût additionnel substantiel.

De plus, de l'eau demeure présente en quantité significative dans chaque fraction; ce qui est à éviter pour les applications dans les bitumes. Bien que l'idée de fractionner la bio-huile pour obtenir des propriétés adaptées aux applications voulues paraisse a priori excellente, une autre méthode devra être utilisée dans le cas du projet La Tuque, une méthode qui soit davantage adaptée aux besoins industriels du projet.

2.1.5.2.2. Système de condensation développé par ICFAR

Dans notre système, deux ESP sont utilisés, le premier pour éliminer les particules fines de charbon et le second pour condenser les vapeurs d'aérosols produits avec les vapeurs par la réaction de pyrolyse. Un troisième condenseur simple est utilisé pour les huiles légères. Un tel système a été perfectionné à l'échelle laboratoire et expérimenté par les équipes d'ICFAR pour plusieurs utilisations. Il a malgré tout été nécessaire de l'améliorer à l'échelle pilote [46-48].

La composition et les propriétés de la bio-huile sont discutées ci-après en 2.2.

2.2. La bio-huile

La bio-huile est constituée de centaines de composés de formules chimiques, propriétés et poids moléculaires différents. La production de bio-huile dépend beaucoup de la technologie de pyrolyse et du type de biomasse utilisées. Étant donné que le mélange bio-huile regroupe de nombreux composants et possède une très grande variabilité en fonction des conditions opératoires, il est presque impossible d'en dépeindre un portrait universel. Il est cependant possible d'en analyser les composantes individuellement par différentes méthodes [49-54].

2.2.1. La composition de la bio-huile et ses propriétés principales

Diebold *et al.* ont montré que la composition des bio-huiles résultait d'une corrélation complexe entre plusieurs paramètres pouvant être regroupés selon les catégories suivantes :

- Influence de la biomasse : espèces utilisées, quantité d'azote contenue, etc. ;
- Influence du réacteur : taux de transfert de chaleur, température finale, concentration de la vapeur, temps de séjour, etc. ;
- Influence du collecteur : temps de transit, vitesse de refroidissement des vapeurs, récupération du char, etc. ;
- Influence de l'entreposage: exposition à l'air, température, etc.) [55].

Malgré une grande variabilité, certaines tendances globales ressortent pour les huiles condensées en une fois.

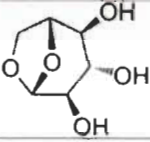
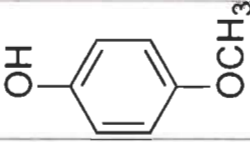
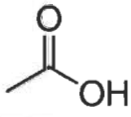
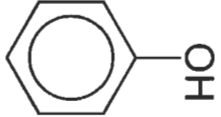

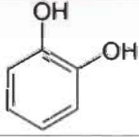
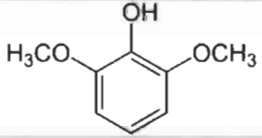
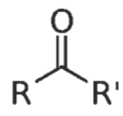
La bio-huile possède une forte proportion d'oxygène, $\text{CH}_{1.9}\text{O}_{0.7}$ (46 % en masse d'oxygène) contre 42 % en masse d'oxygène ($\text{CH}_{1.4}\text{O}_{0.6}$) pour le bois. Cette différence s'explique par la quantité d'oxygène présente dans l'huile sous forme d'eau [16].

La bio-huile condensée en une fois, dite « classique » [51,56-63] est principalement composée d'eau, de lignines pyrolytiques de faible et haut poids moléculaires, et de composés organiques, dans des proportions variables. Le Tableau 1 [41] propose une classification des principaux composés pour la bio-huile de chêne rouge d'Amérique (*Quercus rubra*) tandis que le Tableau 2 montre un exemple de structure des principales familles de composants.

Tableau 1 - Composés chimiques détectés dans la bio-huile fractionnée par GC/MS [37]

| | |
|--|--------------------------------|
| Levoglucosan | Additional phenolic compounds |
| Acetic acid | Phenol |
| Furans | 2-Methylphenol |
| 2-Furan methanol | 3-Methylphenol |
| 5-Methyl-2-furancarboxaldehyde | 4-Methylphenol |
| 3-Methyl-2(5H)-furanone | 2-Ethylphenol |
| Furfural | 3-Ethylphenol |
| 5-Hydroxymethyl-2-furancarboxaldehyde | 2,4-Dimethylphenol |
| Dimethoxy phenols | 2,5-Dimethylphenol |
| 2,6-Dimethoxyphenol | 3,4-Dimethylphenol |
| 1-(4-Hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl) ethanone | Benzenediol |
| 4-Methyl-2,6-dimethoxyphenol | Hydroquinone |
| Monomethoxy phenols | Ketones |
| 2-Methoxyphenol | 1-Hydroxy-2-propanone |
| 2-Methoxy-4-methylphenol | 3-Hydroxy-2-butanone |
| 4-Ethyl-2-methoxyphenol | 2-Methyl-2-cyclopenten-1-one |
| Eugenol | 2H-pyran-2-one |
| Isoeugenol | 3-Methyl-1,2-cyclopentanedione |
| Vanillin | |

Tableau 2 - Exemples des principales structures chimiques présentes dans la bio-huile

| | | | |
|--------------------------|---|--------------------------------------|---|
| <u>Levoglucosan</u> |  | <u>Monomethoxy phenols</u> |  |
| <u>Acetic acid</u> |  | <u>Additional phenolic compounds</u> |  |
| <u>Furans</u> |  | <u>Benzenediol</u> |  |
| <u>Dimethoxy phenols</u> |  | <u>Ketones</u> |  |

Une des conséquences de la grande diversité des composants est la très faible concentration (< 1 %) de la majorité d'entre eux. L'abondance des familles

principales, discutée ci-dessous, est illustrée à la Figure 7. L'eau est le constituant le plus abondant de la bio-huile, suivie par la lignine pyrolytique⁴.

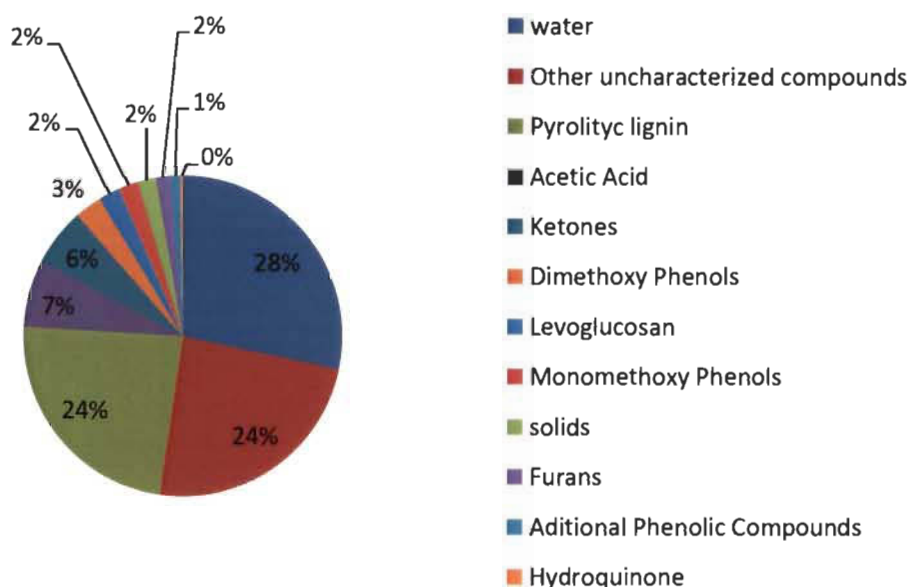


Figure 7 - Concentration relative des principaux composants de la bio-huile [41]

Les propriétés physiques typiques de la bio-huile sont reportées dans le Tableau 3. Elles sont valables pour les bio-huiles n'ayant pas subi de séparation de phase. En particulier, la teneur en eau peut être très variable. Elle est un bon indicateur de la qualité de la bio-huile. Une teneur en eau de l'ordre de 15-30 % en masse est courante. Acceptable dans la plupart des applications à faibles valeurs ajoutées, elle constitue un handicap à la valorisation de l'huile. D'autres technologies de récupération de bio-huiles ont donc été envisagées.

Tableau 3 - Propriétés typiques et composition élémentaire de la bio-huile issue de la pyrolyse de bois [50]

⁴ La lignine pyrolytique correspondant aux insolubles dans l'eau est parfois isolée des phases lourdes pour certaines applications.

| Physical property | Bio-oil |
|-----------------------------|----------|
| Moisture content (wt%) | 15–30 |
| pH | 2.5 |
| Specific gravity | 1.2 |
| Elemental composition (wt%) | |
| C | 54–58 |
| H | 5.5–7.0 |
| O | 35–40 |
| N | 0–0.2 |
| Ash | 0–0.2 |
| HHV (MJ/kg) | 16–19 |
| Viscosity (at 50 °C) (cP) | 40–100 |
| Solids (wt%) | 0.2–1 |
| Distillation residue (wt%) | up to 50 |

2.2.2. La bio-huile fractionnée

La bio-huile peut être fractionnée soit au moment de sa condensation, soit une fois produite avec des méthodes telles que la filtration membranaire ou l'ajout d'eau pour déclencher une séparation spontanée des phases. Il est cependant impossible de distiller la bio-huile puisque les molécules volatiles s'évaporent rapidement, tandis que les composés plus lourds (polymères) réticulent pour former un solide collant et très difficile à manipuler et donc à exploiter.

Dans les travaux de Pollard *et al.* [41] sur la récupération de la bio-huile en cinq fractions ou cinq étapes (voir 2.1.5.2), l'analyse des résultats tendent à montrer qu'ils ne disposaient pas d'un contrôle parfait sur les températures de condensation; ce qui illustre la difficulté d'un si grand nombre d'étapes.

Dans notre cas, l'objectif est d'obtenir deux seules phases : une phase organique lourde et visqueuse, et une phase organique légère, plus fluide que la première.

Il est important de préciser que toutes les analyses présentées ont été réalisées sur de la bio-huile fraîchement produite. Contrairement aux hydrocarbures, la bio-huile a tendance à évoluer rapidement et fortement dans le temps, engendrant des problèmes de stabilité.

2.2.3. Stabilité

Le vieillissement de la bio-huile est un problème crucial étant donné que toute utilisation industrielle nécessite une constance dans les propriétés du produit. Les conséquences principales du vieillissement sont: une augmentation de la viscosité et de la masse moléculaire de l'huile, des changements chimiques, ainsi qu'une séparation de phases entre une phase organique et une phase aqueuse. Dans cette partie, les mécanismes de vieillissement impliqués, les méthodes de mesures et les tentatives de normalisation sont étudiés. Enfin, les principaux paramètres qui influencent la stabilité de la bio-huile ainsi que des pistes potentielles de contrôle du vieillissement sont discutés.

2.2.3.1. Mécanismes impliqués

Le vieillissement de la bio-huile repose à la fois sur la présence de réactions chimiques durant le stockage et sur les mécanismes physiques d'instabilité des phases. Diebold *et al.* ont consacré une revue de littérature détaillée qui traite du sujet [55]. Ils ont établi que les réactions les plus importantes advenant lors du vieillissement de la bio-huile sont les suivantes (liste non exhaustive) :

- Réactions de condensation (Figure 8)
 - Acétalisation – hémi-acétalisation ;
 - Hydratation ;
 - Aldolisation/Cétolisation/Crotonisation ;
 - Estérification ;
 - Trans-Estérification.
- Réactions de polymérisation (Figure 9)

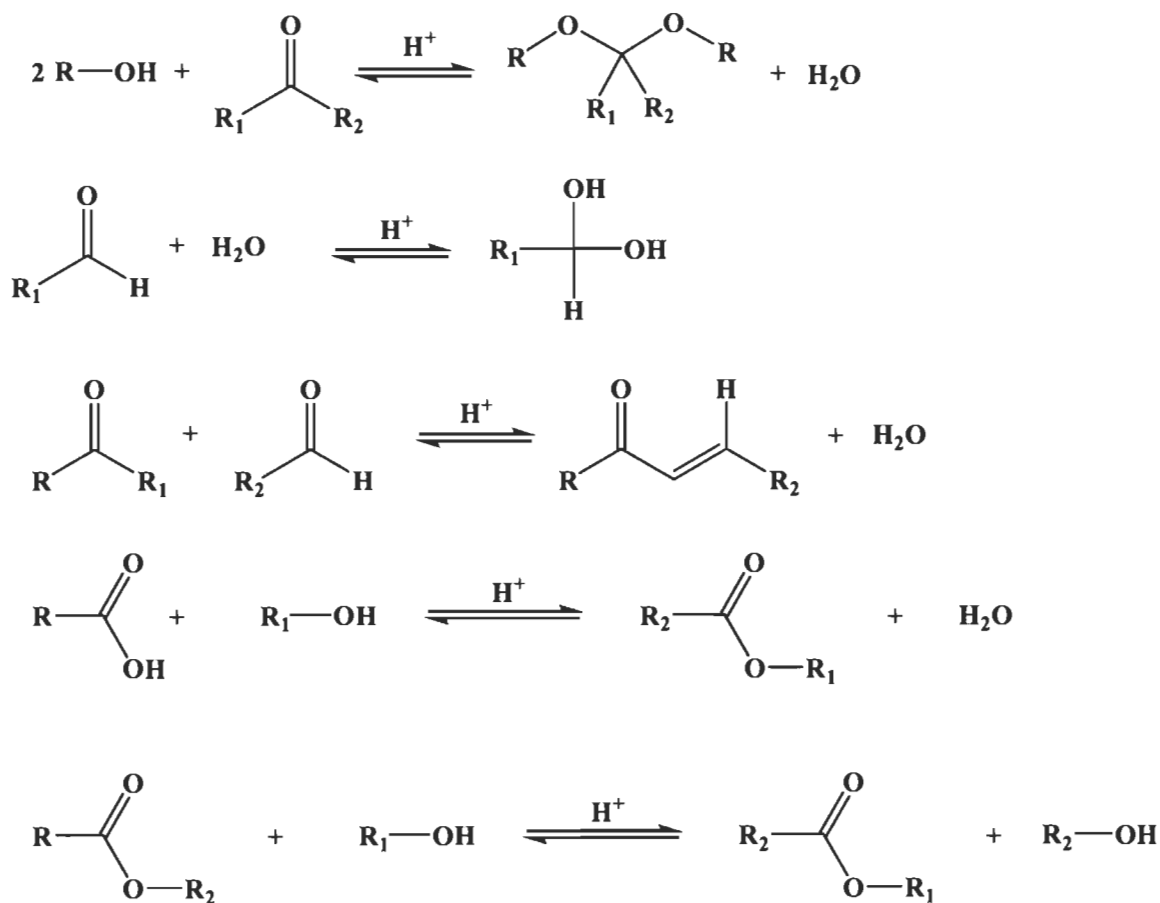


Figure 8 Réactions de condensation

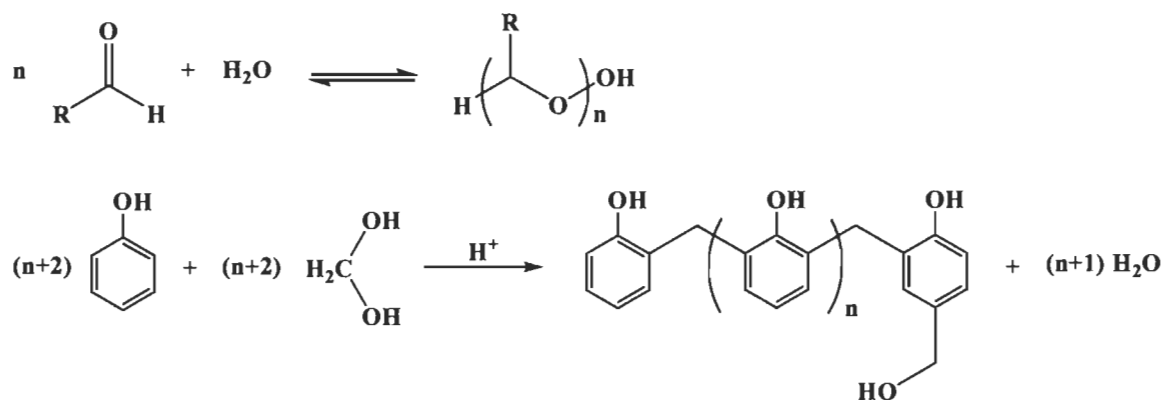


Figure 9 Réactions de polymérisation

Il a été déterminé que les réactions de polymérisation étaient responsables de presque toutes les augmentations de viscosité observées pendant le vieillissement [16]. Par exemple, avec de la bio-huile pyrolytique de chêne, le Laboratoire National sur les Énergies Renouvelables (*National Renewable Energy Laboratory* ou NREL) a montré que la quantité de molécules de poids moléculaire faible (100-300 g/mol) diminuait, tandis que la quantité de molécules de poids moléculaire plus élevé (jusqu'à 10 000 g/mol) augmentait durant le vieillissement à 40 et 60 °C [16]. Il a aussi établi qu'après la calibration pour une bio-huile spécifique, la viscosité de la bio-huile pouvait être utilisée pour prédire le poids moléculaire moyen durant le vieillissement, comme cela est le cas dans la plupart des méthodes de mesure de stabilité.

2.2.3.2. Mesures de la stabilité

Mesurer le vieillissement de la bio-huile, tout comme définir une procédure de vieillissement accéléré s'est avéré extrêmement complexe. Elliott *et al.* ont conduit une étude sur des tests à long terme, incluant leur répétabilité, pour l'Agence Internationale de l'Énergie (AIE) [64,65]. La procédure de vieillissement accéléré a été établie et clarifiée, tout comme les normes d'essai.

Elliott *et al.* [64,65] se sont concentrés sur la viscosité pour la mesure du vieillissement puisqu'il s'agit de l'un des effets les plus aisément mesurables et représentatifs. De plus, la viscosité est une propriété clef dans pratiquement toute application industrielle de la bio-huile, tels l'écoulement, le pompage, etc. Ils ont ainsi proposé l'utilisation d'un indice de vieillissement calculé par le pourcentage d'augmentation de la viscosité divisé par la viscosité initiale. Deux types viscosité ont été utilisées : cinématique et dynamique. La première (cinématique) était fiable pour l'huile homogène, soit de la bio-huile comportant moins de 0,1 % en masse de solides filtrables, alors que la seconde (dynamique) s'est avérée donner des résultats plus cohérents pour l'huile hétérogène, soit de la bio-huile dont la quantité de solides est plus élevée.

Une bonne répétabilité intra-laboratoire a été rapportée, mais la reproductibilité inter-laboratoires s'est avérée trop faible, ce qui implique qu'il est nécessaire de clarifier et d'améliorer les méthodes. En dehors des aspects de normalisation, la méthode de mesure de la viscosité permet de faire un bon suivi du vieillissement. La principale limitation observée est que chaque laboratoire réalise ses propres études, et définisse dans un même laboratoire aussi clairement que possible les conditions de mesure pour éviter impliquant une grande variabilité des conditions opératoires (e.g expérimentateur, matériel utilisé...).

D'autres méthodes moins utilisées existent [66]. Des études ont proposé des méthodes d'accélération du vieillissement de la bio-huile ainsi que des caractérisations du vieillissement [67,68] avec des résultats qui ne diffèrent peu des travaux de l'AIE.

Ainsi, pour des liquides pyrolytiques avec un contenu en eau d'environ 25 % en masse, 24 heures à 80 °C équivalent à un mois d'entreposage [66] à température ambiante. D'autres industries, en particulier l'industrie des bitumes dont fait partie notre partenaire, utilisent des conditions de vieillissement forcé de leurs produits à 40 °C et 75 % d'humidité [69,70]. Une semaine dans de telles conditions correspond alors environ à un mois réel.

Cependant, les méthodes ci-dessus ont été essentiellement utilisées sur des huiles non fractionnées et pour simuler de courtes périodes de temps. De plus, un traitement forcé à 80 °C tel que proposé par l'AIE pour simuler une longue période aura vraisemblablement des conséquences artificielles, qui ne se retrouveront pas dans le cas d'un vieillissement naturel. En effet, l'énergie apportée par une température plus élevée risque de favoriser ou de permettre des réactions chimiques qui n'auraient pas lieu autrement. D'autres méthodes ont donc été investiguées, le vieillissement restant un des points clefs pour l'utilisation commerciale des bio-huiles [45,71-74], et sont utilisées en fonction des produits [75-77]. Par exemple, l'industrie de l'emballage a développé des procédures complètes pour évaluer l'évolution des propriétés de leurs produits sur de grandes

périodes de temps avec des normes telles que ASTM D6521 ou ASTM F1980. Une méthode particulièrement utilisée et recommandée par la *Food and Drugs Administration* aux États-Unis consiste à placer le produit dans une chambre climatique à 40 °C et 75 % d'humidité [69,70,78,79]. Dans de telles conditions, une semaine en chambre climatique correspondrait à un mois de vieillissement naturel.

Un des axes majeurs de notre thèse cible donc la détermination d'une méthode de contrôle et d'une cinétique de vieillissement pour les huiles à destination des bitumes. Cet aspect est traité au chapitre 7.

2.2.3.3. Les paramètres influençant le vieillissement de la bio-huile

Le principal paramètre influençant le vieillissement de la bio-huile est la température. Plus elle est élevée, plus le vieillissement est important. L'élévation de la température est par ailleurs utilisée (voir 2.2.3.1) pour simuler le vieillissement. De fait, la température est un facteur cinétique de réactions chimiques des composants de la bio-huile plus qu'un responsable intrinsèque du vieillissement.

Étant donné qu'une partie importante des réactions chimiques proposées précédemment incluent l'eau comme produit de réaction, la quantité d'eau présente dans l'huile peut modifier l'équilibre thermodynamique des réactions citées. Par conséquent, influencer sur la quantité d'eau initiale modifiera les quantités finales d'esters, d'acétals et autres produits de réaction.

L'oxydation par l'air lors du stockage a aussi été examinée. Cependant, aucune influence nette n'a pu être confirmée, signifiant que purger l'air des conteneurs de bio-huile n'est peut-être pas nécessaire.

Un autre facteur important pour le vieillissement de la bio-huile est la présence de particules de char entraînées avec les vapeurs. Le phénomène est montré clairement dans différentes études [16,65]. Comme les particules de char ont une surface spécifique très élevée et contiennent la majeure partie des métaux catalyseurs de réactions présents dans la biomasse comme du calcium, du

magnésium, de l'aluminium et du zinc, elles agissent comme des catalyseurs puissants et accélèrent le vieillissement [80].

La compréhension progressive des mécanismes de vieillissement et des principaux paramètres qui l'influencent a permis de proposer des méthodes de contrôle du vieillissement de la bio-huile.

2.2.3.4. Méthodes de contrôle du vieillissement de la bio-huile

Il existe deux approches principales pour tenter de contrôler le vieillissement de la bio-huile : une première approche orientée procédé et une seconde approche orientée traitement. Les deux approches sont complémentaires et peuvent, être combinées pour un résultat optimal.

La première approche consiste à essayer d'influer sur les facteurs du vieillissement directement au niveau du procédé de pyrolyse. En particulier, réduire la teneur en eau et en particules de charbons qui sont parmi les causes principales du vieillissement. Il est possible de retirer les particules de char grâce à différentes techniques de filtration [11]. En particulier, Scahill *et al.* ont proposé un filtrage des vapeurs à chaud qui donne des résultats prometteurs [40]. Cependant, ces méthodes sont complexes à mettre en place à grande échelle et coûteuses. Dans notre cas, l'utilisation d'un précipitateur électrostatique (ESP) dans le flux (2.1.5.2.1) permet de retirer une grande partie des particules. La teneur en eau peut être ajustée par condensation fractionnée, comme vu en 2.2.2.

La seconde approche consiste à traiter la bio-huile une fois produite. La méthode la plus simple pour contrôler le vieillissement de la bio-huile est d'agir sur la température. Conserver la bio-huile à basse température, par exemple autour de 0 °C, a pour effet d'arrêter quasiment complètement le vieillissement. Cependant, si la méthode permet de conserver des échantillons en laboratoire, elle n'est pas viable économiquement pour des quantités industrielles.

D'autres approches sont documentées dans la littérature, en particulier l'hydrogénation, l'hydrodéoxygénation, le reformage à la vapeur ou la modification

catalytique. Ces méthodes ont pour objectif de réduire la teneur en oxygène de la bio-huile, en augmentant par la même la valeur calorifique. Cependant, ces méthodes utilisent des catalyseurs onéreux (Rh/Ru/Pt/Pd), des réactions à risque potentiel de sécurité à cause de la formation d'hydrures ou de peroxydes, et une efficacité et une sélectivité limitées. L'ensemble de ces inconvénients limite pour l'instant l'emploi de ces techniques au laboratoire [49,50,73,81-87].

Diebold *et al.* ont pour leur part développé une méthode basée sur l'utilisation d'additifs afin de baisser et de stabiliser la viscosité des huiles de pyrolyse [88]. Leur méthode a été largement citée et reproduite, surtout dans les applications pour huile de chauffage. Les auteurs préconisent une adjonction de méthanol pour stabiliser et améliorer la valeur calorifique de la bio-huile. Un tel ajout diminue la viscosité de l'huile, tout en augmentant son pouvoir calorifique et son point éclair. Ces effets peuvent être intéressants, en particulier dans le cas d'une utilisation énergétique des huiles, mais ils peuvent s'avérer négatifs dans d'autres cas, notamment dans notre étude qui cible l'incorporation d'une bio-huile de viscosité élevée aux bitumes.

L'utilisation d'alcools tels que le méthanol ou l'éthanol est également explorée pour leur capacité à former des esters avec les acides carboxyliques. La réaction d'estérification, bien connue et documentée, a lieu naturellement durant le processus de vieillissement de la bio-huile [55,73,84]. La réaction offre de nombreux avantages. En premier lieu, elle est facile à réaliser en une seule étape, avec un fort coefficient de conversion. Il est de plus possible de faire varier plusieurs paramètres tels que le type d'alcool, le ratio alcool-huile, la température de réaction, etc., pour contrôler le degré de modification de l'huile et donc ses propriétés finales. Paradoxalement, bien qu'il existe plusieurs publications traitant de la stabilisation d'huiles par estérification les travaux ne traitent essentiellement que des paramètres de la réaction pour en contrôler les effets [52,53,86].

Nous en concluons l'estérification est une solution de stabilisation extrêmement attractive, potentiellement applicable à l'échelle industrielle, et présentant un coût

relativement limité. L'option d'estérification de la bio-huile sera analysée au chapitre 6.

Une conclusion majeure de notre analyse bibliographique est que le contrôle du vieillissement implique un coût et des contraintes opératoires supplémentaires.

2.2.4. Santé, sécurité et environnement

2.2.4.1. Toxicité des huiles

Comme discuté précédemment (2.2.1), la bio-huile est composée de centaines de molécules différentes (acides organiques, composés volatils...), certaines pouvant être toxiques, ce qui soulève des questions environnementales et de sécurité. Des études ont commencé au milieu des années 80 [16,89], mais elles ont été jugées peu concluantes. Cordella *et al.* [90] ont réalisé un examen chimique et toxicologique des principaux composants de l'huile issue de la pyrolyse lente. Ils en ont conclu que plusieurs des composants avaient un effet cancérigène potentiel ou avéré tel que des furannes, phénols ou composés aromatiques polycycliques. Cependant, l'étude se base sur une toxicité théorique de chacun des composants et non sur la bio-huile en tant que telle, excluant de fait toute interaction potentielle entre les différents composés chimiques.

Toutefois, une étude complète commanditée par AIE, NREL et Ressources Naturelles Canada, menée par Diebold [91] puis revue par Czernik [92] a utilisé des tests de bio-huile complète et non des composantes, en particulier sur des lapins. Leur conclusion est que les huiles peuvent être manipulées en toute sécurité par du personnel dûment équipé de protections classiques, telles que gants, lunettes et vêtements de protection. Un avertissement de toxicité par inhalation et contact avec les yeux est également recommandé.

2.2.4.2. Biodégradabilité des huiles

L'impact environnemental *via* l'étude de la biodégradabilité des huiles a également été considéré par Diebold [91]. En effet, l'actualité démontre que manipuler et

transporter d'importantes quantités de produits tels que les huiles engendrent des risques reliés aux potentiels déversements accidentels dans la nature.

Ressources Naturelles Canada a ainsi commandité une étude de biodégradabilité. L'étude, menée par Conestoga-Rovers à Waterloo (Canada) [93], a montré que les bio-huiles se décomposaient beaucoup plus rapidement que le pétrole en milieu aérobie. De plus, neutraliser les huiles en les ramenant à un pH neutre augmente drastiquement le niveau de biodégradabilité.

En 2007, de nouvelles études [94,95] ont corroboré ces premiers résultats. Bien que des études plus approfondies soient nécessaires, en particulier sur la biodégradabilité en fonction des conditions (type de sols, climat...), il est possible de conclure qu'en cas de déversement accidentel la bio-huile se dégraderait bien mieux que le pétrole, mais moins bien que des huiles végétales.

Les résultats d'analyse de l'impact environnemental potentiel et de toxicité ouvrent la voie vers des applications à grande échelle de la bio-huile, lesquelles sont documentées dans la section suivante.

2.2.5. Valorisation de la bio-huile

Les bio-huiles ont été présentées dans leur ensemble et la distinction importante entre analyser et/ou utiliser les bio-huiles complètes et fractionnées a été démontrée. Dans cette partie, l'objectif est de présenter les utilisations actuelles possibles des huiles pyrolytiques, en particulier leur potentiel d'incorporation dans les bitumes et les asphaltes.

2.2.5.1. *Applications actuelles*

Les applications rapportées pour la bio-huile vont de divers types de production de chaleur ou d'énergie à l'extraction de produits chimiques ciblés tel que le produit BioLime développé par Dynamotive Corporation et utilisé pour la rétention des oxydes de soufre SO_x [96]. Néanmoins, la majorité des voies de valorisation par extraction de produits chimiques s'avèrent aujourd'hui encore trop coûteuses pour

rivaliser avec d'autres méthodes. De ce fait, les applications énergétiques ont été les principales étudiées. Il s'ensuit que peu d'utilisations directes de la bio-huile en tant que substituts de produits pétrosourcés ont été rapportées. Czernik *et al.* [97] ont consacré une revue de littérature aux applications de la bio-huile, tout spécialement au remplacement de carburant et à la production de chaleur, notamment en cogénération. Les limitations de la bio-huile, une grande acidité et une forte instabilité dans le temps, sont des paramètres limitatifs pour des applications industrielles à grande échelle. La définition de normes destinées à surmonter la réticence des clients à utiliser de la bio-huile est également discutée.

Depuis les dernières années, l'utilisation des huiles pyrolytiques augmente partout dans le monde (e.g. usines en Amérique du Nord, Europe et Malaisie), et ce, que les bio-huiles soient issues de sources forestières, agricoles ou de résidus urbains. Certaines entreprises en Amérique du Nord, telle que Tolko Industries Manitoba Kraft Papers [98], ont procédé à des tests concluants de combustion de bio-huiles de faible qualité, avec 30 % en masse d'eau, directement dans des chaudières habituées à brûler des liqueurs noires. Les enjeux à surmonter sont significatifs, que ce soit en termes de stabilité des produits, d'optimisation des technologies, d'approvisionnement en biomasse, d'homologation et d'uniformisation des produits, de compétitivité ou encore d'image auprès des clients pour n'en nommer que quelques-uns. Cependant, les bio-huiles sont vues comme ayant un très fort potentiel par la quantité et la richesse des molécules qui la composent ainsi que par la grande quantité de matières premières pouvant être utilisées pour les produire. De plus, la recherche avance rapidement pour surmonter ces diverses difficultés afin d'ouvrir la voie vers différentes applications, l'une d'entre elles étant le marché important représenté par les bitumes et asphaltes.

2.2.5.2. Nouvelles voies de valorisation

Les bio-huiles et leurs propriétés dépendent fortement de la façon dont les vapeurs de pyrolyse sont condensées. L'apparition et l'intérêt croissant pour la condensation fractionnée des huiles ouvre la voie vers une gamme flexible de

produits plus intéressants et spécialisés que la bio-huile traditionnelle. Cette spécialisation ressemble à ce qui peut être rencontré dans le domaine des bitumes et asphaltes. La partie suivante présente l'application au domaine des bitumes et asphaltes.

2.3. Les bitumes

Les bitumes sont des composés non renouvelables obtenus dans des gisements naturels ou fabriqués à partir de pétrole. Ils sont principalement divisés en deux catégories : les bitumes de revêtement et les bitumes industriels. Les premiers représentent 85 % des bitumes et sont utilisés dans la construction et la maintenance des routes et pistes d'atterrissage. Les seconds sont utilisés dans des applications plus spécialisées telles que dans des colles ou des émulsions. Après une brève introduction, les méthodes de fabrication des bitumes sont présentées. Ensuite, leur constitution, structure et leurs propriétés générales sont sommairement traitées. Enfin, leurs applications et les aspects de sécurité et d'environnement sont discutés. Cette partie se base essentiellement sur deux ouvrages de référence de la pétrolière Shell [99] [1].

2.3.1. Introduction

Le terme de bitumes étant assez large, la présente introduction a pour but de mieux situer celui-ci ainsi que la terminologie employée.

2.3.1.1. Historique

Le bitume est l'un des plus anciens matériaux de construction utilisés par l'homme comme adhésif, mastic ou encore agent d'étanchéité.

L'industrie du bitume ne s'est cependant réellement développée qu'à partir du milieu du XIX^e et du début XX^e avec les premières raffineries de pétrole et l'arrivée de la voiture aux États-Unis (É-U). De 18 000 tonnes produites aux É-U en 1902, la production n'a cessé d'augmenter pour atteindre 30 millions de tonnes dans les années 1970. L'augmentation de la production s'est accompagnée d'une forte diversification des applications en fonction du type de liant considéré.

2.3.1.2. *Types de liants bitumineux*

Il existe différents types de liants bitumineux, certains synthétiques et d'autres naturels. Ceux qui sont couramment appelés bitumes correspondent aux liants bitumineux fabriqués à partir de la distillation du pétrole. Les différents gisements de pétrole exploités mondialement produisent différentes qualités d'hydrocarbures, plus ou moins lourds, adaptés à la création de bitumes. Sur les 1500 types de pétrole produits dans le monde, seuls ceux originaires du Moyen-Orient et d'Amérique du Sud sont utilisés dans la synthèse de bitumes.

Un deuxième type de liants bitumineux est constitué par les asphaltes de lac qui sont des mélanges de liants bitumineux et d'éléments minéraux, en général des roches ou des gravats de différents calibres. Ils correspondent à des gisements naturels comme le lac Trinidad (10-15 millions de tonnes). Il s'agit de la forme d'asphalte naturel la plus connue, et utilisée depuis le XV^e siècle.

Les asphaltes rocheux sont une autre forme d'asphalte naturel formé par l'imprégnation de roches calcaires par des fuites de bitumes naturels. L'un des principaux gisements se trouve en France dans le Gard. Il en existe de nombreux en Europe, mais leur exploitation est limitée et toujours combinée avec d'autres formes de bitume.

Enfin, le goudron, ou « tar », est un terme générique pour qualifier le liquide visqueux obtenu par pyrolyse ou gazéification de matériaux carbonés. Il correspond à la partie lourde de la bio-huile. Dans les raffineries, le terme est utilisé pour qualifier les résidus lourds de distillation et est parfois utilisé comme synonyme de bitume. Si les goudrons et les bitumes semblent similaires, tant par leur aspect visuel que par leurs utilisations, leur provenance et leur composition chimique diffèrent généralement.

Les bitumes synthétisés par distillation du pétrole restent les plus fréquents. La partie suivante se concentre sur leur fabrication et sur les différents types de bitumes produits.

2.3.2. Fabrication stockage et utilisation

La fabrication des bitumes est une étape importante du processus qui permet d'influer sur leurs propriétés. Les différentes méthodes de fabrication et les types de bitumes engendrés, ainsi que les conditions de stockage et d'utilisation de ces matériaux sont présentés ci-dessous.

2.3.2.1. Fabrication et types de bitumes

Si une raffinerie de pétrole peut utiliser jusqu'à vingt différents types de brut, seulement un ou deux sont utilisés pour la fabrication des bitumes.

Dans ce type d'installations, le pétrole est distillé de façon fractionnée afin d'en séparer les différents constituants (Figure 10). Les parties légères et moyennes sont utilisées pour produire toutes sortes de produits chimiques tels que molécules pharmaceutiques, lubrifiants et carburants tandis que la partie la plus lourde peut servir à la fabrication des bitumes. La fraction lourde subit une distillation sous vide. Les conditions de température et de pression dans la seconde colonne de distillation peuvent être ajustées pour modifier les propriétés du bitume en sortie. Typiquement, les pressions et températures utilisées sont de 10 à 100 mm de mercure en pression absolue et de 350 à 400 °C.

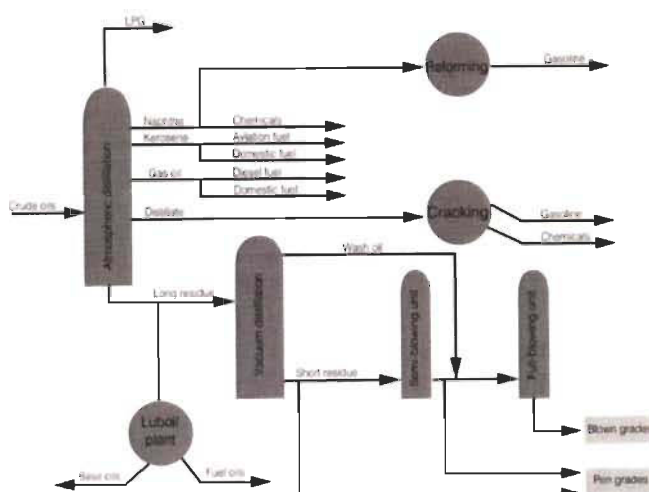


Figure 10 - Diagramme schématique de la fabrication de bitumes

Bien que certains bruts permettent de produire des bitumes capables d'être utilisés sans plus de traitements, la majorité requiert un soufflage à l'air pour obtenir les propriétés nécessaires à leur utilisation. Il s'agit d'une oxydation par passage d'un flux d'air dans le bitume à des températures de 240 à 320 °C.

Le processus de soufflage implique des réactions chimiques conduisant à la formation d'asphaltènes. Typiquement, il permet d'augmenter la concentration en asphaltènes jusqu'à 20 à 30 % en masse.

L'étape du soufflage est particulièrement intéressante car la bio-huile présente une teneur en oxygène bien plus élevée que le pétrole brut. Or, oxyder les bitumes a pour conséquence de rapprocher leur composition élémentaire de celle de la bio-huile, bien que de grandes différences subsistent dans la nature des molécules présentes.

Un autre parallèle avec l'approche utilisée avec les bio-huiles est la production de bitumes par formulations de différents mélanges. De la même façon que la combinaison de différentes fractions de bio-huiles est utilisée, il est courant de mixer différents grades de bitumes pour atteindre des propriétés spécifiques. Certains bitumes sont également produits par mélange avec des carburants tels que le kérosène, ce qui renforce notre approche de substitution et de formulation.

2.3.2.2. Stockage et utilisation

Les bitumes peuvent être réchauffés ou maintenus à des températures élevées pendant des temps importants sans conséquences notables sur leur stabilité. Ils ne subissent ainsi pas les mêmes phénomènes et contraintes de vieillissement que les bio-huiles pyrolytiques.

Les températures de stockage et d'utilisation des bitumes doivent rester en dessous de 230 °C pour éviter tout risque d'auto-ignition. Des calculs de températures basés sur la viscosité de différents bitumes ont été définis pour le pompage, le mélange et le couchage. Les températures vont de 90 °C à 230 °C et varient grandement en fonction du type de grade considéré. Elles sont

globalement plus élevées que les températures d'utilisation des bio-huiles qui sont autour de 120 °C.

2.3.3. Composition et structure.

La présente partie se concentre sur la composition et la structure des bitumes.

2.3.3.1. *Composition des bitumes*

Les bitumes sont des mélanges de molécules carbonées avec quelques groupes fonctionnels comprenant du soufre, de l'azote et de l'oxygène. Il est également possible de retrouver différents métaux sous forme de traces, tels que le vanadium, le nickel et le fer. L'analyse élémentaire des bitumes est présentée dans le Tableau 4. Les valeurs moyennes mesurées confirment la prédominance du carbone et la faible teneur en oxygène.

Tableau 4 - Analyse élémentaire des bitumes (valeurs moyennes)

| Élément | Concentration (% de masse) |
|-----------|----------------------------|
| Carbone | 82-88 |
| Hydrogène | 8-11 |
| Soufre | 0-6 |
| Oxygène | 0-1.5 |
| Azote | 0-1 |

Il est à noter que la composition finale peut varier en fonction du brut et des traitements utilisés, notamment par oxydation.

Comme pour les huiles pyrolytiques, il est difficile de caractériser intégralement la composition chimique des bitumes. Pour simplifier la caractérisation, il est communément admis de séparer les constituants du bitume en quatre grands groupes : les composés saturés, les aromatiques, les résines et les asphaltènes. Ces groupes ont été définis en fonction des techniques utilisées pour séparer les constituants, bien que des recouvrements soient parfois possibles. Les méthodes utilisées sont :

- L'extraction par solvant ;
- L'adsorption sur solide ;
- La chromatographie ;
- La distillation, utilisée en combinaison des techniques précédentes.

La Figure 11 présente la séparation schématique des quatre groupes et illustre bien la combinaison des différentes techniques évoquées.

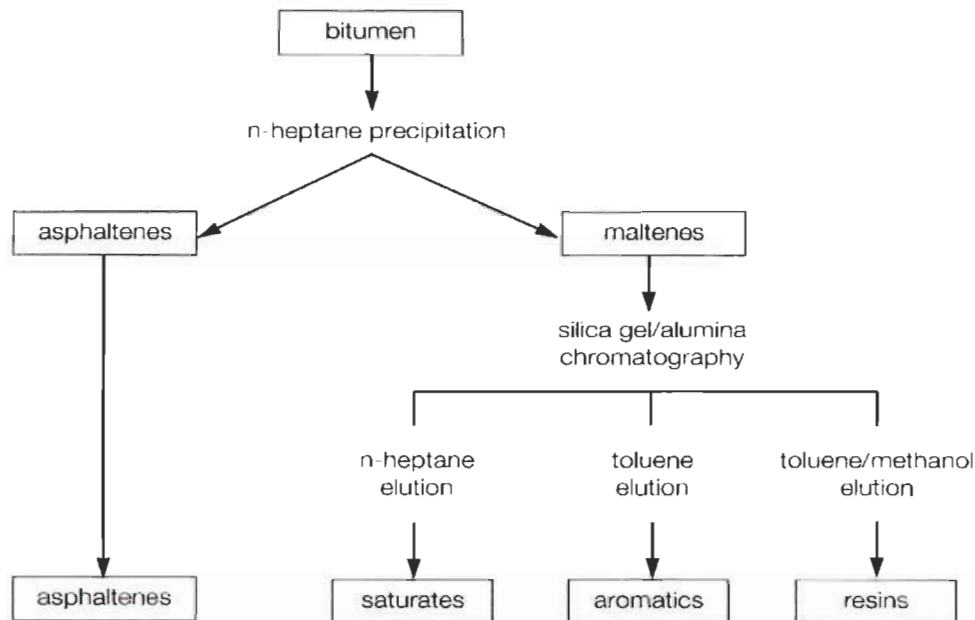


Figure 11 - Représentation schématique de la séparation des différents constituants des bitumes [1]

Les asphaltènes sont des composés aromatiques complexes, de poids moléculaires relativement élevés, environ 1 000 à 100 000 g/mol.

Les résines sont des composés constitués majoritairement de carbone et d'hydrogène avec de faibles quantités d'oxygène, de soufre et d'azote. Les résines sont solides ou semi-solides et possèdent de fortes propriétés adhésives. Elles servent d'agents dispersants pour les asphaltènes. La relation entre ces deux composés est cruciale pour la structure et la rhéologie des bitumes.

Les composés aromatiques autres que les asphaltènes représentent entre 40 et 65 % de la masse totale des bitumes. Ce sont des liquides visqueux de faibles poids moléculaires, entre 300 et 2000 g/mol. Ils agissent comme milieu de dispersion pour les micelles d'asphaltènes.

Enfin, les composés saturés forment une huile visqueuse, et possèdent un poids moléculaire semblable aux composés aromatiques. Ils comptent pour 5 à 20 % de la masse totale du bitume et ont un rôle similaire à celui des composés aromatiques.

Les principales familles de composants ayant été présentées, les sections suivantes analysent leur rôle dans la structure et la rhéologie des bitumes.

2.3.3.2. *Structure des bitumes*

Les bitumes sont des systèmes colloïdaux constitués de micelles d'asphaltènes dispersées dans un milieu de plus faible poids moléculaire, milieu composé des trois autres familles d'éléments vus précédemment. Les résines forment une couche autour des micelles, agissant comme un solvant stabilisant. Le ratio entre les asphaltènes et les résines définit la structure des bitumes.

S'il y a suffisamment de résines et que leur pouvoir de solvation est suffisant, les asphaltènes forment des micelles ayant une bonne mobilité au sein du bitume. Ce sont les bitumes de type « Sol⁵ » (voir Figure 12a). Cependant, si les résines ne sont pas présentes en quantité suffisante ou que leur pouvoir de solvation est insuffisant, les asphaltènes peuvent s'associer entre eux, formant des liens entre les micelles. Cela peut conduire à une structure irrégulière, présentant des micelles liées beaucoup moins mobiles. Il s'agit des bitumes de type « Gel » (Figure 12b). Dans la pratique, les bitumes industriels sont généralement la résultante d'un intermédiaire entre ces deux types.

⁵ Le sol est une solution colloïdale de particules (1 à 1 000 nanomètres de diamètre) dans laquelle le système semble liquide.

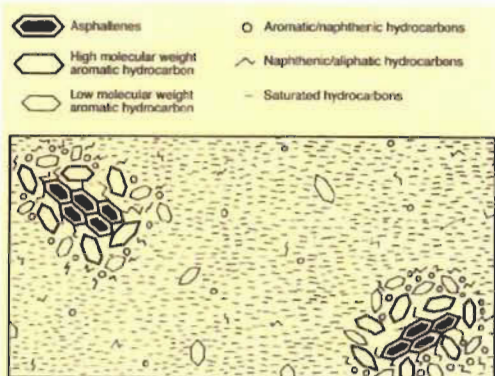
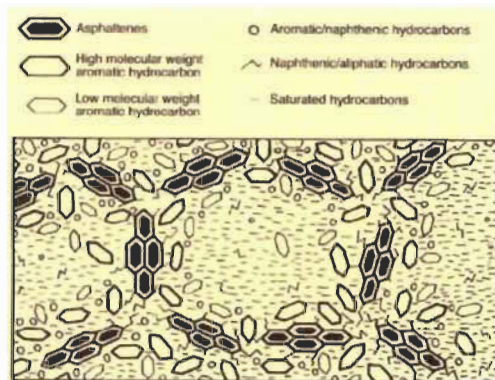


Figure 12 a) Bitume de type Sol



b) Bitume de type Gel

Le comportement de peptisation⁶ des micelles varie fortement en fonction de la température, et des pourcentages des divers composés présents (résines, asphaltènes...). Tous ces paramètres ont une forte influence sur la rhéologie et les propriétés des bitumes.

2.3.4. Propriétés générales des bitumes

Les propriétés des bitumes sont variables et chaque type d'applications possède ses propres caractéristiques. Cependant, certaines propriétés fondamentales peuvent être dégagées.

2.3.4.1. Propriétés rhéologiques

Les propriétés rhéologiques des bitumes sont utiles en particulier pour leur manipulation et leur utilisation. Elles dépendent grandement de la structure et de la composition du bitume.

Il a été démontré que l'augmentation de la fraction aromatique, pour une quantité d'asphaltènes constante et à un ratio stœchiométrique entre résines et composés saturés, n'avait que peu d'effet sur la rhéologie. En revanche, l'augmentation de la quantité de composés saturés, pour une quantité constante d'asphaltènes et à un ratio stœchiométrique entre résines et aromatiques, ramollit le bitume et diminue sa viscosité. Enfin, l'addition de résines durcit le bitume, augmentant la viscosité et réduisant l'indice de pénétration et la résistance au cisaillement.

⁶ La peptisation est le procédé responsable de la formation d'une dispersion stable de particules colloïdales dans l'eau.

2.3.4.1.1. Viscosité

La viscosité des bitumes est fonction de la température. Les bitumes doivent toujours être utilisés à la plus basse température possible pour des raisons de stabilité et de coût. En pratique, le bitume est chauffé jusqu'à ce que la viscosité soit suffisamment faible pour être utilisable pour l'application considérée.

Une viscosité autour de 100-200 cSt est nécessaire pour la majorité des applications.

2.3.4.1.2. Densité

La densité des bitumes varie légèrement en fonction des grades et de la température. Elle est généralement comprise entre 1,010 et 1,065 g/cm³ à 25 °C, certains grades se situant plutôt entre 0,990 et 1,007 g/cm³. Elle tend à diminuer lorsque la température augmente, en fonction de l'augmentation du volume par dilatation.

2.3.4.2. Propriétés de résistance

Dans la plupart des applications, les bitumes sont soumis à d'intenses perturbations extérieures, qu'elles soient physiques, chimiques ou biologiques. Bien que les bitumes soient considérés comme des matériaux résistants, la durée importante de leur utilisation rend nécessaire l'étude et l'optimisation de leurs propriétés de résistance chimique, biologique, physique et mécanique.

2.3.4.2.1. Résistance chimique

Les bitumes sont résistants aux attaques chimiques bien qu'il n'existe que peu d'informations quantitatives à ce sujet. Cependant, il a été démontré que :

- La résistance aux attaques chimiques augmente avec la dureté du bitume;
- Les bitumes oxydés sont plus résistants ;
- Les impacts des attaques augmentent avec le temps, la température et la concentration en composés chimiques ;
- Les charges organiques ou minérales présentes dans le bitume n'ont pas ou peu d'impacts si elles sont elles-mêmes résistantes. Si elles ne le sont pas, des effets divers peuvent se produire ;

- L'ajout de cire de paraffine à hauteur de 5 % en masse permet une amélioration de la résistance aux attaques acides.

2.3.4.2.2. Résistance biologique

Deux études principales traitent des attaques biologiques sur les bitumes. La première traite des effets des bactéries et champignons [100], la seconde de ceux des microbes, insectes, rongeurs et plantes [101].

Les détériorations dues aux bactéries restent marginales et ne sont pas source d'inquiétudes. Il en va de même pour les champignons, les coquillages et les levures qui ont globalement un effet peu dommageable.

L'impact des microorganismes est plus mitigé et dépend fortement des grades des bitumes et de leurs utilisations. Cependant, aucun dégât sévère n'a été réellement rapporté dans des applications industrielles.

Enfin, les dégâts dus aux plantes et aux petits animaux peuvent avoir des effets significatifs. Des problèmes de termites en Allemagne sur les revêtements de câbles ou des dégâts sur des revêtements d'oléoducs par des fourmis tropicales en Australie sont des exemples notoires. Les menaces et les solutions sont à évaluer au cas par cas.

2.3.4.2.3. Perméabilité à l'eau

Les bitumes ne sont pas imperméables à l'eau, bien qu'il soit possible d'améliorer la résistance à l'eau par l'application d'une couche suffisamment épaisse. Le coefficient de perméabilité à l'eau des bitumes est typiquement de l'ordre de $1,4 \times 10^{-8} \text{ g.h}^{-1}.\text{cm}^{-1}.\text{mm}^{-1}.\text{Hg}^{-1}$.

Il est possible de modifier les bitumes afin d'en altérer les propriétés pour des applications spécifiques.

2.3.5. Bitumes en émulsions, bitumes fluidifiés et modification des bitumes.

Dans certaines conditions, les contraintes d'utilisations des bitumes nécessitent de les modifier [99]. L'utilisateur peut en effet avoir besoin d'ajuster les propriétés de base du bitume, la méthode d'utilisation, certaines propriétés du produit fini, le

coût ou l'impact environnemental du système. En particulier, diminuer la température d'utilisation ou faire varier la viscosité à une température donnée peuvent être des points critiques pour la viabilité d'un procédé. Les techniques principales utilisées sont ici l'ajout d'eau et le cas échéant de surfactants pour former des émulsions et la dilution avec des solvants d'hydrocarbures; les deux techniques étant proches de celles utilisées dans les bio-huiles.

Il est également possible de faire des bitumes fluidifiés (*cutback bitumens* en anglais), soit des bitumes dilués avec un hydrocarbure de plus faible viscosité, pour amener la viscosité de l'ensemble au niveau requis.

Nous proposons dans notre approche que certains grades de bio-huiles puissent avoir un rôle de solvant, leur viscosité étant plus faible que celle des bitumes.

Il existe quantité d'autres agents utilisés pour modifier les bitumes. Il est communément admis qu'un bon agent de modification doit avoir les propriétés suivantes [99] :

- Être disponible industriellement ;
- Être résistant aux températures utilisées lors de la fabrication et de l'utilisation du bitume ;
- Se mélanger au bitume ;
- Être économique.

Une fois intégré au bitume, il doit en outre :

- Avoir des propriétés constantes, être stable durant le stockage, la pose et en service ;
- Pouvoir être utilisé à l'aide des équipements conventionnels ;
- Avoir une viscosité adéquate à la température d'utilisation.

Les types d'agents communément utilisés sont des charges inertes, des agents chimiques de mouillage ou d'adhésion, des solvants et des polymères.

À l'issue de notre travail, les bio-huiles devraient pouvoir être ajoutées à cette liste.

2.3.6.Applications des bitumes

Comme discuté en introduction, 80 % des bitumes sont utilisés dans les asphaltes pour la construction et l'entretien des routes et tarmacs. Les 20 % restants, les bitumes industriels, sont utilisés dans une grande diversité d'applications. Les applications décrites ci-après ne sont pas exhaustives mais montrent la diversité et l'étendue des domaines d'application des bitumes. Chaque application étant spécifique, la présentation en sera nécessairement sommaire.

2.3.6.1. *Industrie du bâtiment*

L'industrie du bâtiment est un des principaux secteurs utilisant du bitume qui se retrouve dans les applications suivantes : couverture de bâtiments, membranes hydrofuges pour prévenir la circulation d'eau au sein de structures comme les murs et planchers, et dans les adhésifs. Dans le cas des applications de toitures et de membranes hydrofuges, la majorité des produits consistent à imprégner ou à couler des bitumes sur des matrices telles que des polymères. Les procédés sont relativement proches des procédés de couchage utilisés en papeterie.

2.3.6.2. *Industrie de la construction*

Dans le cas de l'industrie de la construction, l'essentiel des applications prend place dans l'étanchéisation de tabliers de ponts en béton et de pilasses porteuses, mais également dans les membranes de protection, les mastics et les adhésifs.

2.3.6.3. *Garniture de conduite*

La garniture de gazoducs et oléoducs est une application spécifique. Elle consiste essentiellement à protéger de la corrosion les conduites traditionnelles en acier. La contrainte principale est l'inaccessibilité de certaines conduites pour l'entretien. La protection doit être satisfaisante pour l'intégralité de la durée d'exploitation qui peut atteindre 50 ans. Avant les années 2000, la majorité du marché se trouvait en Europe, soit 43 %, contre respectivement 15 % et 5 % pour les É-U et le Canada.

2.3.6.4. *Autres*

D'autres utilisations incluent :

- L'isolation sonore dans les immeubles ou pour des moteurs ;
- Des dalles de moquettes ;
- De l'isolation électrique ;
- De l'encapsulation de matériaux aqueux ;
- Des membranes pour le contrôle de la pollution de l'eau ;
- Des applications dans l'agriculture (étanchéification de bassins, contrôle des sols, stabilisation de dunes), le briquetage, les peintures ;
- Etc.

2.3.7. Potentiel d'intégration des bio-huiles dans les bitumes

Les bitumes et les asphaltes sont des formulations complexes qui dépendent fortement des types de produits considérés. La difficulté rencontrée par la filière bitume, la nécessité d'aller vers des produits plus verts et la nature du médium font de la filière bio-huile un débouché intéressant. Bien que les deux produits soient complexes et que les interactions entre bitumes et bio-huiles ne soient pas complètement comprises, il existe quelques projets de valorisation des bio-huiles dans les bitumes et asphaltes. La prochaine section présente une revue des projets existants ainsi qu'une analyse des opportunités de développement.

2.3.8. Applications existantes des bio-huiles dans les bitumes et asphaltes

L'université de l'Iowa a publié de nombreux travaux encourageants sur l'incorporation de bio-huiles dans les asphaltes routiers [41,102,103]. De même, BTG [104] propose des membranes d'étanchéité appelées « Biotumen », composées en partie de lignine pyrolytique. Récemment, l'université de Kazan en Russie [105] a également proposé des applications dans les liants bitumineux pour les asphaltes.

2.3.8.1. Asphaltes routiers

Les asphaltes routiers à eux seuls contribuent à hauteur de 85 % du marché des bitumes. Aux États-Unis, ils représentent un marché de 500 millions de tonnes d'asphalte (30 milliards de dollars) pour environ 4500 usines (dont 500 mobiles). Cependant, le marché fait face à certaines difficultés. D'une part la baisse des revenus autoroutiers, due à un nombre moyen de kilomètres parcourus en décroissance. D'autre part, une diminution de la production de bitumes due à la réorganisation stratégique de certaines raffineries pour produire davantage de carburants.

Pour s'attaquer à cet important marché et à ces défis, l'université de l'Iowa a mis en place plusieurs projets.

Dans les études de l'université d'Iowa, différents liants bitumineux utilisés dans les asphaltes ont été évalués, certains avec ajout de polymères. Chaque liant a été substitué à chaud à différents pourcentages, soit 3, 6 et 9 % en masse, par plusieurs types de bio-huile. Les propriétés rhéologiques ainsi que le comportement à la température ont ensuite été mesurés.

Peralta *et al.*[102] ont montré que les bio-asphaltes avaient une sensibilité à la température similaire aux asphaltes dérivés du pétrole. Le bio-asphalte ainsi généré se comporte comme un matériau viscoélastique de la même façon que l'asphalte traditionnel. Noter qu'en pratique il n'existe pas de seuil minimal pour qu'un asphalte soit qualifié de bio-asphalte, mais la majorité des études indiquent un intervalle de 10 % à 30 %.

Les recherches actuelles ciblent principalement l'augmentation des taux de substitution et sur la réalisation d'essais pilotes pour valider les résultats de laboratoire.

À la suite des travaux effectués dans l'Iowa, Zabelkin *et al* [105] ont également substitué du liant bitumineux classique par de la lignine pyrolytique pour la fabrication d'asphalte. Du bois de bouleau a été utilisé avec une technologie de

pyrolyse ablative. L'huile formée contient beaucoup d'eau (17 % en masse) et est peu visqueuse (2,32 cSt mm²/s). Après séparation par lavage, bain à ultrasons et centrifugation, la partie insoluble, appelée lignine pyrolytique, est extraite. De l'eau reste malgré tout présente dans cette fraction (conséquence du processus d'extraction), à savoir 38 % au début ramené à 12 % *via* un séchage à 80 °C pendant 30 minutes. La présence d'eau et la viscosité n'empêchent pas la substitution du liant bitumineux traditionnel par la lignine pyrolytique dans des proportions allant de 0 à 100 % en masse. Pour l'élaboration d'asphaltes, les essais sont encourageants puisque jusqu'à environ 50 % de substitution sont observés, les meilleurs résultats se situant autour de 15-20 %.

L'étude ci-dessus n'est qu'une première approche. Une analyse complémentaire à plus grande échelle reste nécessaire, incluant la mesure de plusieurs propriétés des asphaltes ou bio-bitumes obtenus. Les résultats montrent néanmoins qu'il y a un grand potentiel d'utilisation des huiles pyrolytiques pour remplacer les bitumes dans les asphaltes routiers et les liants bitumineux de manière générale. L'huile pyrolytique ne semble pas être dégradée lors du mélange à chaud (90-120 °C), et les résultats sont prometteurs.

Notre huile pyrolytique produit plus visqueuse et contenant moins d'eau que celle utilisée par Zabelkin et *al.* [97], il sera intéressant d'étudier les capacités de notre huile pyrolytique à dépasser certaines limitations constatées par les chercheurs russes, en particulier en termes de taux de substitution.

Les travaux russes représentent une première étape prouvant la faisabilité de remplacer des produits pétroliers par des produits biosourcés (ici issus de la pyrolyse) dans les asphaltes. La substitution de produits fossiles par des produits renouvelables représente un marché de tout premier ordre en termes de volume et de chiffres d'affaires. Il ne faut cependant pas négliger les autres applications.

2.3.8.2. *Biotumen*

Biotumen [104] est un produit commercial lancé par l'entreprise BTG, basé sur un autre produit, le Derbigum. Dans les deux cas, il s'agit d'une membrane d'étanchéité à base d'huiles végétales, composée de résines de pin et de lignine pyrolytique. Une surface de 900 m² a été recouverte dans le cadre d'un essai pilote aux Pays-Bas. Jusqu'à présent, peu de détails ont filtré sur le projet mais des taux de substitution allant jusqu'à 100 % de lignine pyrolytique ont été annoncés.

Une usine de pyrolyse de 5 t/h était annoncée pour 2014 afin d'approvisionner de telles applications, mais le statut du projet est aujourd'hui incertain. Les travaux se focalisent actuellement sur l'optimisation du procédé de pyrolyse et en particulier sur les aspects économiques.

Aucune application commerciale n'est encore disponible et peu de projets communiquent publiquement leur état d'avancement. Il y a cependant un potentiel avéré de développement en ce qui concerne l'intégration de bio-huiles dans les bitumes industriels, mais aussi énormément de défis, en particulier concernant les coûts et l'approvisionnement.

2.3.9. Opportunités de développement et marchés

Les bitumes ayant les asphaltes routiers pour application occupent un volume majeur. Avec l'arrivée à l'échelle pilote des premiers projets de substitution d'une part et les défis rencontrés par l'industrie de l'asphalte d'autre part, il est probable de voir surgir une demande pour substituer une partie non négligeable du volume du marché par des huiles pyrolytiques. Les demandes devront être traitées par une production locale en lien avec d'autres projets capables d'utiliser les différents produits de la pyrolyse pour en assurer la rentabilité économique.

En ce qui concerne les applications des bitumes industriels, le processus de recherche et développement est moins avancé, et la grande diversité des applications rend plus difficile l'obtention d'une vision globale. Ainsi, des approches de recherche au cas par cas semblent plus appropriées. Les rares

projets émergents montrent le réel potentiel de remplacement des bitumes par des bioproduits.

Néanmoins, des barrières technologiques et économiques doivent être levées avant l'apparition d'utilisations commerciales à grande échelle. Les projets les plus avancés sont actuellement à l'étape pilote, et la transition vers une phase industrielle est à surveiller. Cependant, celle-ci risque de dépendre du contexte économique, en particulier du prix du baril de pétrole, et des subventions gouvernementales pour une transition économique plus verte.

2.4. Bitumes de notre partenaire

Pour des raisons évidentes de confidentialité, le cahier des charges précis du partenaire ne peut pas être détaillé ici. Cependant, les orientations et besoins majeurs peuvent être décrits.

Premièrement, le produit principal visé pour la substitution est la membrane d'étanchéité. De plus, en fonction des propriétés des huiles obtenues d'autres applications peuvent être envisagées.

Pour les membranes d'étanchéité, les objectifs en matière de propriétés des bio-huiles sont :

- Teneur en eau inférieure à 1 % en masse pour éviter des dégagements de vapeurs incontrôlables lors de l'ajout à chaud dans les malaxeurs ;
- Dégradation thermique limitée en dessous de 180 °C ;
- Viscosité élevée en particulier à température ambiante, sans toutefois être en mesure de fournir de valeur cible précise.

Ces contraintes fixent donc les cibles à atteindre pour les bio-huiles issues de la biomasse résiduelle du haut Saint-Maurice.

2.5. Conclusion de la revue bibliographique

Les spécificités de la bio-huile ont été abordées et l'accent a été mis sur l'évolution des possibilités apportées par la méthode de fractionnement. La question cruciale du vieillissement a également été analysée. Si le vieillissement de bio-huiles

« entières » est connu, celui de bio-huiles fractionnées a besoin d'être étudié en détail, afin d'avoir toutes les données en main pour développer un produit stable en vue d'éventuelles applications industrielles. De plus, le potentiel de l'estérification comme traitement pour stabiliser les huiles a été proposé. L'objectif est d'être capable de proposer un éventail de bio-huiles présentant différentes plages de viscosité, ce qui permettrait de remplacer une vaste gamme de produits actuellement pétrosourcés.

La diversité et l'adaptabilité des bio-huiles pyrolytiques en font des candidates de choix pour toute une série d'applications qui va de la densification énergétique et la combustion directe à la substitution de produits pétrosourcés. En particulier, l'industrie des bitumes semble particulièrement réceptive grâce à la grande variété d'applications et la taille du marché. Différentes recherches ont déjà été effectuées en ce sens et des projets plus ou moins avancés sont déjà à l'étape pilote. Si la faisabilité technique semble de plus en plus avérée, il reste néanmoins des barrières à lever pour être capable de proposer des bio-huiles pouvant substituer complètement et économiquement la pétrochimie traditionnelle. Il sera particulièrement intéressant de suivre l'entrée en phase commerciale des projets les plus avancés afin de voir la viabilité économique et la réaction du marché. Dans tous les cas, les facteurs économiques et géopolitiques tels que le prix du baril de pétrole et les politiques incitatives risquent de grandement influencer le délai d'introduction avec lequel le nouvel entrant va aborder le marché des bitumes.

Il est crucial de lever les dernières barrières technologiques décrites plus haut, puis d'identifier les facteurs économiques afin d'assurer le développement industriel de ces biotechnologies au sein d'une bio-économie régionale.

Le chapitre suivant précise les objectifs et explore la démarche expérimentale proposée dans le cadre de nos travaux.

Chapitre 3 Objectifs et projet de recherche



Rappelons ici l'objectif principal et moteur de notre travail : **proposer une méthode capable de fournir de l'huile pyrolytique de qualité suffisante, stable dans le temps et réalisable à l'échelle industrielle pour les produits bitumineux de notre partenaire**. Comme décrit dans la revue de littérature, l'obtention d'huiles stables et susceptibles de convenir pour des applications dans les bitumes de notre partenaire industriel nécessite des transformations importantes. En effet, les bio-huiles classiques majoritairement décrites dans la littérature contiennent entre 20 et 40 % d'eau et sont de ce fait très liquides à température ambiante. De plus, elles sont particulièrement instables dans le temps. Or, l'une des principales contraintes de notre partenaire implique de fournir des huiles avec un faible pourcentage d'eau, idéalement inférieur à 1 % en masse, visqueuses et stables dans le temps.

Pour répondre à nos objectifs et ceux de notre partenaire, deux approches principales ont été identifiées. La première consiste à modifier le procédé pour améliorer la qualité des huiles produites. Cette approche repose principalement sur la condensation fractionnée. Elle a été mise en place sous la forme du pyrolyseur mobile pilote et son optimisation. Notre contribution à la conception du MFR a principalement consisté à aider à la gestion de projet, et à participer à la résolution des problèmes liés à la mise à l'échelle de l'unité le tout avant sa livraison à La Tuque en mars 2016. Notre travail s'est ensuite concentré sur la maîtrise de l'opération de l'appareil. Ces aspects ne seront pas développés plus avant dans ce document, le pyrolyseur ayant déjà été présenté et détaillé dans la partie précédente (2.1.3.1.1.1).

La seconde approche consiste à traiter des huiles existantes afin de les stabiliser et ainsi améliorer leurs propriétés physico-chimiques. La revue de littérature nous

a amené à retenir un procédé chimique : l'estérification, cette méthode apparaissant comme la plus prometteuse compte tenu de nos contraintes et de nos objectifs.

Ces deux approches constituent les deux premiers axes et articles scientifiques de notre thèse doctorale. Le dernier axe et le 3^e article sont quant à eux centrés sur la détermination d'une méthode de vieillissement accéléré la plus fiable possible, afin de prédire de manière optimale le comportement à long terme des huiles pyrolytiques, modifiées ou non.

Les trois axes sont développés dans les sections suivantes.

3.1. Production d'huiles fractionnées sur le pyrolyseur pilote

Le premier axe traite de l'augmentation de la qualité des huiles par des améliorations apportées au procédé. Il consiste à valider la technologie développée par l'ICFAR et optimisée à l'UQTR à l'échelle pilote.

3.1.1. Choix de la biomasse

La nature de la biomasse utilisée, soit parties de l'arbre, essence de bois, granulométrie, teneur en eau, etc., a un impact majeur sur le rendement et la qualité des huiles pyrolytiques. En effet, plus la biomasse est réduite en particules de petite taille et/ou plus elle est sèche, meilleur est le rendement en bio-huile.

Les contraintes techniques de l'opération d'une unité à large échelle nous ont amenés dans un premier temps à utiliser de la biomasse facilement disponible en grande quantité. Le choix s'est porté sur l'utilisation de granulés de bois et de granulés de bois torréfiés pour des raisons de disponibilité, de teneurs en eau très faibles (<4 %) et une composition proche de la biomasse forestière mixte présente à La Tuque. Leur principal inconvénient réside dans une taille très largement supérieure à l'optimum souhaité pour la pyrolyse, avec des particules pouvant aller jusqu'à 40 mm de long et 7 mm de diamètre contre 5 mm souhaités. Il est donc logique de s'attendre à un rendement réduit en liquides pyrolytiques, et accru en

charbon. Lors d'essais ultérieurs, hors du cadre de notre thèse, il serait intéressant de faire varier la qualité de la biomasse : nature des essences, taux d'humidité, granulométrie, etc.

3.1.2. Choix des conditions opératoires

Les conditions opératoires, en particulier la température du réacteur, le temps de séjour des particules, l'efficacité des précipitateurs électrostatiques et les températures de condensation conditionnent la qualité des huiles produites. La température du réacteur ainsi que le temps de séjour déterminent le transfert thermique apporté aux particules et par conséquent le type de pyrolyse : lente, rapide ou flash. L'efficacité des précipitateurs électrostatiques contribue à diminuer la contamination par les particules de char et au rendement en huile en facilitant la condensation des vapeurs par les aérosols. Enfin, la température de condensation détermine la composition chimique de l'huile.

L'unité pilote présente des contrôles limités qui ne permettent pas de régler aussi précisément que nécessaire chacun des paramètres. Cependant, notre expérience nous a permis d'atteindre les objectifs suivants :

- Température du réacteur supérieure à 500 °C, proche de l'optimum de 550 °C souvent décrit dans la littérature ;
- Débit de biomasse modéré et agitation constante du réacteur pour maintenir un temps de séjour raisonnable. Aucun moyen à notre disposition n'a permis de chiffrer précisément ce paramètre ; il s'agit donc essentiellement d'opérer l'unité à son optimum. Les effets d'un mauvais transfert thermique ont un impact direct sur le rendement en bio-huiles ;
- Voltage le plus élevé possible dans les précipitateurs électrostatiques. Ce point est, avec l'alimentation, un des plus critiques. Maintenir un voltage élevé, supérieur à 10 kV, permet de limiter la quantité de charbon présent dans les huiles. Un tel voltage n'a pas pu être atteint régulièrement, mais là encore il s'agit d'opérer l'unité à son maximum. Dans ce contexte, une

contamination de l'huile par de fines particules de char n'ayant pas pu être retirée par les ESP est possible ;

- Température de condensation supérieure à 120 °C afin de minimiser la condensation de l'eau ($T_{eb} = 100\text{ °C}$) et de l'acide acétique ($T_{eb} = 118\text{ °C}$) dans le premier condenseur. Malgré l'absence de contrôle précis, la température du premier condenseur a été maintenue au-dessus des 120 °C durant les phases de production. Bien que les essais de condensations fractionnées décrits dans la littérature montrent que de l'eau est malgré tout toujours présente, la teneur en eau des huiles obtenues est moindre : 10 % versus 20-40 % en masse dans la littérature) [41].

3.1.3.Caractérisation des huiles.

La caractérisation des huiles est essentielle pour envisager leur intégration dans des bitumes. En effet, certaines propriétés sont critiques pour notre partenaire, en particulier la teneur en eau et l'évolution de la viscosité en fonction de la température.

Les différentes fractions d'huiles ont été caractérisées selon les propriétés classiques décrites dans la littérature, à savoir : teneur en eau (KF pour Karl Fischer), capacité calorifique, composition chimique, viscosité à 40 °C, taux de cendres, indice d'acidité (TAN, pour Total Acid Number), taux de matières solides, taux de matières insolubles. Ces différentes analyses permettent d'estimer la qualité des huiles, et ainsi comprendre l'influence des paramètres opératoires.

Notre hypothèse de travail est que la fraction lourde contiendra majoritairement de la lignine pyrolytique et des composés de haut poids moléculaires, ainsi que la majorité des solides (cendres et particules de charbons entraînés). Il est également attendu que cette fraction contienne une quantité d'eau limitée. La viscosité attendue de cette fraction est élevée, quasi solide à température ambiante. Concernant la partie légère, notre hypothèse est que celle-ci contient la fraction organique intermédiaire ainsi que d'avantage d'eau, avec une viscosité

beaucoup plus modérée, de l'ordre de quelques dizaines à une centaine de centistokes à température ambiante, et ce, avec peu de résidus solides.

Nous prévoyons que les teneurs en eau et l'acidité soient plus faibles que les valeurs généralement décrites dans la littérature, une bonne partie de l'eau et des acides organiques majoritaires (acétique et formique) étant directement éliminés sous forme de vapeur par le procédé de condensation fractionnée.

3.2. Modification des huiles pyrolytiques par estérification

La réaction d'estérification est une solution classique pour stabiliser les huiles pyrolytiques et neutraliser les acides carboxyliques particulièrement réactifs car il s'agit d'une réaction entre un alcool et un acide carboxylique qui produit un ester et de l'eau (voir Figure 13). De plus, elle se produit naturellement durant le vieillissement de la bio-huile. L'ajout d'un ou plusieurs alcools tels que le méthanol ou l'éthanol est une des techniques classiques de stabilisation des huiles abondamment décrite dans la littérature [64,106]. Cependant, dans notre cas l'objectif n'est pas que de stabiliser les huiles mais aussi d'éliminer l'eau et d'augmenter de manière contrôlée la viscosité. À ce titre, le choix de l'estérification peut dès lors sembler contre-intuitif. Cependant, les réactifs utilisés, les alcools, vont agir à la fois sur les acides carboxyliques dans la réaction d'estérification et sur les aldéhydes/cétones pour former des acétals, en l'occurrence les espèces les plus réactives des bio-huiles (Figure 8).

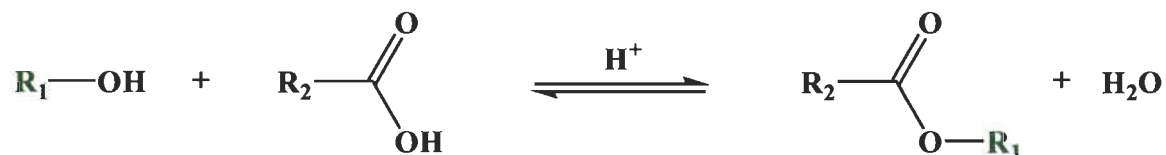
La démonstration de la réussite de la réaction ainsi que la détermination des paramètres optimaux font l'objet du deuxième article de notre étude et est traitée au chapitre 6. À ce titre, les paramètres choisis pour être optimisés sont discutés dans les sections suivantes.

3.2.1. Choix du solvant

Le choix de l'alcool s'est porté sur deux molécules, l'éthanol et le butanol (Figure 13). Tout d'abord, ils ont l'avantage de présenter des chaînes carbonées courtes, permettant d'atteindre des degrés de viscosités contrôlés. Un autre

avantage qui a guidé notre choix est qu'ils forment un azéotrope avec l'eau, abaissant la température d'ébullition des deux composés. Ainsi l'azéotrope éthanol/eau bout à 78,1 °C et l'azéotrope butanol/eau à 93 °C, par rapport à 78 °C, 118 °C et 100 °C pour l'éthanol, le butanol et l'eau pris séparément) [107]. L'azéotrope permet d'évaporer l'eau et l'alcool à plus basse température, ce qui limite la dégradation des autres composés de la bio-huile. La présence d'alcool en excès tend à favoriser la réaction d'estérification au détriment d'autres réactions compétitives moins souhaitées, comme des polymérisations. Il s'agit en quelque sorte de forcer le vieillissement de l'huile de façon contrôlée. La présence de l'alcool comme solvant évite également le phénomène de formation de solide bien connu lors de la distillation classique des liquides pyrolytiques.

Enfin, deux raisons à la fois économiques et environnementales ont influencé notre choix. En effet, l'éthanol et le butanol sont des alcools potentiellement biosourcés, commercialement disponibles en quantité industrielle et à des coûts raisonnables.



$R_1 = CH_3CH_2$ (Ethanol)

$R_1 = CH_3CH_2CH_2CH_2$ (Butanol)

Figure 13 Schéma réactionnel de l'estérification

3.2.2. Influence de la température

La température est un paramètre de réaction important. En effet, dans le cas de l'estérification, plus de l'énergie est fournie au système, plus la réaction se produit rapidement et plus le rendement est élevé. En contrepartie, l'énergie a un coût qui se répercute sur le prix final du produit. Il s'agit donc de trouver un optimum susceptible de fournir une réaction satisfaisante au coût le plus faible. Ainsi, différentes valeurs de températures ont été testées, allant de 40 à 100 °C pour l'éthanol et jusqu'à 115 °C pour le butanol. Le choix des températures maximales, 100 et 115 °C, a été déterminé par deux facteurs : la capacité de chauffage du

matériel à disposition, et pouvoir travailler à reflux sans entrainer un emballement de la réaction.

3.2.3. Influence du catalyseur

Pour augmenter l'efficacité d'une réaction, deux solutions sont possibles : apporter de l'énergie au système sous forme de chaleur ou diminuer la barrière énergétique de réaction par l'utilisation d'un catalyseur. La réaction d'estérification est catalysée en milieu acide. Bien que la bio-huile présente une forte acidité naturelle, de nombreuses études faisant appel à des catalyseurs externes ont été publiées [86,107-109].

Deux grands types de catalyseurs ont été utilisés : les catalyseurs homogènes et les catalyseurs hétérogènes. Les premiers sont des acides organiques, e.g. acide sulfurique, ou acide *p*-toluène sulfonique, et ont l'avantage de fournir une excellente conversion car ils sont distribués de façon homogène dans le milieu. Néanmoins, leur utilisation nécessite une étape de neutralisation supplémentaire à l'aide d'une base (KOH, NaOH) avec formation d'eau supplémentaire [110]. À contrario, un catalyseur hétérogène comme l'Amberlyst 15 qui est une résine d'échange cationique, permet d'effectuer la réaction avec de bons rendements, et ce, sans étape de neutralisation supplémentaire [84,110]. Ainsi, une simple filtration permet de récupérer le catalyseur qui peut être régénéré et réutilisé par la suite. Bien que le rendement attendu reste inférieur à un catalyseur organique en raison de l'encombrement stérique limitant le nombre de sites réactifs accessibles, un catalyseur hétérogène représente une solution économiquement viable à des échelles pilote et industrielle.

3.2.4. Influence du ratio alcool/bio-huile

Le ratio alcool/bio-huile a été extensivement étudié dans la littérature, et a une réelle importance quant à l'efficacité de la réaction [86,106-109,111,112]. Comme pour la température, il s'agit de trouver la quantité minimale d'alcool à introduire dans le milieu pour que la réaction se déroule de façon satisfaisante. À ce titre, différents ratios ont été testés afin de valider la réussite de la réaction dans un premier temps puis de déterminer un optimum dans un second temps.

3.2.5. Durée de la réaction

De la même façon que pour le ratio alcool/bio-huile, la durée de la réaction est un paramètre d'optimisation de la réaction. À ce titre, différentes durées ont été étudiées afin de déterminer le meilleur ratio durée/rendement.

3.3. Vieillessement des huiles

Le vieillissement des huiles est un facteur clef pour une utilisation à l'échelle industrielle. Il n'a jamais été étudié pour la bio-huile fractionnée. Le troisième article de notre thèse y est consacré. En particulier, il est nécessaire de pouvoir prédire le comportement des huiles pyrolytiques sur différentes périodes de stockage allant de un à neuf mois. Un vieillissement naturel étant trop long et fastidieux à mettre en place, de nombreuses méthodes ont été développées afin de simuler le phénomène dans des délais plus courts.

La méthode la plus couramment employée pour les bio-huiles a été développée par l'International Energy Agency (IEA) et consiste à placer des échantillons d'huiles en tubes scellés à 80 °C pendant 24 h. Le temps correspond environ à un mois de vieillissement naturel [65]. La principale difficulté de la méthode réside dans l'observation de périodes de temps plus longues. Notre hypothèse est que sur de longues périodes, par exemple six mois, soit six jours en continu à 80 °C, l'énergie apportée par le chauffage est susceptible de déclencher des réactions artificielles qui ne se seraient jamais produites lors d'un vieillissement naturel.

Une solution intermédiaire utilisée dans différentes industries, y compris par notre partenaire, consiste à placer les échantillons à 40 °C et 75 % d'humidité. Une semaine dans de telles conditions correspond à environ un mois réel [69,70,78,79]. Ces conditions moins sévères devraient en principe limiter l'apparition de réactions artificielles et ainsi se rapprocher plus de la réalité, en particulier pour les longues durées supérieures à trois mois.

Pour vérifier les points précédents, une étude comparative est menée entre 1) le vieillissement naturel, 2) le vieillissement forcé à 80 °C et 3) le vieillissement forcé

à 40 °C et 75 % d'humidité. Pour chaque méthode, une courbe cinétique est obtenue en relevant l'indice de vieillissement représenté par la variation de la viscosité par rapport à la viscosité initiale. De plus, la teneur en eau (KF) et l'indice d'acide (TAN⁷) sont également mesurés pour mieux comprendre les mécanismes impliqués. Les courbes cinétiques sont appliquées à deux types d'huiles : une huile fraîche, soit venant d'être produite et n'ayant pas vieilli naturellement, représentative d'huiles disponibles commercialement, et la même huile estérifiée afin de valider le potentiel de stabilisation de la réaction d'estérification décrite plus haut.

3.4. Passage à l'échelle pilote

La démonstration de la faisabilité technique et économique du projet à l'échelle pilote est une étape déterminante pour une future commercialisation. Bien qu'elle ne soit pas dans notre objectif de doctorat, l'étape est planifiée comme une suite au travail de thèse et sera probablement réalisée dans le cadre d'un post-doctorat qui inclura une analyse économique complète.

⁷ Le Total Acid Number ou TAN ou indice d'acide d'un corps gras (ex : huile hydraulique) est la quantité de potasse KOH en mg nécessaire pour neutraliser l'acidité libre contenu dans 1g de ce corps gras (exprimé en mg KOH/g).

Chapitre 4 Matériels et méthodes



Le chapitre 4 traite de la méthodologie et des principaux équipements utilisés.

4.1. Production des bio-huiles

4.1.1. Pyrolyseur pilote MFR à La Tuque

Dans la première partie des travaux (chapitre 5) le pyrolyseur mobile JUMBO MFR a été utilisé (Figure 14). Il a été précédemment décrit en détails (2.1.3.1). L'agitation mécanique ainsi que la température de pyrolyse peuvent être modifiées afin d'adapter les conditions d'opérations en fonction de la biomasse. La température est contrôlée en permanence en différents points du réacteur afin de s'assurer des conditions de pyrolyse. La température du réacteur fournie par les systèmes d'induction ainsi que la vitesse d'agitation du réacteur sont des paramètres disponibles pour optimiser la pyrolyse. Ces paramètres ont été ajustés pour parvenir à opérer l'unité au mieux de ses capacités. La température du réacteur varie entre 500 et 550 °C, avec une agitation du réacteur constante. L'alimentation du réacteur nous a posé quelques difficultés, en particulier à cause de la taille significative des granulés de bois et de la conception horizontale de la vis. Une vis d'alimentation orientée vers le haut permettrait de limiter le reflux de vapeur du réacteur vers le feeder et d'éviter ainsi de la condensation d'huile au niveau de la vis; ce qui gêne son opération. De ce fait, afin de limiter la contrainte mécanique sur la vis et le moteur et assurer une alimentation constante, un débit d'environ 20 kg/h a été utilisée lors des essais finaux utilisés dans nos travaux.

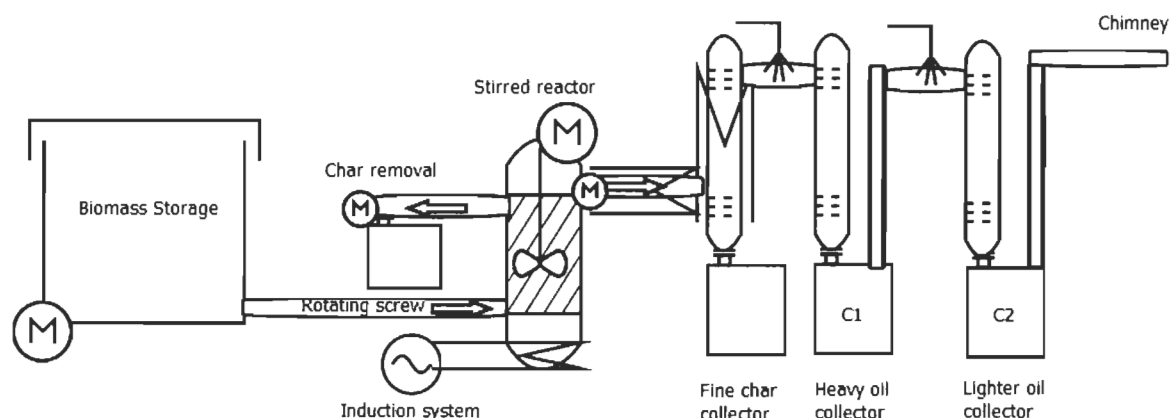


Figure 14 Schéma du JUMBO MFR

4.1.1.1. Condensation fractionnée des bio-huiles

Les vapeurs en sortie du réacteur sont envoyées vers le train de précipitateurs électrostatiques (voir 2.1.5.2). La température des condenseurs a une influence sur la qualité de l'huile, et en particulier sur la quantité d'eau et l'acidité totale. Lors des essais finaux, la température de condensation du premier condenseur (C1) est restée supérieure à 120 °C tandis que la température du second condenseur (C2) n'a pas pu être mesurée convenablement.

4.1.1.2. Biomasse utilisée

Pour le pyrolyseur mobile, la biomasse utilisée pour les essais finaux est constituée de granulés torréfiés d'Airex Énergie⁸. Comme discuté au chapitre 3, le choix a essentiellement été dicté par les contraintes de disponibilités et de manipulation. Les essences utilisées pour faire les granulés sont un mélange de résineux et de feuillus. Les propriétés des granulés sont décrites au Tableau 5.

⁸ <https://www.airex-energy.com/fr/accueil>

Tableau 5 - Propriétés des granulés torréfiés

| | |
|--|---------------------|
| Densité énergétique (GJ/m ³) | 14 – 16,5 |
| Diamètre (D) (mm) | $5 \leq D \leq 7,3$ |
| Longueur (L) (mm) | $15 \leq L \leq 40$ |
| Teneur en eau (%) | <4 |
| Taux de cendres (%) | <1,5 (sec) |
| Particules fines (%) | <2 |

4.1.2. Pyrolyseur à lit fluidisé de CanmetÉNERGIE Ottawa

Dans la seconde partie de la thèse, aux chapitres 6 et 7, une technologie de pyrolyse « standard » soit le pyrolyseur à lit fluidisé de CanmetÉNERGIE (Ottawa)⁹ a été utilisée [113]. L'utilisation d'une technologie standard de pyrolyse nous permet de valider les méthodes de traitement des bio-huiles, en particulier sur des huiles de compositions proches d'huiles disponibles commercialement (e.g. huiles de l'entreprise AE Côte Nord, Port-Cartier, Québec).

Le réacteur à lit fluidisé de CanmetÉNERGIE (Figure 15) possède une capacité de 5-7 kg/h et utilise un lit constitué de 3,75 kg d'Olivine 32B4. Un essai utilise environ 25 kg de biomasse et la pyrolyse est opérée à une température de 480 °C. De l'azote est utilisé pour purger l'appareil [113]. La récupération des liquides pyrolytiques est assurée par deux condenseurs. Des systèmes de cyclones permettent de traiter le charbon et les particules du lit fluidisé entraînés avec les vapeurs, et un laveur humide permet de collecter les aérosols.

⁹ CanmetÉNERGIE-Ottawa complex 1 Haanel Dr, Nepean, ON K1A 1M1

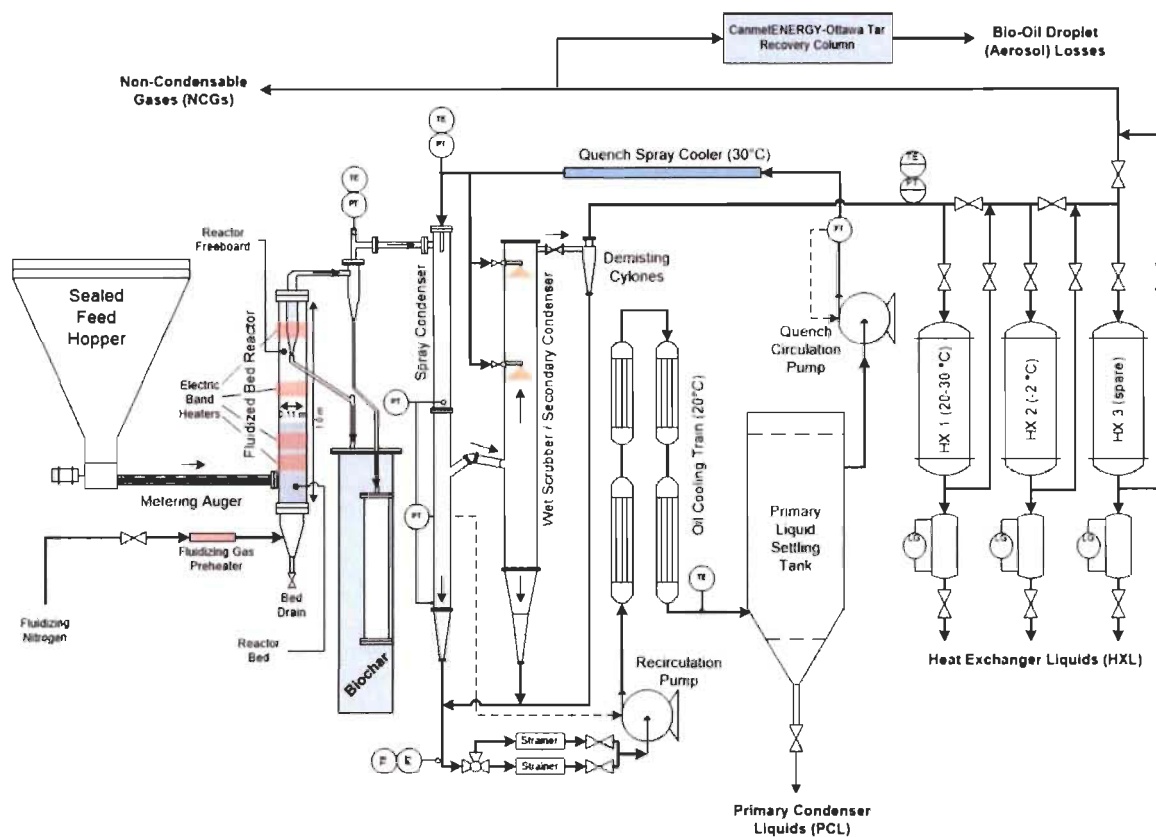


Figure 15 Schéma du pyrolyseur de CanmetÉNERGIE-Ottawa, gracieuseté de CanmetÉNERGIE-Ottawa[113]

Le rendement en huile est d'environ 60 % en masse par rapport à la biomasse entrante. Une seule qualité d'huile est récupérée. Les propriétés de l'huile sont indiquées au Tableau 20.

4.1.2.1. Biomasse utilisée

La biomasse utilisée est de la biomasse forestière résiduelle en provenance de l'école forestière de La Tuque. Un mélange de 60 % de résineux et 40 % de feuillus a été utilisé car il est représentatif de la biomasse résiduelle disponible sur le territoire. Les résidus sont issus d'une coupe de l'année précédente, soit 2017. Ils sont restés un an sur le parterre de coupe. Les résidus n'ont pas été placés en andains ou déplacés au cours des opérations de coupe. La biomasse récoltée a été réduite en copeaux et mise dans des sacs de transports directement sur place. Le mélange de feuillus est majoritairement constitué de bouleau jaune, mais également d'érable et de bouleau blanc en faibles proportions. Le mélange de

résineux est quant à lui essentiellement composé d'épinette noire, mais également d'une fraction de pin gris et de sapin.

Les mélanges de feuillus et de résineux ont été livrés à CanmetÉNERGIE dans deux sacs distincts. Avant les essais, la biomasse a été séchée à l'air pendant 10 jours avant d'être broyée par un broyeur à marteaux puis séchée pendant 12 h à 105 °C. Il en résulte une biomasse possédant un taux d'humidité de 2,7 %. De plus, 95% en masse des particules obtenues ont un diamètre inférieur à 1,25 mm, dont 50% avec un diamètre inférieur à 0,5 mm.

La biomasse possède un taux de cendres de 2,35 % et une densité énergétique de 20,41 MJ/kg (sec/sec).

L'analyse des huiles produites par les deux technologies (MFR et lit fluidisé de CanmetÉNERGIE Ottawa) est décrite dans la partie suivante.

4.2. Caractérisation de la bio-huile

Malgré la grande variabilité des huiles pyrolytiques, les travaux de l'IEA et du National Renewable Energy Laboratory (NREL), entre autres, ont permis de mettre en place des normes et protocoles pour leur analyse. Ces méthodes sont désormais établies et fonctionnent relativement bien pour les huiles classiques, c'est-à-dire à forte teneur en eau [65]. En revanche, les huiles déshydratées, que ce soit par fractionnement ou par estérification, sont plus complexes à manipuler et de nombreux essais-erreurs ont été nécessaires pour permettre d'adapter les normes en vigueur à leurs caractéristiques. En particulier, la température de travail a dû être augmentée au minimum à 40 °C pour la manipulation des huiles et l'échantillonnage. De plus, les quantités de solvant nécessaire pour certaines analyses, et en particulier le TAN ont parfois été modifiés. Les ajustements nécessaires qui ont fait l'objet de travaux préliminaires ne sont pas détaillés dans ce manuscrit. Les protocoles utilisés sont de légères variantes des normes décrites ci-après, soit l'utilisation d'une plus grande quantité de solvant lors de la préparation des échantillons pour permettre la dilution de l'huile traitée.

4.2.1. Analyses chimiques

Les normes utilisées pour les analyses chimiques sont récapitulées au Tableau 6 ci-dessous.

Tableau 6 - Analyses chimiques

| Propriétés | Normes utilisées |
|--|--|
| Taux de cendres | ASTM D482 |
| Teneur en eau[114] | ASTM E203 |
| Indice d'acidité | ASTM D664 |
| Taux de matières insolubles dans l'eau | Protocole de Pollard et al. [41] ¹⁰ |
| Taux de solides | Protocole de Pollard et al. [41] |
| Analyse élémentaire | ASTM D5291 |
| Constituants chimiques | Protocole Biller et al. [116] |

4.2.2. Analyses physiques

Les normes utilisées pour les analyses physiques sont récapitulées au Tableau 7 ci-dessous.

Tableau 7 - Analyses physiques

| Propriétés | Normes utilisées |
|-------------------------------|------------------|
| Viscosité dynamique | ASTM D7042 |
| Viscosité cinématique | ASTM D445 |
| Densité | ASTM D4052 |
| Inflammabilité (point éclair) | ASTM D93 |
| Pouvoir calorifique | DIN 51900 |

¹⁰ Il existe aussi le protocole de Scholze et Meier [115] B. Scholze and D. Meier, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 60, (2001) 41. Il a été testé, mais s'est avéré moins fiable que celui de Pollard et al. dans notre cas.

Concernant les ajustements, plus de détails relatifs aux analyses sont indiqués dans la partie matériels et méthodes de chaque article. En particulier, les viscosités ont dû être mesurées à 75 °C plutôt que 40 °C du fait des valeurs de viscosité élevées une fois les huiles estérifiées; la viscosité décroissant avec la température. La majorité des analyses ont été effectuées à l'UQTR ou dans les laboratoires du Centre d'études des procédés chimiques du Québec du Collège de Maisonneuve (CEPROQ, Montréal). À noter que les équipes de CanmetÉNERGIE ont réalisé leurs propres analyses en doublon sur les huiles produites à l'aide de leurs équipements, permettant une comparaison des résultats.

4.3. Estérification des huiles

Afin d'assurer un haut rendement d'estérification, un montage muni d'un Dean-Stark¹¹ (Figure 16) a été privilégié. Un tel dispositif permet d'éliminer l'eau formée au cours de la réaction et ainsi de déplacer l'équilibre lors de l'estérification avec pour conséquence de favoriser la conversion des acides carboxyliques en esters. Lors de l'ébullition, l'eau est emportée dans les vapeurs et se condense dans le réfrigérant puis par gravité dans le Dean Stark où elle est piégée, et donc retirée du milieu réactionnel, déplaçant l'équilibre. Le phénomène est renforcé par la présence d'un azéotrope eau/alcool (butanol ou éthanol). Afin de déplacer l'équilibre vers la formation des produits, un fort excès d'alcool par rapport à la quantité d'acides a également été utilisé. L'homogénéité du milieu est assurée par un agitateur mécanique et non magnétique, en raison de la forte viscosité du milieu réactionnel, et ce, même à haute température.

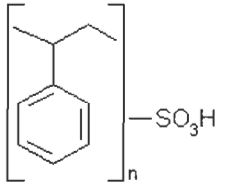
¹¹ Un Dean-Stark est un appareil de verrerie de laboratoire utilisé en chimie de synthèse pour extraire l'eau d'un milieu réactionnel et en particulier lors des mélanges azéotropiques. Il est utilisé en association avec un réfrigérant à eau et un chauffe-ballon afin d'éliminer l'eau produite par une réaction chimique s'effectuant en chauffage à reflux.



Figure 16 a) Photo du montage utilisé pour l'estérification des huiles en laboratoire b) photo d'un Dean-Stark

Comme discuté au chapitre 3, les réactifs utilisés sont détaillés au Tableau 8 ci-dessous.

Tableau 8 Réactifs utilisés pour l'estérification des bio-huiles

| Réactif | Structure chimique | N° CAS | Fournisseur | Utilisation |
|--------------|---|------------|-------------------|-------------|
| Butanol | <chem>CCCCO</chem> | 71-36-3 | Fisher Scientific | Solvant |
| Ethanol | <chem>CCO</chem> | 64-17-5 | Fisher Scientific | Solvant |
| Amberlyst 15 |  | 39389-20-3 | Alfa aesar | Catalyseur |

Le montage et les réactifs décrits ici sont utilisés pour évaluer l'influence des divers paramètres décrits en 3.2. Les détails sur les conditions de réaction sont donnés dans la section matériel et méthode de l'article consacré, présenté au chapitre 6.

Les huiles sont ensuite soumises à un passage à l'évaporateur rotatif, afin d'éliminer l'eau résiduelle et l'excès d'alcool. Des essais d'évaporation sans ajout d'alcools et estérification au préalable ont également été effectués pour fins de comparaison.

Pour déterminer les conditions de réaction optimales, plusieurs paramètres ont été étudiés, soit: nature du ou des alcools, ratio bio-huile/alcool, temps de réaction, température de réaction et enfin la présence ou non d'un catalyseur.

Les conditions des expériences réalisées sont présentées aux Tableau 9, Tableau 10 et

Tableau 11, respectivement pour l'éthanol, le butanol et les mélanges éthanol-butanol. Les essais se sont étalés sur une large période d'environ six mois. En conséquence, les huiles utilisées pour les expériences décrites au

Tableau 11 sont différentes des huiles utilisées pour les Tableau 9 et Tableau 10. Elles proviennent certes du même type de biomasse et du même pyrolyseur, mais d'un essai différent et éloigné dans le temps : elles sont donc quelque peu différentes.

Tableau 9 : Résumé des conditions opératoires des réactions d'estérification utilisant l'éthanol comme alcool.

| Entrées | Ratio huile/alcool | T (°C) | Catalyseur (% wt) | Temps (min) |
|---------|-----------------------|--------|----------------------|-------------|
|---------|-----------------------|--------|----------------------|-------------|

| | | | | |
|----------------|-------|-----|----|----|
| Huile native | | | | |
| Huile évaporée | | | | |
| 1 | 1/1 | 100 | 10 | 90 |
| 2 | 1/1 | | - | |
| 3 | 1/0,5 | | 10 | |
| 4 | 1/0,5 | | 10 | |
| 5 | 1/0,5 | | - | |
| 6 | 1/1 | 90 | 10 | |
| 7 | 1/1 | | - | |
| 8 | 1/1 | 70 | 10 | |
| 9 | 1/1 | | - | |
| 10 | 1/0,5 | | 10 | |

Tableau 10 : Résumé des conditions opératoires des réactions d'estérification utilisant le butanol comme alcool.

| Entrées | Ratio huile/alcool | T (°C) | Catalyseur (% wt) | Temps (min) |
|----------------|-----------------------|--------|----------------------|-------------|
| Huile native | | | | |
| Huile évaporée | | | | |
| 1 | 1/1 | 115 | 10 | 150 |
| 2 | 1/1,5 | 115 | 10 | 150 |
| 3 | 1/0,5 | 115 | 10 | 150 |
| 4 | 1/0,3 | 115 | 10 | 150 |
| 5 | 1/1 | 115 | - | 150 |
| 6 | 1/1 | 115 | 10 | 100 |
| 7 | 1/1 | 95 | 10 | 150 |
| 8 | 1/1 | 95 | 10 | 150 |
| 9 | 1/0,5 | 95 | 10 | 150 |
| 10 | 1/1 | 95 | 10 | 100 |
| 11 | 1/1 | 95 | - | 100 |
| 12 | 1/1 | 95 | 10 | 50 |

| | | | | |
|----|-----|----|---|-----|
| 13 | 1/1 | 95 | - | 50 |
| 14 | 1/1 | 70 | - | 150 |
| 15 | 1/1 | 40 | - | 150 |

Tableau 11 : Résumé des conditions opératoires des réactions d'estérification utilisant un mélange butanol — éthanol.

| Entrées | Butanol | Ethanol | Ratio huile/alcool | Température | Catalyseur | Durée |
|----------------|---------|---------|-----------------------|-------------|------------|-------|
| Huile native | | | | | | |
| Huile évaporée | | | | | | |
| 1 | 1 | 0 | 0,3 | 95 | 10 | 150 |
| 2 | 1 | 0 | 0,3 | 95 | 5 | 90 |
| 3 | 0 | 1 | 1 | 95 | 10 | 90 |
| 4 | 0,5 | 0,5 | 0,65 | 95 | 7,5 | 120 |
| 5 | 0,5 | 0,5 | 0,65 | 95 | 7,5 | 120 |
| 6 | 1 | 0 | 1 | 80 | 10 | 150 |
| 7 | 0,5 | 0,5 | 0,65 | 95 | 7,5 | 120 |
| 8 | 0 | 1 | 0,3 | 80 | 5 | 150 |
| 9 | 0 | 1 | 1 | 95 | 5 | 150 |
| 10 | 0,5 | 0,5 | 0,65 | 95 | 7,5 | 120 |
| 11 | 1 | 0 | 1 | 80 | 5 | 90 |
| 12 | 0 | 1 | 0,3 | 80 | 10 | 90 |

4.3.1. Estérification à l'échelle pilote

L'estérification à l'échelle pilote a été réalisée en suivant les conditions du Tableau 10 entrée 3, mais en absence de catalyseur. Les conditions ont été déterminées en fonction des résultats obtenus à l'échelle laboratoire et en tenant compte des contraintes de mise à l'échelle.

Pour effectuer la réaction, 6 L d'huiles et 3 L de butanol ont été utilisés. La réaction a été réalisée à 115 °C avec un chauffe-ballon, dans un récipient bicol de 12 L, surmonté d'un réfrigérant et d'un extracteur de type Dean-Stark. Une agitation mécanique a été fournie durant toute la durée de la réaction soit 1h30.

Pour l'étape d'évaporation, un évaporateur rotatif relié à deux pompes à palettes a été utilisé afin d'éliminer l'excès de solvants (butanol), l'eau résiduelle ainsi que les composés organiques légers libérés par la réaction (e.g. acétone...).

L'huile utilisée provient de CanmetÉNERGIE Ottawa et d'une biomasse similaire, mais d'un essai réalisé juste avant la réaction d'estérification (48 heures avant) à l'échelle pilote pour les besoins de l'étude de vieillissement (voir partie suivante).

4.4. Étude du vieillissement

Comme discuté au chapitre 3, trois méthodes de vieillissement sont comparées. Pour ce faire, 6 L d'huile fraîche en provenance de CanmetÉNERGIE Ottawa sont estérifiées avec 3 L de butanol dans les installations du CÉPROQ (voir Figure 17) suivant les conditions optimales déterminées par l'étude de laboratoire (115 °C, 1h30, ratio butanol/huile 0,5/1). Le mélange est ensuite placé à l'évaporateur rotatif jusqu'à élimination de tout le butanol résiduel. L'huile estérifiée est alors placée dans des tubes scellés correspondant chacun à un point de mesure des méthodes détaillées ci-après (4.4.2, 4.4.3 et 4.4.4). Parallèlement, l'huile fraîche non-traitée a été placée dans les mêmes conditions pour comparer les vieillissements des huiles natives et modifiées. Le point zéro, soit avant tout vieillissement, des huiles fraîche et estérifiée a également été analysé.

La teneur en eau, l'indice d'acidité et la viscosité à 40 °C sont mesurés pour chaque échantillon. Chaque analyse est réalisée en triplicata.



Figure 17 Montage utilisé pour l'estérification des huiles, évaporateur rotatif et tubes scellés utilisés pour l'étude de vieillissement

4.4.1. Indice de vieillissement

L'indice de vieillissement est calculé suivant un protocole soumis aux différents membres de l'IEA lors d'une étude de corrélation inter-laboratoires (*Round Robin*) effectué sur le vieillissement des huiles pyrolytiques [65], soit la modification de la viscosité par rapport à la viscosité initiale. Il permet d'obtenir des courbes de cinétiques de vieillissement pour chaque méthode et de les comparer.

4.4.2. Méthode à 80 °C

Le protocole utilisé est celui de l'IEA [65]. L'échantillon en tube scellé de liquide pyrolytique est laissé à 80° C pendant la durée voulue. À la différence du protocole de l'IEA qui se limite à 24 h, notre étude porte sur des durées d'un, deux, trois, quatre, sept et dix jours afin de simuler un vieillissement de respectivement un, deux, trois, quatre, sept et dix mois.

4.4.3. Méthode à 40 °C et 75 % d'humidité

De façon similaire à la méthode précédente, les tubes scellés sont placés dans une chambre climatique à 40 °C et 75 % d'humidité pendant une, deux, trois,

quatre, sept et dix semaines, afin de simuler un vieillissement de respectivement un, deux, trois, quatre, sept et dix mois.

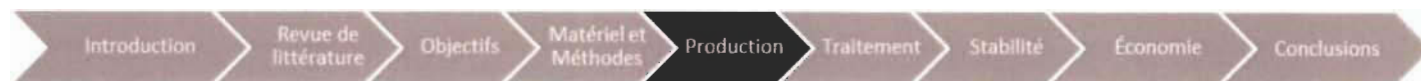
4.4.4. Méthode à température ambiante, dite vieillissement naturel

Dans ce cas, les tubes scellés sont placés à l'abri de la lumière pour éviter toute influence possible de réaction photochimique et simuler des conditions de stockage réel et à température ambiante pendant un, deux, trois, quatre, sept et dix mois à des fins de comparaison avec les méthodes précédentes dites forcées.

4.5. Comportement thermique de la bio-huile

La réponse thermique de la bio-huile est étudiée par analyse thermogravimétrique (TGA) de 20 à 600 °C afin d'observer la température maximale de chaque fraction avant dégradation. La TGA permet en outre d'obtenir des informations sur les familles de constituants de la bio-huile. Les analyses de TGA ont été effectuées à l'université McGill.

Chapitre 5 Production d'huiles pyrolytiques de qualité supérieure



Le chapitre 5 reprend l'article scientifique « *Testing a Novel, Mechanically Fluidized Bed Pilot Unit Intended for the Production of Bio-Oil and Biochar from Forest Biomass* » par C.VILLEMONT, O. REZAZGUI, B. DELCROIX, D. MONTPLAISIR ET P. MANGIN soumis au journal *Industrial Biotechnology*. Il traite des travaux effectués sur le pyrolyseur pilote fourni par l'université de Western Ontario à l'UQTR, en partie amélioré par l'UQTR à La Tuque. Il valide le potentiel de production d'huiles pyrolytiques de plus haute qualité pour des applications industrielles. En outre, des discussions plus avancées concernant les éventuelles applications pour les bitumes, mais peu développés dans l'article pour des raisons de confidentialité, sont développées ci-après.

Rappelons que l'objectif principal de cette partie de notre thèse est d'étudier le potentiel du JUMBO MFR dans une optique de réduction de coûts d'approvisionnement en biomasse pour le projet de bioraffinerie de La Tuque d'une part [20,117-119], et pour développer des coproduits à haute valeur ajoutée pour l'industrie des bitumes d'autre part [102,103,105,120-123]. Pour ces deux types d'utilisation, les travaux se concentrent sur la réduction des teneurs en eau et en acide traditionnellement élevées dans les huiles pyrolytiques. En effet, ces deux facteurs engendrent le plus de barrières à une utilisation industrielle des bio-huiles [63,124,125].

Le chapitre 5 s'intéresse dans un premier temps à la qualité des huiles, puis des charbons. Le potentiel de ceux-ci pour des utilisations industrielles est ensuite discuté afin de conclure sur les avancées et les défis restant pour la technologie de pyrolyse à lit mécaniquement fluidisé.

5.1. Analyse des bio-huiles

Dans un premier temps, les bio-huiles sont étudiées. Pour rappel, les bio-huiles C1 correspondent aux bio-huiles issues du premier condenseur maintenu à une température supérieure à 120 °C tandis que les bio-huiles C2 proviennent du second condenseur où la température n'a pas pu être mesurée ou contrôlée de façon satisfaisante. Cependant, la température est inférieure au premier condenseur et se situe aux alentours de 80 °C - 90 °C.

5.1.1. Propriétés physico-chimiques

Tableau 12 — Propriétés physico-chimiques des bio-huiles

| Bio-huiles | TAN (mg/g) | Viscosité à 75 °C (cP) | Teneur en eau (%) | Taux de cendres (%) | Densité (kg/m ³) | Fraction solide (%) | Taux de matières insolubles (%) |
|---------------|---------------|------------------------------|-------------------------|---------------------------|---------------------------------|---------------------------|--|
| Bio-huiles C1 | 68,9 | 34 | 8,34 | 1,1 | 1 185 | 7,6 | 89 |
| Bio-huiles C2 | 86,8 | 16 | 25,40 | 1,2 | 1 178 | 0,3 | 85 |

5.1.1.1. Teneur en eau

Comme indiqué au Tableau 12, la teneur en eau des bio-huiles diffère grandement entre les fractions C1 et C2. Relativement faible, autour de 8 % en masse, pour les huiles C1, elle est bien plus élevée et plus proche des huiles traditionnelles décrites dans la littérature pour les huiles C2 : aux alentours de 25 % en masse [126]. Une telle différence est attendue et s'explique par le fait que la température de condensation est plus basse dans le second condenseur et permet la condensation d'espèces à plus faible poids moléculaire dont l'eau qui est la plus abondante. Malgré la température de condensation de C1 supérieure à 100 °C (120 °C), une quantité non négligeable d'eau a malgré tout été condensée dans

les huiles. Le résultat n'est pas surprenant et est en accord avec des résultats similaires obtenus dans d'autres systèmes de condensation fractionnée dans la littérature [42-44,127]. Une partie de cette eau peut également être expliquée par la phase transitoire au début de l'opération de l'unité ainsi que par des interférences durant les essais pilotes, rendant plus difficile le contrôle précis des températures de condensation ainsi que le débit de vapeurs. Ces aspects pourraient être réglés par des optimisations de l'unité tel que par un système de double valve permettant d'éliminer les huiles condensées lors de la phase transitoire du début des essais et une amélioration du système d'alimentation afin d'obtenir un régime plus stable. Cependant, la littérature nous montre que même avec un système de condensation très précis et sur de plus petites échelles, la complexité des vapeurs, leur condensation ainsi que les réactions chimiques qui continuent d'avoir lieu entre les composantes de l'huile durant la condensation et le stockage rendent difficile voire impossible l'obtention d'une phase avec une teneur en eau inférieure à 1 %. Une telle valeur serait par ailleurs idéale pour de nombreuses utilisations dont celles de notre partenaire industriel [41,128].

5.1.1.2. *Teneur en acide*

L'acidité des huiles a été mesurée par l'indice d'acide (TAN) et non le pH, le TAN (ou IA en français) est un paramètre d'acidité caractéristique des corps gras dont les huiles synthétiques et végétales. Les valeurs ont été obtenues en utilisant une version modifiée du protocole d'Elliot *et al.* et sont données en mg de KOH par g de bio-huiles [126]. Au premier condenseur C1 les huiles obtenues ont un indice d'acide de 69 mg/g, significativement inférieur à celui des huiles du condenseur C2 (87 mg/g). La différence peut s'expliquer par une plus faible température dans C2, favorisant la condensation des composés les plus volatils, en particulier l'acide acétique connu pour être abondant dans les bio-huiles pyrolytiques.

5.1.1.3. *Viscosité*

La viscosité des huiles a été mesurée à 75 °C, température à laquelle les huiles sont suffisamment fluides pour permettre des mesures précises. Les huiles provenant du premier condenseur (C1) possèdent une viscosité de 34 cSt,

approximativement le double de la viscosité des huiles du deuxième condenseur (C2) qui ont une viscosité de 16 cP. La différence de viscosité peut s'expliquer par un effet de dilution causé par la différence de teneur en eau entre les deux huiles, les huiles C1 possédant une teneur en eau trois fois moindre que les huiles C2.

5.1.1.4. Autres propriétés physico-chimiques

Le Tableau 12 ne montre pas de différences majeures entre les huiles C1 et C2 sur les divers paramètres tels que le taux de cendre, la densité ou la quantité de matière insoluble. En revanche, le taux de solides est significativement plus important pour les huiles C1 à 7,6 % contre seulement 0,3 % pour les huiles C2. La différence s'explique par la présence de charbon en quantité importante dans le condenseur C1, phénomène causé par la conception de l'unité. En effet, malgré la présence en amont du condenseur C1 d'un ESP à chaud pour retirer les particules de charbon des vapeurs, celui-ci n'est pas assez efficace pour empêcher du char de se retrouver entraîné par les vapeurs jusqu'au condenseur. L'adjonction d'un cyclone à chaud pour retirer les plus grosses particules, et l'amélioration des performances de l'ESP devraient pouvoir régler ces problèmes de contamination.

5.1.2. Analyses RMN et IR

Les bio-huiles sont un mélange de centaines de molécules organiques de natures diverses telles que cétones, acides carboxyliques, sucres, aldéhydes, polymères de lignine de faible et haut poids moléculaires [129]. De plus, la composition des huiles tend à évoluer au cours du temps en raison des phénomènes de vieillissement. Ainsi, bien qu'il soit impossible de déterminer précisément la composition d'une huile sans passer par des processus d'extraction et/ou de purification, les analyses par spectroscopie RMN et IR permettent d'en obtenir une analyse générale.

Les résultats des analyses RMN ^1H et ^{13}C sont détaillés aux Tableau 13 et Tableau 14 ci-dessous et sont valides pour les huiles issues des condenseurs C1

et C2. En effet, les spectres RMN comme IR se superposent parfaitement pour les deux types d'huiles. Pour clarifier, un seul ensemble donné a été présenté ici.

Tableau 13 Résultats de la RMN ^1H pour les bio-huiles de La Tuque

| RMN ^1H | |
|---|---------------------------------|
| Fonctions | Déplacements chimiques (ppm) |
| Acides carboxyliques/Aldéhydes | 11 – 8,2 |
| Aromatiques/conjugués | 8,2 – 6,0 |
| Alcools/aliphatiques alcènes | 6,0 – 4,2 |
| Ether/Methoxy | 4,2 – 3,0 |
| Aliphatiques en α à hétéroatome ou insaturation | 3,0 – 1,5 |
| Acetone | 2,17 |
| Acide acétique | 2,10 |
| Alcanes | 1,5 – 0,0 |

Tableau 14 Résultats de la RMN ^{13}C pour les bio-huiles de La Tuque

| RMN ^{13}C | |
|-------------------------------|------------------------------|
| Fonctions | Déplacements chimiques (ppm) |
| Cétones/Aldéhydes | 220 – 180 |
| Acides carboxyliques / Esters | 180 – 160 |
| Aromatiques | 160 – 100 |
| Alcools/Carbohydrates | 100 – 55 |
| Aliphatiques | 55 — 0 |

Les analyses RMN ont été effectuées en utilisant le CDCl_3 deutéré comme solvant. Les résultats corroborent les analyses physico-chimiques préalablement effectuées, en particulier la forte acidité due à l'acide acétique (2,10 ppm). Le pic de l'acétone à 2,17 ppm était originellement perçu comme étant issu d'une contamination de la verrerie, mais s'avère en réalité bien dû à la réaction de pyrolyse qui peut produire de l'acétone en faibles quantités par dégradation thermique des hémicelluloses [130].

Concernant la spectroscopie IR, les résultats sont présentés en Figure 18 [53]. L'important signal observé à environ 3400 cm^{-1} est dû aux fonctions alcools libres et liés, en particulier les molécules d'eau présentes. Ce résultat corrobore ceux obtenus à l'aide de l'analyse Karl Fischer présentée précédemment (5.1.1) et qui montrent une teneur en eau significative.

Les fonctions aliphatiques (CH, CH₂ and CH₃) sont observées autour de 2800–2900 cm⁻¹, tandis que les fonctions ester et acides carboxyliques sont retrouvées à respectivement 1711 cm⁻¹ et 1638 cm⁻¹.

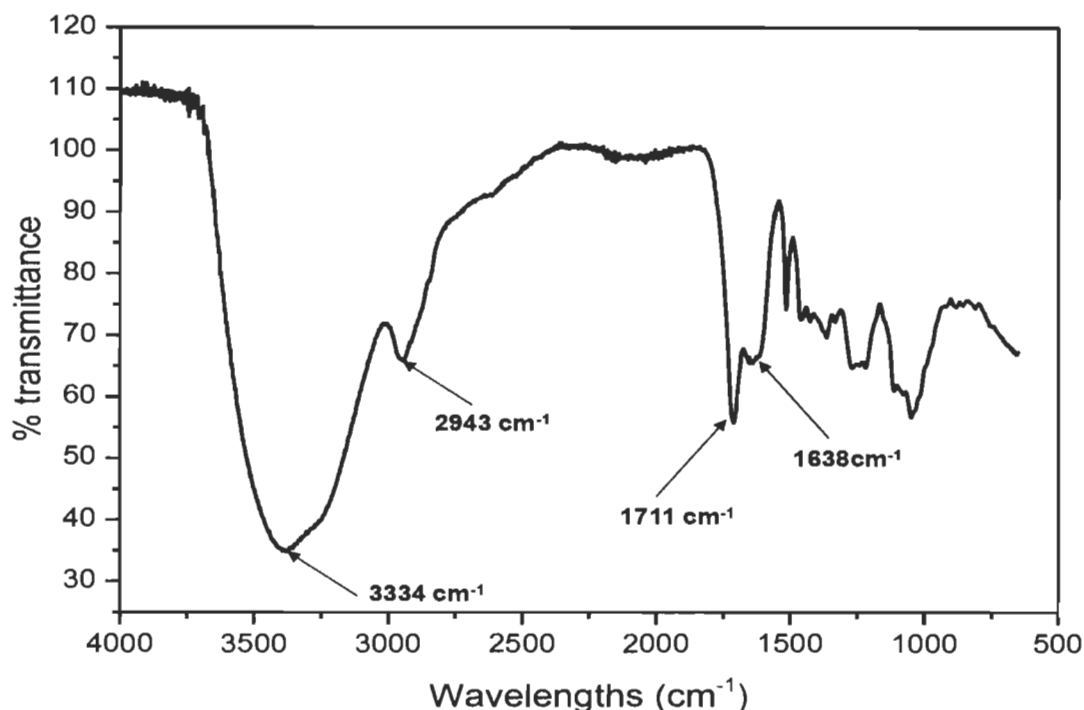


Figure 18 Spectre IR des bio-huiles de La Tuque

5.1.3. Dégradation thermique

Les analyses de dégradation thermique ont été réalisées en présence d'air afin de simuler les conditions d'utilisations réelles dans les procédés industriels. Les Figure 19 et Figure 20 illustrent de telles courbes de dégradation. Une perte de masse d'environ 66 % avant 350 °C est observée pour les bio-huiles C1. Pour les bio-huiles C2, les pertes sont de l'ordre de 82 % en masse avant 350 °C.

Les pertes de masse avant 350 °C correspondent à la perte par évaporation de l'eau et à la dégradation des composés cellulosiques et hémicellulosiques des bio-huiles, tandis que les polymères de lignine se dégradent après 350 °C [22,131]. Les résultats montrent que le condenseur C1 collecte davantage de polymères de lignine; ce qui était attendu compte tenu de la température de condensation plus élevée. De plus, la forte perte de masse avant 100 °C observée pour les huiles C2

s'explique par une plus importante quantité d'eau présente dans ces huiles (5.1.1 Tableau 12). Les résultats montrent également que si le maintien d'une température de condensation plus élevée évite la condensation d'une partie des composés légers et favorise la collecte des composés lourds, donc un rapport composé lourds/composés légers important, cela ne permet pas de ségréger totalement les composés issus de la dégradation de la lignine des composés provenant de la cellulose et des hémicelluloses. Un système de condenseurs avec un contrôle plus précis de la température permettrait probablement d'améliorer la ségrégation des composantes.

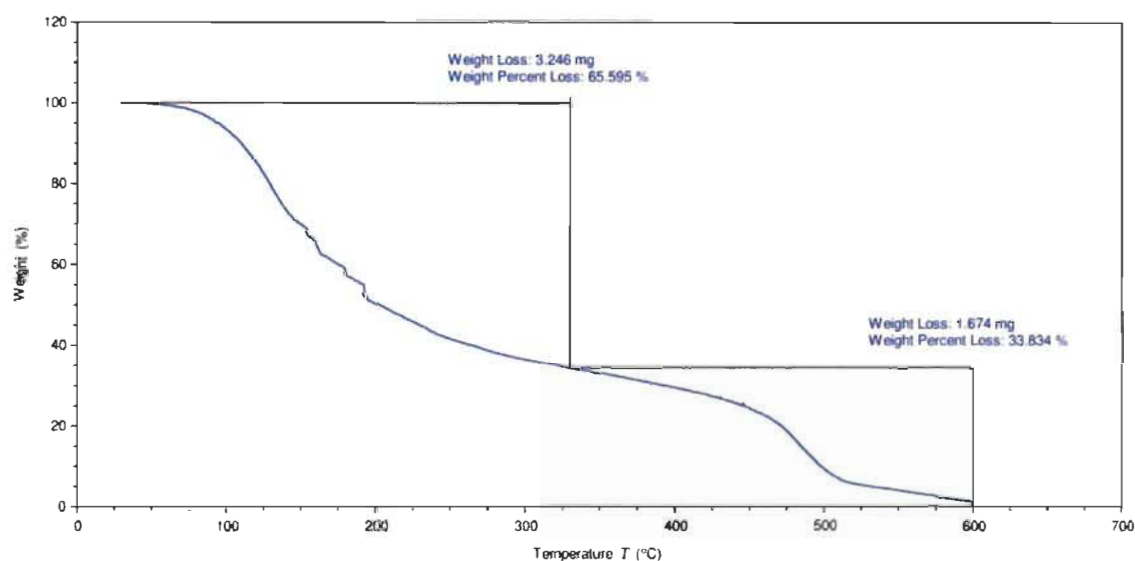


Figure 19. TGA des bio-huiles C1

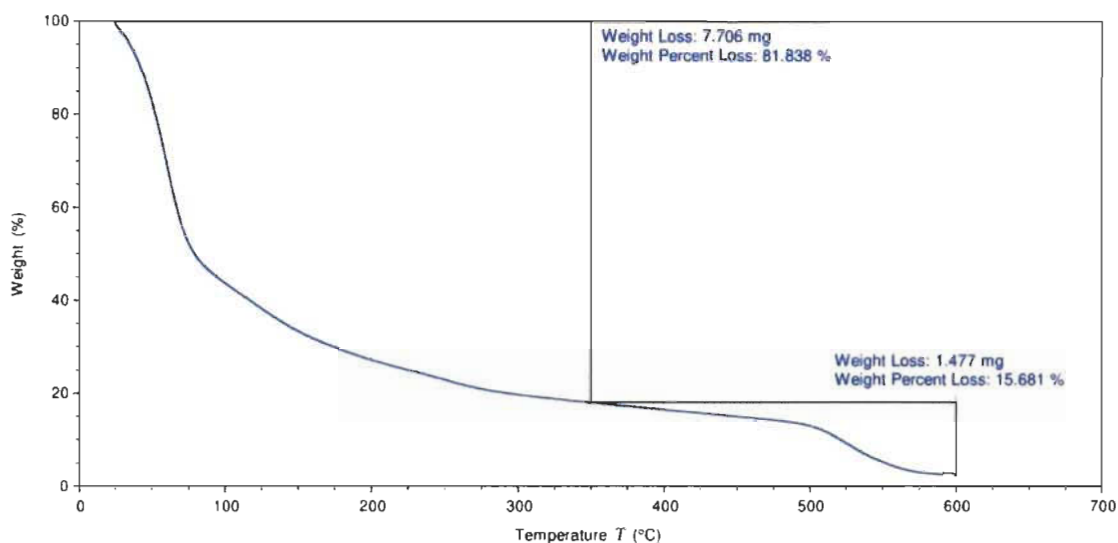


Figure 20. TGA des bio-huiles C2

5.2. Caractérisation du charbon

Bien que la production de biocharbon ne soit pas l'objectif principal de nos travaux de thèse, le biocharbon demeure le deuxième produit le plus abondant de la pyrolyse. Il nous est donc apparu d'intérêt dans une vision technico-économique complète de notre projet, d'explorer les propriétés du charbon obtenu avec le JUMBO MFR. La technologie du JUMBO MFR présente l'avantage de fournir un charbon absent de toute contamination de sable trouvé dans les lits fluidisés classiques. L'absence de contaminants ce qui différencie le démarque biochar du JUMBO MFR d'autres biochars obtenus avec des pyrolyseurs à lit fluidisé classiques pour de nombreuses utilisations avancées tel que la production de charbon actif. Tout comme la bio-huile, les propriétés principales du charbon produit par le JUMBO MFR et collecté au niveau du précipitateur électrostatique ont été mesurées. Les résultats sont présentés au Tableau 15.

5.2.1. Propriétés physico-chimiques du charbon

Tableau 15 Propriétés physico-chimiques principales du biocharbon ^a

| Indice d'acide (mg KOH/g) | Potentiel acide H ⁺ (mmol/g) | Teneur en eau (%) | Taux de cendre (%) | Analyse élémentaire (%) |
|------------------------------|--|-------------------------|--------------------------|---|
| 85 ± 3 | 2,2 ± 0,1 | 2,1 ± 0,1 | 3,5 ± 0,2 | C 85 ± 3 H 2,5 ± 0,5 O 10 ± 2 N 0,6 ± 0,05 S 0,05 ± 0,02 ^b |

^a Résultats obtenus à partir de 6 à 9 expériences indépendantes.

^b Pour le soufre, les valeurs se situent en dessous de la limite de détection.

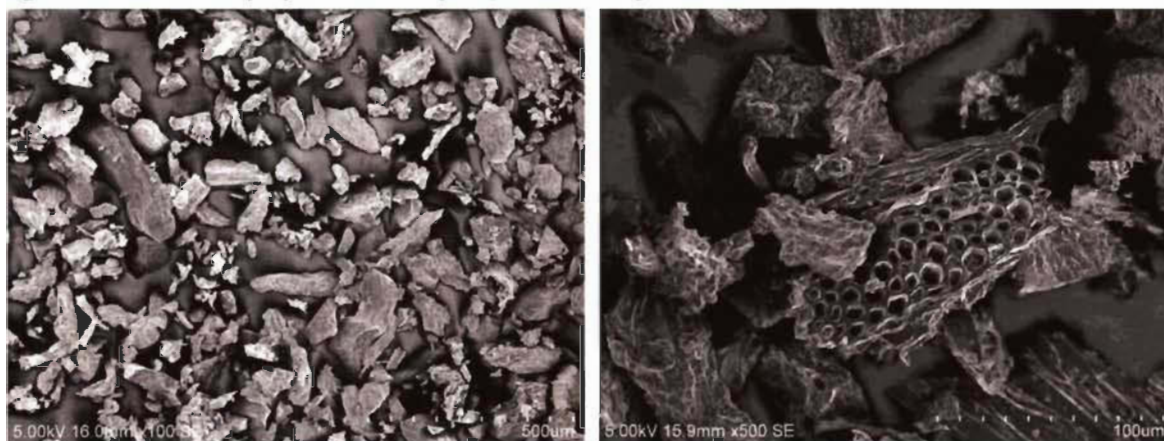
Le taux d'humidité et le taux de cendres ont été déterminés d'après des méthodes standard telles que ASTM (2011a) Standard D3173-11 and ASTM (2012) Standard D3174-12[132,133]. Les taux d'humidité et de cendres sont faibles, respectivement de 2,2 % et de 3,5 % en masse. Comme attendu, le charbon ne reprend pas facilement de l'eau de l'humidité ambiante. De plus, la biomasse utilisée est relativement propre, c'est-à-dire avec une présence réduite de contaminants minéraux. Le faible taux de cendres est également une conséquence de la technologie employée. En effet, en absence de lit de sable, la source principale de contaminant est éliminée. En outre, l'analyse élémentaire montre un taux de carbone particulièrement élevé, à 85 % en masse, ce qui est en accord avec le fait que la réaction soit réalisée à haute température (voir 4.1) [132].

L'acidité totale du charbon est relativement élevée, de 85 mg/g. En raison de l'absence de soufre, l'acidité est principalement due aux fonctions acides carboxyliques présentes en surface. Il en résulte un potentiel acide important à 2,2 mmol/g, proche de celui de résines acides utilisées en chimie organique comme l'Amberlyst [86,134].

5.2.2. Analyse de la structure du charbon

En plus des propriétés physico-chimiques, une analyse au microscope électronique a été réalisée sur le biocharbon afin de mieux en comprendre la structure. Les résultats montrent que les particules sont essentiellement de l'ordre du micromètre. Nous constatons aussi que la structure poreuse du bois a été préservée lors de la pyrolyse, comme illustré à la Figure 21.

Figure 21 Biocharbon issu du précipitateur électrostatique du jumbo MFR. À gauche, $\times 100$; à droite $\times 500$.



5.2.3. Conclusion sur le potentiel du charbon

Le charbon produit par le JUMBO MFR et récolté au niveau de l'ESP présente des avantages techniques importants. Premièrement, il possède une forte acidité avec un potentiel acide natif de 2,2 mmol par gramme, pouvant facilement être augmenté. Deuxièmement, il présente une structure poreuse combinée à une petite taille de particules et par conséquent une grande surface spécifique. Ces deux atouts en font un produit prometteur pour de nombreuses applications, en particulier comme catalyseur acide pour remplacer des produits pétrosourcés tels que l'Amberlyst 15. L'ajout de charbon dans certains bitumes et en particulier les asphaltes est également d'intérêt [102,135-138]. En conclusion, les propriétés spécifiques du biocharbon issu du JUMBO MFR permettrait de valoriser davantage cette technologie de pyrolyse.

5.3. Potentiel du JUMBO MFR pour l'industrie des bitumes

À cause de l'augmentation du prix des bitumes d'origine fossile, de la restriction de l'offre due à l'augmentation de l'efficacité des raffineries de pétrole et d'une volonté affichée de verdir leurs activités, l'industrie des bitumes et des asphaltes est aujourd'hui en recherche d'alternatives aux produits du pétrole. Parmi les options envisagées par l'industrie, les produits de la pyrolyse figurent en bonne place et ont obtenu une attention croissante au cours des dernières années [103,105,139-141].

Les utilisations potentielles dans le domaine des bitumes sont nombreuses rendant difficile l'élaboration d'un cahier des charges complet; ce qui est aussi vrai pour notre partenaire industriel [142]. Cependant, notre partenaire a ciblé certains produits, en fonction de nos premiers résultats. À la suite de l'avancée de nos travaux et des échanges réguliers avec notre partenaire, nous avons obtenu une idée plus précise des propriétés attendues; ce qui nous a permis de procéder progressivement à un criblage de plus en plus précis. Pour les huiles, la teneur en eau peut poser des problèmes de manutention et d'écoulement dans les canalisations et/ou réacteurs en fonction de son impact sur la rhéologie, et ce, en particulier à haute température et/ou lors des mélanges avec d'autres composés, par exemple en co-raffinage. Deuxièmement, l'acidité doit être maintenue la plus basse possible afin d'éviter la corrosion excessive des équipements et en particulier les pompes et les autres unités d'entreposage. De plus, une forte acidité implique la catalyse pour diverses réactions telles qu'estérification, acétalisation, etc., et donc d'un vieillissement accéléré et accru des huiles. Enfin, la viscosité huiles doit être contrôlée, à la fois pour la processabilité et la performance des produits bitumineux [123].

Pour les charbons, l'absence de contaminants, la surface spécifique et le potentiel acide sont des propriétés à considérer en fonction de l'utilisation finale souhaitée : amendement des sols, catalyseur, charbon activé, etc.

Le JUMBO MFR s'avère intéressant à plus d'un titre. Le charbon de haute qualité produit par l'ESP présente un potentiel intéressant comme catalyseur acide pour des réactions de stabilisation ou comme charge directe. Il mériterait une étude spécifique. En particulier, la fluidisation mécanique permet l'absence de contamination par du sable, utilisé dans les lits fluidisés classiques.

La faible teneur en eau et la plus haute viscosité des huiles C1 en font des candidates intéressantes dans le cadre de nos travaux est car elles répondent le mieux aux besoins de notre partenaire. Pour de la fabrication de membranes d'étanchéité. L'objectif est une teneur en eau inférieure à 1 % en masse et une viscosité la plus élevée possible. Cependant, même avec 8 % d'eau, les huiles C1 ne peuvent être utilisées telles quelles. En outre, leur acidité significative couplée à un taux de solides important, laisse présager de fortes réactions de vieillissement créant une instabilité qui serait rédhibitoire à toute utilisation industrielle.

De plus, l'application principale ciblée nécessite de limiter au maximum la dégradation thermique des huiles avant 200 °C, et les huiles C1 possèdent encore un trop fort taux de composés légers pour satisfaire pleinement cette exigence.

Les huiles C2, quant à elles, semblent plus appropriées à des utilisations énergétiques.

Malgré ces contraintes, plusieurs points sont encourageants pour améliorer la technologie et le potentiel des huiles pyrolytiques pour les applications de membranes d'étanchéité. En effet, les essais avec le pilote JUMBO MFR ont été particulièrement laborieux. Malgré les nombreux progrès effectués, nous estimons qu'il est possible d'améliorer la qualité des huiles. Nos propositions visent à améliorer le système de condensation et de filtration des particules, à ajouter d'un cyclone à chaud pour éliminer les plus grosses particules de charbon et à améliorer la performance de l'ESP. Le résultat serait de supprimer ou à minima de limiter significativement la contamination des huiles par les particules de charbon. Subséquemment, un meilleur contrôle des différents éléments du train de condensation, en particulier la température, devrait permettre d'affiner la séparation entre les composants légers et lourds. Enfin, un broyage plus fin et

mieux contrôlé de la biomasse entrante améliorerait la qualité de la réaction pyrolytique. De plus, des biomasses enrichies en lignine telles que des granulés enrichis pourraient également renforcer la qualité des huiles.

Une question fondamentale demeure en termes de mise à l'échelle de la technologie JUMBO MFR. En effet, l'agitation mécanique est l'un des points névralgiques de la technologie, et aucune démonstration n'a été faite de la capacité d'une telle agitation pour de plus gros volumes, en particulier à cause des pressions et contraintes mises en jeu dans le réacteur. Une fois la taille maximale déterminée, une solution pourrait être l'utilisation de plusieurs réacteurs en parallèle avec un système de condensation/séparation commun afin de pouvoir fournir des quantités suffisantes pour un client industriel.

5.4. Potentiel des huiles pour la densification de la biomasse

La densification de la biomasse consiste à augmenter la quantité d'énergie transportée par mètre cube de charge utile. Pour une quantité d'énergie donnée, cela revient à minimiser le volume à transporter et, donc, le nombre de camions nécessaires afin d'alimenter une bioraffinerie, par exemple. Cette étape est fondamentale et permet d'améliorer le bilan énergétique total des opérations. Ce faisant, la densification entraîne une diminution des coûts écologiques et économiques de la récolte et de la valorisation de la biomasse forestière résiduelle, et donc des produits biosourcés en résultant.

La Figure 22 illustre schématiquement la différence de volume à transporter pour une quantité d'énergie équivalente. Deux facteurs principaux sont à prendre en compte. Le premier est la densité énergétique du produit transporté, soit la quantité d'énergie par volume de matière solide qui permet de savoir si la matière transportée est riche en énergie ou non. Le second est le taux de matières solides dans un volume donné, typiquement le volume de charge d'un camion, qui caractérise la capacité de la matière première à optimiser l'espace de transport. Ainsi, des branches et résidus non traités laissent beaucoup de vide entre eux lors

du chargement, alors qu'à l'opposé du spectre, un liquide comme l'huile pyrolytique occupe tout l'espace disponible.

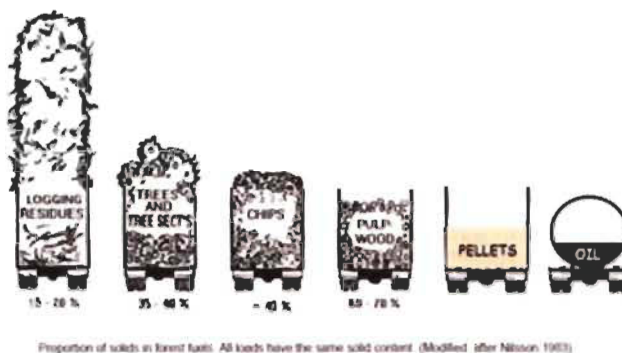


Figure 22. Proportion de solide pour différents types de biomasse résiduelle transformée[118]

Ces deux éléments principaux permettent de calculer l'énergie théorique transportée par mètre cube et de définir le type de transformation théoriquement le plus favorable dans le cas d'une utilisation énergétique des produits lignocellulosiques.

Le Tableau 16 présente les calculs utilisés pour déterminer l'efficacité énergétique de différentes formes de biomasse forestière résiduelle. Nous avons considéré les résidus forestiers non transformés, les granulés de bois, les granulés de bois torréfiés et les huiles pyrolytiques. Les granulés de bois torréfiés ont été préférés au biochar en raison de leur facilité de manipulation. Elles n'ont pas les contraintes d'auto inflammation propre au biochar et présentent des densités énergétiques très proches.

Les données concernant les résidus forestiers et les granulés de bois proviennent de la littérature. Les données concernant les granulés de bois torréfiés proviennent de notre fournisseur Airex Énergie et correspondent aux granulés utilisés dans notre étude. Les données sur les huiles pyrolytiques proviennent des huiles produites dans nos travaux; les valeurs varient fortement en fonction de la qualité de la biomasse et de la qualité du traitement. En particulier, les granulés peuvent être torréfiés plus ou moins sévèrement, et nos travaux ont montré la production d'huiles de qualité différentes. Aussi, un intervalle de valeur a été utilisé afin de

montrer de façon plus complète le potentiel de chaque type de transformation [119,120,143].

Tableau 16 Densité énergétique pour différentes biomasses transformées

| Type de biomasse | Unité | Résidus forestiers (50 % humidité) | Granulés | Granulés Torréfiés | Bio-huiles |
|--|-------------------|------------------------------------|-----------|--------------------|-------------|
| Densité | kg/m ³ | 400 — 425 | 600 — 650 | 700 — 750 | 1100 — 1200 |
| Pouvoir calorifique | MJ/kg | 7,0—9,0 | 16 — 17 | 20 — 22 | 20 — 24 |
| Densité énergétique | GJ/m ³ | 2,8—3,8 | 9,6 - 11 | 14 — 16,5 | 22 — 28,8 |
| Proportion de solide | % | 15 | 80 — 90 | 80 — 90 | 100 |
| Énergie transportée par m ³ | GJ | 0,4—0,6 | 7,7—9,9 | 11,0—15,0 | 22 — 29 |

Les résidus forestiers non traités sont la forme la moins dense en énergie avec seulement 0,4 GJ/m³ à 0,6 GJ/m³ transporté par m³. Le résultat provient, d'une part de la forte teneur en eau des résidus, en général autour de 50 %, mais qui peut varier selon la saison de récolte, le type de biomasse, etc. et d'autre part, par la forte teneur en oxygène de la biomasse. Les granulés de bois possèdent une valeur énergétique beaucoup plus importante allant de 7,7 GJ/m³ à 9,9 GJ/m³ et de 11 GJ/m³ à 15 GJ/m³ pour les granulés torréfiés. Les huiles pyrolytiques se situent quant à elles entre 22 GJ/m³ à 29 GJ/m³ en fonction de la fraction considérée. Comme attendu, plus le traitement thermique est important, plus la densité énergétique augmente. Les gains proviennent de:

- L'augmentation de la densité énergétique intrinsèque en réduisant la teneur en eau et en oxygène de la biomasse ;
- L'augmentation de la proportion de solide transportée par unité de volume en permettant à la biomasse d'être chargée de façon plus compacte de par sa structure.

Considérant uniquement la quantité théorique d'énergie transportée, l'huile pyrolytique, et en particulier la fraction lourde, donne le meilleur rendement à presque 30 GJ/m³. Les granulés, notamment ceux torréfiés, présentent une valeur acceptable de 15 GJ/m³, soit 25 fois mieux que les résidus non traités.

Cependant, d'autres facteurs importants entrent en compte dans le choix d'une technologie dès qu'il s'agit des calculs théoriques au monde industriel.

Les facteurs incluent :

- La perte de biomasse lors du transport ;
- La facilité de manipulation du produit ;
- Les contraintes environnementales liées en particulier aux éventuels effluents du procédé ;
- L'investissement en capital (CAPEX) et les coûts d'opération (OPEX) ;
- La maturité de la technologie ;
- La facilité d'opération et d'entretien (maintenance) ;
- L'utilisation finale du produit, une forme pouvant être mieux adaptée qu'une autre pour les transformations subséquentes ;
- Le rendement en carbone qui est fondamental pour des applications de raffinage pour les biocarburants, etc. ;
- La distance de transport est également un facteur clef pour déterminer le niveau de densification de la biomasse.

Parlant de densification, les granulés de bois, torréfiés ou non, peuvent présenter différents avantages :

- La bio-huile est plus difficile à manipuler, elle est acide, présente des potentiels de toxicité, et nécessite des camions spécifiques, des pompes, etc. ;

- Le CAPEX et l'OPEX des installations de pyrolyse sont généralement supérieurs à ceux de torréfaction ;
- Le rendement en carbone est en général meilleur en torréfaction qu'en pyrolyse en fonction de la sévérité du traitement ;
- La fraction d'eau acide générée par la pyrolyse est un effluent problématique dont il faut tenir compte. Il n'existe pas encore de voie de valorisation crédible à grande échelle.

Ainsi, le choix d'une technologie plutôt qu'une autre dépend de facteurs spécifiques à chaque projet. Pour les courtes distances, les granulés présentent un avantage, tandis que pour de plus grandes distances, la pyrolyse est préférable à cause d'un potentiel de densification supérieur indépendamment de certaines faiblesses. La pyrolyse est donc une option intéressante pour la densification de grandes quantités de biomasse.

5.5. Conclusion

Le pyrolyseur JUMBO MFR permet la production de bio-huiles et de charbon de différents grades.

Le charbon en provenance du précipitateur électrostatique présente ainsi un potentiel acide de l'ordre de 2,2 mmol/g et une structure poreuse micrométrique avec une surface spécifique permettant des applications de valorisation telles que l'utilisation comme catalyseur acide pour la chimie ou comme adjuvant dans les asphaltes. Ces applications seraient à explorer, mais elles sont hors du cadre de notre étude.

En ce qui concerne les bio-huiles, le JUMBO MFR permet de séparer l'huile en deux fractions : une fraction lourde et une fraction légère, toutes deux intéressantes pour développer de nouvelles applications. La fraction lourde présente un taux d'humidité relativement faible, autour de 8 %, et un taux de lignine pyrolytique d'environ 35 %; des taux qui la rapproche significativement des bitumes.

Cependant, des défis importants restent à relever. La fraction lourde contient encore trop d'eau pour pouvoir être utilisée telle quelle pour les applications les plus avancées de notre partenaire. De plus, sa teneur élevée en acides et en composés légers se dégradant avant 200 °C pose également des problèmes opératoires.

Si des améliorations du procédé de pyrolyse permettaient de réduire la quantité d'eau, de charbon et de composés légers dans l'huile, il semble inévitable de devoir procéder à des modifications chimiques de l'huile pour en améliorer les propriétés pour des utilisations dans les bitumes. Malgré tout, il existe un potentiel certain pour les deux fractions à être utilisées telles quelles pour d'autres produits.

Concernant le volet densification, les huiles produites, et la fraction lourde en particulier, présentent une densité énergétique particulièrement attrayante allant jusqu'à 29 GJ/m³. Le charbon sous forme de granulés possède aussi une densité énergétique attrayante de 15 GJ/m³. L'absence de contamination des huiles par du sable est également un argument significatif pour permettre des transformations subséquentes dans de bonnes conditions. Le choix de la meilleure technologie de densification dépend finalement grandement de la distance de transport nécessaire, du contexte local et de l'objectif final du projet. Par exemple, au Québec, le projet Æ Côte-Nord utilise des résidus forestiers pour produire de l'huile pyrolytique qui est ensuite envoyée pour être coraffinée aux États-Unis. Il illustre la faisabilité de produire de l'huile pyrolytique en grande quantité pour l'exporter sur de grandes distances. Pour des distances plus courtes, la technologie de granulés et de granulés torréfiés, plus simple et moins coûteuse, peut s'avérer extrêmement efficace.

La technologie du JUMBO MFR présente des avantages clefs, en particulier au niveau des produits, tant en termes de diversité que de qualité et de flexibilité. En effet, il permet d'obtenir au moins deux grades d'huiles pyrolytiques et du charbon exempt de contamination minérales ; chacun d'eux pouvant trouver une utilisation spécifique pour optimiser la valeur de la biomasse résiduelle. Sous réserve d'amélioration de l'ingénierie de l'unité, la flexibilité du concept permet en outre

d'optimiser la qualité des produits pour répondre au mieux aux utilisations souhaitées.

Il est ainsi possible d'imaginer une usine produisant une fraction lourde de bio-huiles pour les bitumes, et une fraction légère pour une bioraffinerie et la production de biocarburants. L'usine produirait également du charbon de haute qualité pour des applications de catalyse chimique, par exemple utilisé pour l'amélioration des huiles lourdes pour les bitumes, et du charbon plus grossier utilisé comme charge dans les asphaltes ou comme ajout de carbone pour la bioraffinerie. La fraction d'eau acide serait éliminée par torchage directement en sortie de procédé, en utilisant une température de condensation supérieure à la température de condensation de l'acide acétique, et l'énergie produite utilisée pour sécher la biomasse entrante.

Bien sûr, une telle usine hypothétique requiert certaines conditions. Premièrement, de nombreuses améliorations de la technologie de pyrolyse pour améliorer le rendement, la qualité des produits et faciliter les opérations. Deuxièmement, la validité du torchage des vapeurs résiduelles et l'absence de retombées environnementales doivent être validées. Enfin, et c'est point le plus critique, il doit être démontré qu'il est possible d'augmenter significativement la taille des unités, passant de 80 kg/h à plusieurs tonnes par heure afin de bénéficier de suffisamment d'économie d'échelle pour obtenir un CAPEX acceptable.

À plus court terme, l'étape suivante est de concevoir un traitement capable d'améliorer la qualité des huiles pyrolytiques afin de satisfaire les besoins du partenaire industriel.

Chapitre 6 Stabilisation et amélioration des huiles pyrolytiques



Ce chapitre est la base d'un article en cours de révision interne avant soumission au Journal Fuel : « *Ethanol and butanol esterification of pyrolytic oil from forest biorefinery as an upgrading tool for industry applications* », par C. VILLEMONT, O. REZAZGUI, B. DELCROIX, S. BARNABÉ, D. MONTPLAISIR, AND P. MANGIN, qui traite de l'estérification des huiles pyrolytiques. L'article analyse les paramètres optimaux pour la réaction d'estérification ainsi que la validation de l'efficacité de la réaction pour abaisser la teneur en eau et en acides des bio-huiles [144].

Comme discuté aux chapitres précédents, les huiles pyrolytiques, même issues de systèmes de condensation plus avancés, souffrent de limitations importantes qui diminuent leur potentiel de valorisation à l'exception des utilisations énergétiques en combustion directe de faible intérêt économique.

Les limitations concernent la teneur en eau, la forte teneur en oxygène, le pouvoir corrosif [63,124,125] ainsi qu'une instabilité dans le temps due à de nombreuses réactions de condensation et/ou de polymérisation. Ces dernières réactions entraînent des fluctuations de la composition, une augmentation non contrôlée de la viscosité voire une séparation de phases [55,64-68,124].

Différentes méthodes ont été développées pour tenter de répondre à ces problématiques (voir 2.2.3.4) et parmi celles-ci, l'estérification. Simple à implémenter et peu coûteuse, la réaction d'estérification a fait ses preuves, en particulier sur des composés modèles de la bio-huile ou pour des utilisations énergétiques sans retirer l'alcool en excès [52,53,86,107,109,112,145-148].

Dans ce chapitre, une méthode d'amélioration des huiles pyrolytiques basée sur l'estérification par l'éthanol et/ou le butanol qui soit utilisable par l'industrie, est

proposée. Les conditions de réaction, notamment catalyseur, température, ratio huile/alcool, etc. et leur influence sur la qualité des huiles sont discutées. Une première validation de la méthode à l'échelle semi-pilote est expérimentée.

Dans un premier temps, la réaction est validée en vérifiant la formation d'esters. Les résultats à l'échelle laboratoire sont ensuite discutés afin de déterminer l'impact de la réaction sur les propriétés de l'huile telles que la teneur en eau, l'acidité et la viscosité ainsi que les conditions opératoires les plus propices. Finalement, les paramètres opératoires les plus prometteurs sont retenus pour un essai à l'échelle semi-pilote, et les résultats des deux échelles, soit laboratoire et pilote, sont comparés.

6.1. Confirmation de la validité de la réaction d'estérification

Si la complexité de la bio-huile (plus de 200 composés) ne rend pas aisée toute confirmation directe d'une réaction d'estérification, un ensemble d'analyses différentes mais convergentes permet, sans nécessairement obtenir des données quantitatives précises sur le rendement obtenu, de valider le succès ou non de la réaction.

Ainsi, pour confirmer la formation d'esters et la diminution, voire la neutralisation des acides carboxyliques, des analyses RMN ^1H ¹² et IR¹³ ont été réalisées. Pour chaque analyse, des résultats similaires ont été obtenus avec l'éthanol et le butanol, et ce, quelles que soient les conditions de réactions. De ce fait, et par souci de concision, seul un exemple de spectre (RMN et IR) est présenté, soit celui de l'huile estérifiée avec l'éthanol, les seconds sont présentés en Annexe (Figure 39 et Figure 38).

Les spectres RMN ^1H des huiles natives et estérifiées sont présentés respectivement aux Figure 23 et Figure 24. Comme attendu, la bio-huile native (Figure 23) présente des signaux caractéristiques des acides carboxyliques

¹² La spectroscopie RMN du proton est une technique qui exploite le phénomène de résonance magnétique nucléaire pour obtenir des informations sur les groupements chimiques impliqués dans l'échantillon analysé.

¹³ La spectroscopie infrarouge (IR) est une classe de spectroscopie qui traite de la région infrarouge du spectre électromagnétique. Elle fournit d'autres informations sur la composition d'un échantillon.

(COOH) et des aldéhydes (CHO), entre 9,5 et 10 ppm, en accord avec la littérature [52]. Dans la zone située entre 5,0 et 3,0 ppm, les alcènes ainsi que les hydrogènes des fonctions alcools (OH) et éthers, principalement OCH₃, sont identifiés. Enfin, la zone située entre 3,0 et 0 ppm correspond aux protons aliphatiques. Deux pics caractéristiques peuvent également être observés à 2,10 (B-Figure 23) et 0,8 ppm (A-Figure 23), correspondant respectivement à l'acide acétique et aux groupements méthyles (CH₃) des résidus de lignine.

Dans le cas de la bio-huile estérifiée (Figure 24), la disparition du signal correspondant aux acides carboxyliques et aldéhydes entre 9,5 et 10 ppm est un premier indice en faveur du succès de la réaction d'estérification et de la réaction secondaire d'acétalisation avec les aldéhydes (Figure 8) [86]. Parallèlement, le pic à 2,10 ppm (B-Figure 24, acide acétique) décroît fortement; ce qui correspond à la neutralisation des acides organiques de l'huile. Enfin, la Figure 24 montre également l'apparition des pics caractéristiques de l'éthanol (D et C) à respectivement 3,75 et 1.23 ppm. À noter que ces signaux sont déblindés¹⁴ par rapport à l'éthanol libre (3,69 et 1.22 ppm); ce qui peut s'expliquer par la formation d'esters, groupement fortement électroattracteur. Cette modification des signaux du butanol couplée à la disparition quasi-totale des acides et des aldéhydes tend à valider la formation d'ester.

¹⁴ Si un noyau est statistiquement appauvri en électrons par la présence d'un atome plus électronégatif ou d'un groupe mésomériquement attracteur, il est alors déblindé et se déplace vers la gauche du spectre (δ plus élevé).

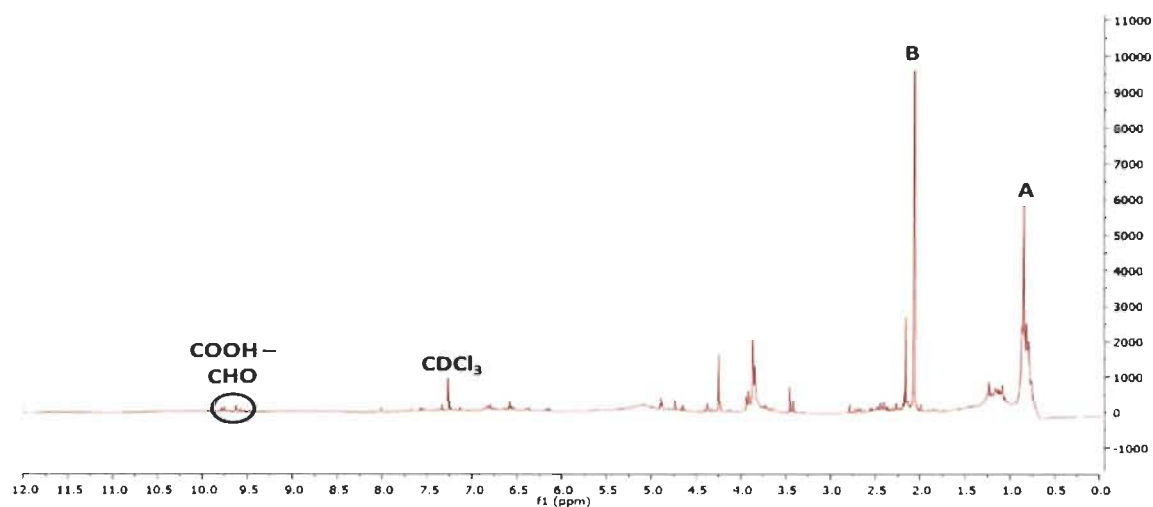


Figure 23 : Spectre RMN ^1H de la bio-huile native dans le CDCl_3 .

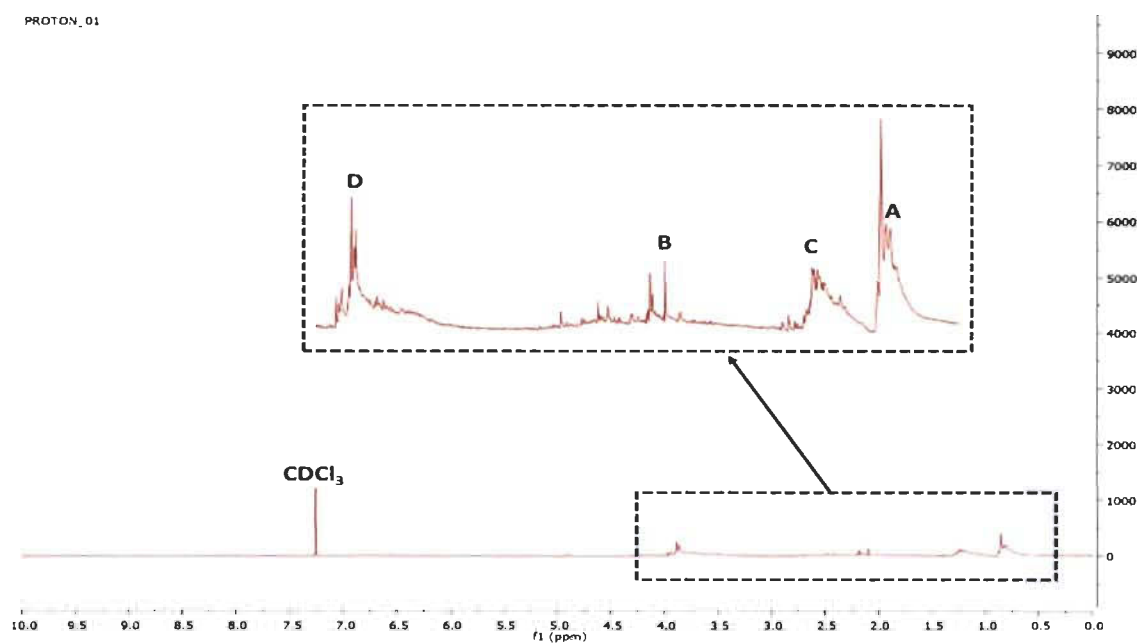


Figure 24 : Spectre RMN ^1H de la bio-huile estérifiée par l'éthanol dans le CDCl_3 .

La spectroscopie infrarouge a également été utilisée pour comparer les fonctions chimiques présentes dans les différents types d'huiles.

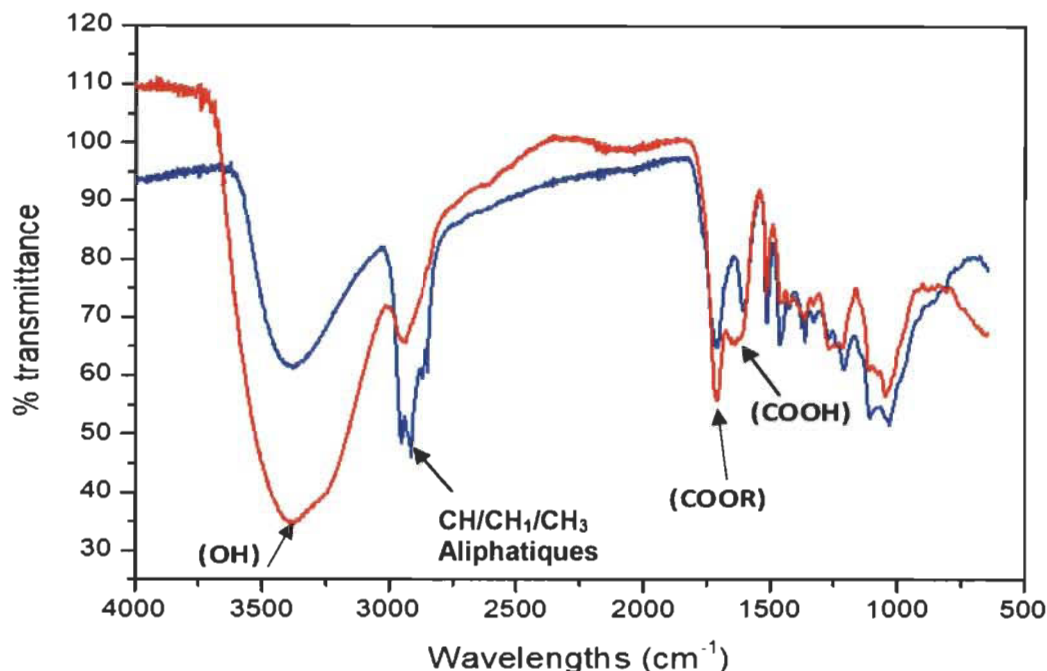


Figure 25 : Comparaison des spectres IR entre la bio-huile native (rouge) et estérifiée avec l'éthanol(bleu).

La Figure 25 présente le spectre infrarouge de la bio-huile native en rouge et de la bio-huile estérifiée avec l'éthanol en bleu. Comme attendu, les deux spectres présentent une abondance de composés chimiques correspondant à une grande variété de fonctions chimiques [53,54].

Cependant, quatre pics caractéristiques permettent de tirer des conclusions vis-à-vis de la réaction d'estérification. Premièrement, les pics à 3370 cm^{-1} et 1615 cm^{-1} correspondant respectivement aux groupements OH COOH, sont observés. Dans le cas de l'huile native, le pic à 3370 cm^{-1} est marqué conséquence de la forte présence de molécules d'eau. Une diminution de ce signal est constatée après estérification (courbe bleue). Il en va de même pour le pic des acides carboxyliques. Ces résultats sont en accord avec la formation d'esters ainsi que l'élimination progressive de l'eau par le Dean-Stark et facilitée par l'azéotrope eau/alcool. De plus, le pic des esters (COOR) à 1730 cm^{-1} , et les pics des aliphatiques à 2950 cm^{-1} et 2870 cm^{-1} augmentent nettement pour la bio-huile estérifiée comparée à la bio-huile native ; ce qui est en accord avec l'ajout de chaînes carbonées par formation des esters.

La spectrographie infrarouge montre une augmentation des esters ainsi qu'une diminution des acides carboxyliques et de l'eau après estérification de la bio-huile. De tels résultats impliquent que la réaction d'estérification a été effective.

Les analyses IR et RMN ^1H , indiquent de façon indirecte que la réaction d'estérification des bio-huiles a bien eu lieu. Cependant, il ne nous est pas possible d'en estimer le rendement.

La formation des esters ayant été validée, la seconde étape consiste à évaluer l'impact de la réaction sur les caractéristiques de l'huile. Les différentes analyses réalisées en ce sens sont présentées dans les sections suivantes.

6.2. Estérification à l'échelle laboratoire, évaluation des paramètres de réaction

Une fois confirmé la réaction d'estérification par spectrographie IR et RMN, l'étape suivante consiste à étudier l'influence des différents paramètres de la réaction. Pour ce faire, il faut estimer l'efficacité de la réaction, c'est-à-dire, déterminer si des conditions ont été plus favorables que d'autres par rapport aux besoins de nos travaux. S'il n'est pas possible de mesurer directement l'efficacité de la réaction, mais il est possible de mesurer des paramètres de l'huile influencés par celle-ci.

6.2.1. Indicateur pour quantifier le traitement

La teneur en eau est un indicateur pouvant servir à évaluer indirectement l'efficacité de la réaction. D'une part, réduire la teneur en eau sous la barre de 1 % en masse est l'un des objectifs principaux et critères de l'atteinte de nos objectifs. D'autre part, l'hypothèse est que, même si la réaction d'estérification génère de l'eau comme produit de réaction, l'estérification des acides carboxyliques réduit l'énergie de surface des constituants de la bio-huile. En effet, en remplaçant les groupements acides par les chaînes aliphatiques de l'alcool utilisé comme solvant (éthyl ou butyl), les liaisons hydrogène qui pouvaient se créer au niveau des groupements OH entre les acides et les molécules d'eau sont supprimées. Ainsi, l'eau piégée dans l'huile se retrouve libre et peut alors être plus efficacement retirée durant l'étape d'évaporation. De plus, cette élimination se retrouve d'autant

plus facilitée par la formation d'un azéotrope avec l'alcool qui abaisse la température d'évaporation du mélange eau - alcool.

La bio-huile fraîche a une teneur en eau moyenne de 20 %, en accord avec les données de la littérature. Comme discuté précédemment, il est pertinent de comparer les teneurs en eau des huiles estérifiées par rapport à une huile uniquement passée à l'évaporateur sans aucun traitement chimique ou physique préalable. Ainsi, il est possible de comparer l'influence du traitement et non les effets de l'étape d'évaporation.

Partant de ce postulat, la teneur en eau des différentes huiles (natives, évaporées et estérifiées) est un bon indicateur indirect de l'efficacité de la réaction. Il permet de déterminer les paramètres opératoires les plus prometteurs.

L'indice d'acide (ou TAN) a également été retenu comme critère de sélection. En effet, les bio-huiles sont connues pour être extrêmement corrosives, et comme indiqué précédemment (2.2.5) cette particularité empêche un grand nombre d'applications. L'estérification faisant réagir les acides carboxyliques et les alcools pour former des esters, la mesure de cette valeur avant et après traitement est directement reliée à l'efficacité de la réaction. Contrairement à la teneur en eau, la mesure du TAN s'est avérée plus complexe à mettre en place. La reproductibilité des résultats a parfois été très variable pour un même échantillon. C'est pourquoi aucun objectif chiffré n'a pu être défini, le but étant uniquement de le diminuer le plus possible afin de réduire le pouvoir corrosif des huiles. C'est pourquoi bien que l'impact de l'estérification sur l'indice d'acide soit évalué et discuté dans les sections suivantes (6.3.2), nous avons choisi de nous concentrer principalement sur les résultats de la teneur en eau pour évaluer l'influence des différents paramètres de réaction.

6.2.2. Influence de la température et du catalyseur

La Figure 26 montre l'évolution de la teneur en eau des huiles en fonction de la température de réaction et de la présence ou non de catalyseur. Ainsi, la teneur en eau de l'huile évaporée (sans traitement physique ou chimique) est de 3 % en

masse, une nette réduction par rapport à l'huile native (20 %), mais insuffisante pour atteindre les objectifs fixés dans le cadre de cette étude soit moins de 1 %. Pour les huiles estérifiées, la teneur en eau chute, et ce, quelles que soient les conditions de réaction, avec des valeurs comprises entre 0,5 % et 1,5 %, quel que soit le type d'alcool.

Ces deux premières observations confirment l'efficacité de l'élimination de l'eau et par conséquent l'efficacité de la réaction quelles que soient les conditions.

De façon plus détaillée, pour le butanol, les résultats sont excellents, à moins de 1 % d'eau en masse, dans tous les cas à 115 °C, avec ou sans catalyseur. Cependant, à 95 °C, la teneur en eau est en dessous de 1 % avec catalyseur, mais seulement à 2 % sans catalyseur.

De la même façon, avec l'éthanol, des résultats satisfaisants, soit moins de 1 % en masse, sont obtenus pour les températures de 100 °C et 70 °C, en présence de catalyseur, mais seulement d'environ 1,5 % sans catalyseur.

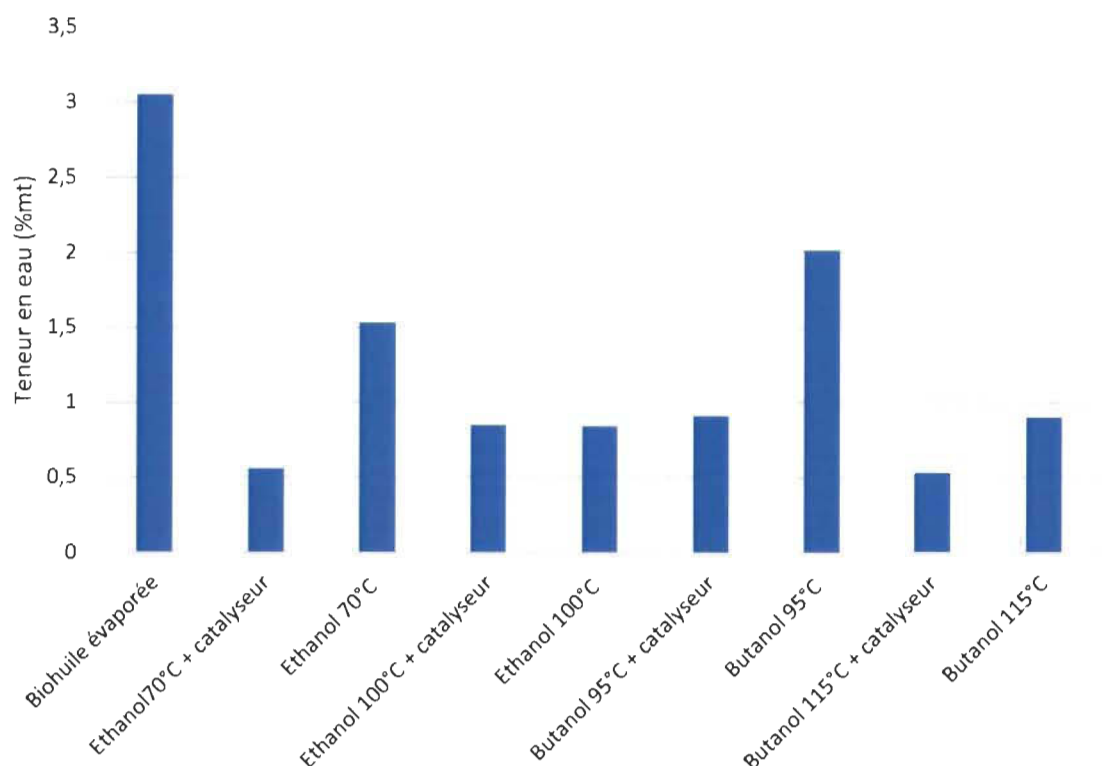


Figure 26 : Comparaison de la teneur en eau des huiles en fonctions de la température de réaction.

Plusieurs conclusions préliminaires peuvent être tirées des résultats de teneur en eau.

Premièrement, l'importance de l'étape d'estérification pour réduire la teneur en eau au-dessous de la limite de 1 % est confirmée par rapport à 3 % pour une huile qui serait uniquement évaporée. Un tel résultat appuie l'hypothèse de la réduction de l'énergie de surface permettant de libérer l'eau piégée.

Deuxièmement, à haute température (100 °C pour l'éthanol et 115 °C pour le butanol), la présence d'un catalyseur ne semble pas indispensable, menant à des gains négligeables à basse température (70 °C pour l'éthanol, 95 °C pour le butanol), et ce pour les deux types d'alcools.

Les résultats s'expliquent par l'énergie d'activation nécessaire pour la réaction. Ainsi, l'énergie d'activation nécessaire peut être fournie par chauffage; un chauffage plus important permettant de franchir la barrière énergétique et de favoriser la réaction. L'énergie d'activation nécessaire peut également être

abaissée par l'utilisation d'un catalyseur (dans notre cas un catalyseur acide), réduisant la quantité d'énergie thermique à fournir pour obtenir un résultat suffisant.

Notre approche ouvre deux possibilités de travail raisonnable pour minimiser les coûts d'opération. La première consiste à travailler à froid, à environ 70 °C pour l'éthanol et 95 °C pour le butanol, avec un catalyseur, et la seconde de travailler à chaud 95 °C et 115 °C, respectivement en absence de catalyseur.

6.2.3. Influence du ratio huile/alcool

L'influence de la stœchiométrie, le rapport massique huile/alcool, a également été explorée. Le ratio est calculé en fonction de la quantité d'alcool *versus* la quantité d'huile totale, et non pas selon la quantité d'acides présents dans l'huile ($\approx 15\text{-}20\%$ en masse). En effet, estimer de manière précise la quantité d'acides présents se révèle complexe et coûteuse (biomasse, paramètres de pyrolyse...) pour un gain sommes toutes négligeable. Dans la pratique, l'alcool est utilisé dans tous les cas en excès par rapport aux acides carboxyliques disponibles. Spécifions que le choix a été fait de raisonner en masse et non en molarité du fait de notre incapacité à déterminer précisément la quantité d'acides.

Le Tableau 17 présente l'impact du ratio d'alcool avec le butanol, tous les autres paramètres étant égaux par ailleurs, soit 115 °C en présence de catalyseur durant 150 minutes. Premièrement, l'utilisation d'un large excès de butanol (ligne 2) donne les mêmes résultats qu'un rapport 1/1 (ligne 1). À l'inverse, introduire deux fois moins d'alcool que d'huile (en masse) (ligne 3) permet d'obtenir des résultats similaires. Cependant, diminuer davantage le rapport alcool/huile (ligne 4) diminue fortement l'efficacité du traitement.

Tableau 17 Influence du ratio huile-alcool sur le traitement

| Ratio huile-alcool | Teneur en eau (%) |
|--------------------|-------------------|
| 1/1 | 0,529 |
| 1/1,5 | 0,465 |
| 1/0,5 | 0,233 |
| 1/0,3 | 0,879 |

Ainsi, il semblerait que le rapport idéal soit de 1/0,5. Un tel rapport est en accord avec les données de la littérature. Augmenter les quantités de butanol ne permet pas d'améliorer le résultat du traitement. L'excès de butanol complexifie l'étape d'évaporation car il y a plus de solvant à éliminer; ce qui augmente inutilement les coûts. À l'inverse, un rapport trop faible réduit l'efficacité du traitement. Ce qui peut s'expliquer de deux façons. D'une part, il faut une quantité suffisante de butanol n'ayant pas réagi pour former un azéotrope avec l'eau et ainsi faciliter l'étape d'évaporation. D'autre part, un déficit en solvant peut entraîner une hausse de la viscosité, rendant plus difficile l'interaction eau/alcool et limitant ainsi l'efficacité de l'étape d'évaporation.

6.2.4. Influence du temps de réaction

Tableau 18 Influence de la durée de réaction

| Durée de la réaction (min,) | Teneur en eau (%) |
|-----------------------------|-------------------|
| 150 | 0,705 |
| 100 | 1,177 |
| 50 | 0,905 |

Le Tableau 18 présente l'influence de la durée de réaction sur la teneur en eau, tous autres paramètres étant égaux par ailleurs (température de réaction 95 °C, avec catalyseur, ratio bio-huile/alcool 1/1, pour le butanol). Comme présenté au Tableau 18, un temps de réaction long permet d'obtenir la teneur en eau la plus faible. Ceci peut s'expliquer par un délai plus long de chauffage, permettant une meilleure élimination de l'eau par le Dean-Stark. Cependant, les résultats ne

démontrent pas une influence notable du temps de réaction, les valeurs obtenues étant sensiblement proches et statistiquement non significatives.

6.2.5. Influence de la nature de l'alcool

Des essais avec des mélanges des deux alcools ont été réalisés. Comme décrit par Miller et *al.* [108], l'utilisation conjointe du butanol et de l'éthanol lors de la réaction d'estérification sur des acides organiques simples n'entraîne pas d'effet de compétition. Cependant, au vu de la complexité des huiles, une série d'essais a été mise en œuvre pour identifier d'éventuelles synergies. Les résultats résumés sont présentés au Tableau 19 et de façon plus détaillée en AnnexesAnnexe I - (Tableau 35).

Dans un premier temps, les essais 4, 5, 7, et 10 ont été réalisés à 95 °C. Le point d'ébullition de l'éthanol étant de 78 °C, le Dean-Stark a été retiré afin d'éviter une élimination immédiate de l'éthanol présent dans le milieu réactionnel. Il n'est pas disponible pour la réaction. Les résultats présentés en AnnexesAnnexe I - indiquent une reproductibilité des résultats sur la teneur en eau et en acidité (essais 4, 5, 7 et 10), avec des valeurs plus ou moins inférieures à 1 % en masse pour la teneur en eau, et plus ou moins 35 mg/g pour le TAN. Les résultats sont comparables à ceux obtenus avec l'éthanol seul (Essai 9) et ne montrent pas de réelles synergies exploitables. De plus, une réelle disparité des viscosités mesurées est observée.

Les essais ont été réalisés une seconde fois à 115 °C (4', 5', 7' et 10'). Les résultats sont inférieurs à ceux obtenus à 95 °C, avec des teneurs en eau supérieures à 3 % en masse et des viscosités relativement faibles. Bien qu'il ait été possible de travailler à 115 °C, le reflux observé dans le tricol était extrêmement violent. En effet, le point d'ébullition de l'éthanol étant de 78 °C, à 115 °C le cycle liquide-gaz est extrêmement rapide entraîne une hausse de pression à l'intérieur du tricol. La réaction d'estérification n'a pas pu se faire de manière optimale car l'éthanol ne reste pas assez longtemps sous forme liquide pour réagir. De plus, les faibles viscosités mesurées sont la conséquence de la teneur en eau résiduelle

ainsi que d'un surplus de butanol qui n'a pas été éliminé, entraînant un effet de dilution.

Tableau 19 Comparaison des résultats obtenus avec les mélanges d'alcools

| Entrées | Butanol | Éthanol | T (°C) | Teneur en eau (%) | TAN (mg/g) | Viscosité (à 75 °C en cp) |
|---------|---------|---------|--------|-------------------|------------|---------------------------|
| 1 | 1 | 0 | 95 | 1,219 | 54,64 | 1135,67 |
| 2 | 1 | 0 | 95 | 1,633 | 60,96 | 111,10 |
| 3 | 0 | 1 | 95 | 1,240 | 37,94 | 3775,67 |
| 4 | 0,5 | 0,5 | 95 | 0,992 | - | 4272,33 |
| 5 | 0,5 | 0,5 | 95 | 1,029 | 34,31 | 11028,00 |
| 6 | 1 | 0 | 80 | 2,382 | 35,59 | 719,70 |
| 7 | 0,5 | 0,5 | 95 | 0,938 | 34,97 | 2139,00 |
| 8 | 0 | 1 | 80 | 1,985 | 38,97 | 310,50 |
| 9 | 0 | 1 | 95 | 0,858 | 41,07 | 2137,67 |
| 10 | 0,5 | 0,5 | 95 | 0,886 | 35,66 | 17636,00 |
| 11 | 1 | 0 | 80 | 1,310 | 50,41 | 332,17 |
| 12 | 0 | 1 | 80 | 1,211 | - | 21770,50 |
| 4' | 0,5 | 0,5 | 115 | 3,391 | 47,95 | 382,00 |
| 5' | 0,5 | 0,5 | 115 | 3,643 | 46,21 | 1437,00 |
| 7' | 0,5 | 0,5 | 115 | 4,472 | 41,66 | 1577,00 |
| 10' | 0,5 | 0,5 | 115 | 3,108 | 47,78 | 469,90 |

Bien que l'utilisation d'un mélange d'alcools apparaisse comme une voie intéressante en termes de résultats, aucune synergie forte n'a pu être mise en évidence. De plus, l'utilisation de deux composés aux températures d'ébullition éloignées (78 et 117 °C) impose une limitation stricte quant aux conditions opératoires possibles. De ce fait, la complexité introduite par l'utilisation d'un mélange d'alcools limite l'intérêt d'éventuels gains marginaux.

6.3. Effets de l'estérification sur les propriétés des huiles

6.3.1. Impact sur la teneur en eau

Comme décrit plus haut, la teneur en eau est un des facteurs les plus importants pour les applications visées. Pour rappel, la bio-huile native possède une teneur en eau de l'ordre de 20 % en masse, voire davantage dans certains pyrolyseurs; les valeurs ci-après sont comparées uniquement à l'huile évaporée par souci de pertinence et de clarté des graphiques.

La Figure 27 présente la teneur en eau moyenne pour les huiles évaporées et estérifiées en fonction de l'alcool utilisé. L'huile passée à l'évaporateur présente une teneur en eau de 3 % en masse tandis que les huiles estérifiées affichent des teneurs en eau de 1,3 % pour l'éthanol et autour de 1 % pour le butanol et le mélange éthanol/butanol. À noter que les huiles estérifiées avec l'éthanol présentent des résultats disparates et irréguliers, bien que la teneur en eau ait été drastiquement réduite. Il en résulte un écart-type largement supérieur.

Les résultats montrent qu'en termes de réduction de la teneur en eau, le butanol est plus efficace que l'éthanol, avec des résultats plus reproductibles alors que le mélange éthanol/butanol présente des résultats similaires au butanol seul. Ces résultats sont en accord avec les analyses RMN et IR et valident le potentiel de la réaction d'estérification.

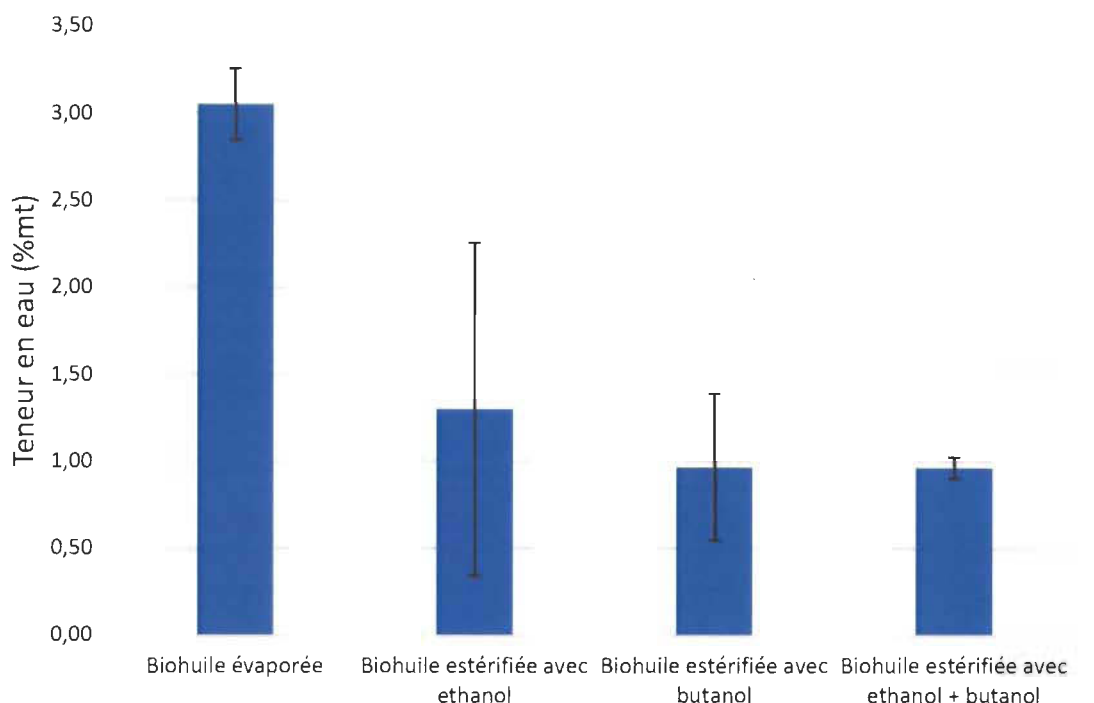


Figure 27 : Teneur en eau des huiles.

6.3.2. Impact sur l'indice d'acide total

Les huiles pyrolytiques sont corrosives, ce qui complexifie toute utilisation industrielle. Ainsi, contrôler l'acidité des bio-huiles est un défi important pour faciliter leur usage et/ou leur entreposage.

La Figure 28 présente le TAN (en milligrammes de KOH par gramme de bio-huile) des différentes huiles : évaporées à sec, estérifiées avec l'éthanol, avec le butanol ou avec un mélange des deux alcools. À titre de comparaison, le TAN de l'huile native est de 135 mg/g, mais n'est pas présenté pour des questions d'échelle. La forte acidité observée est principalement due aux acides carboxyliques tels que les acides acétique, formique, butyrique ou propionique. Après une simple évaporation, l'huile présente un TAN de 76 mg/g tandis que les huiles estérifiées présentent des valeurs de 47 mg/g, 34 mg/g et 26 mg/g, respectivement pour l'éthanol, le butanol et le mélange d'alcools.

La baisse d'acidité dans le cas de l'huile évaporée peut s'expliquer par l'évaporation des acides les plus légers, en particulier des acides acétique et

formique qui possèdent des points d'ébullition proches de celui de l'eau (118,1 °C et 100,8 °C respectivement). De plus, la littérature confirme que l'acide acétique est un des composés principaux des bio-huiles (5-20 % en masse), l'élimination de l'acide acétique explique bien la décroissance du nombre d'acide observée [63].

Comme pour la teneur en eau, l'analyse du TAN montre que l'estérification avec le butanol est plus efficace qu'avec l'éthanol. Le mélange d'alcools présente un résultat légèrement inférieur au butanol, mais insuffisant pour conclure à potentielles synergies positives.

Les résultats corroborent ceux obtenus avec la teneur en eau (Figure 27), et supportent les observations réalisées lors des analyses RMN et IR (Figure 23, Figure 24 et Figure 25).

L'acidité restante s'explique par la présence des phénols dans les dérivées de lignine qui ne sont pas touchés par l'estérification. De plus, la persistance de certains acides à longue chaîne moléculaire, et à points d'ébullition élevés (e.g. acide butyrique à 163,5 °C), n'est pas à exclure.

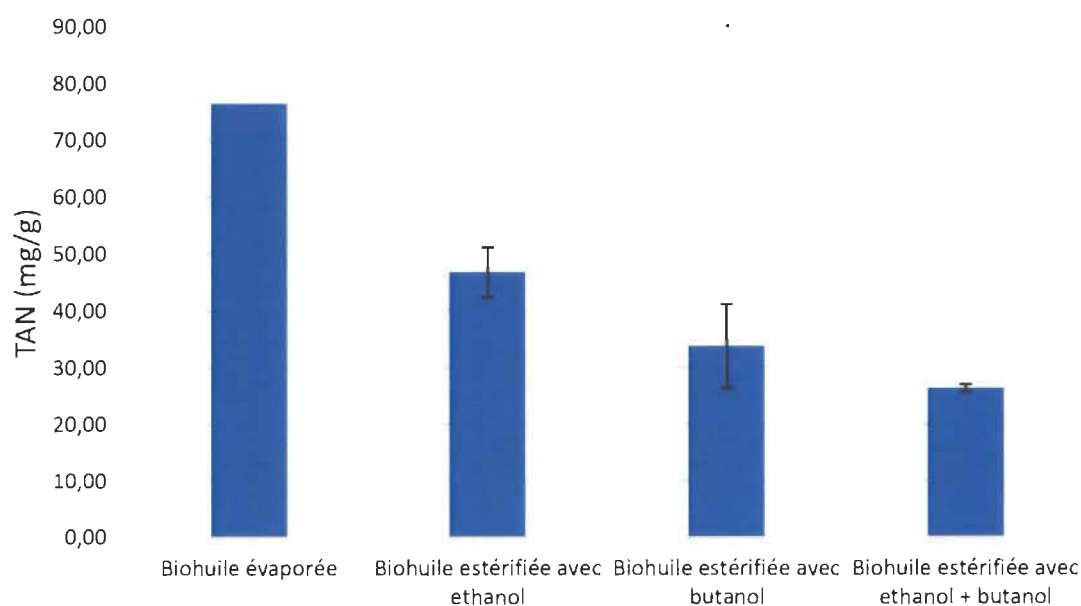


Figure 28 : TAN des huiles.

6.3.3. Impact sur la viscosité

Bien que la viscosité ne donne pas d'information spécifique sur le rendement de l'estérification, elle est directement reliée à la teneur en eau et à la masse moléculaire moyenne de l'huile. En effet, une teneur en eau élevée implique un effet de dilution qui diminue la viscosité. De la même façon, plus le nombre de petites molécules de faible poids moléculaire est grand, et plus la viscosité diminue. Ainsi, l'évolution de la viscosité permet d'appréhender l'évolution de la teneur en eau et la présence ou non de réactions de polymérisation. La viscosité est un paramètre clef pour la manipulation et la tenue des bio-huiles en vue d'une utilisation industrielle sujet de nombreux travaux. Ainsi, l'ajout de méthanol est utilisé pour contrôler la viscosité et augmenter la valeur énergétique des huiles, pour des utilisations en carburant [109].

La viscosité des huiles natives est faible, de 12 cp à 75 °C. Cette valeur est en grande partie expliquée par une forte teneur en eau (20 %). La Figure 29 présente les viscosités des différentes huiles. Par souci d'échelle, la viscosité des huiles natives de 12 cp n'est pas représentée. L'huile après évaporation présente une viscosité de 20,000 cp tandis que les huiles estérifiées sont à 1850 cp pour l'éthanol, 575 cp pour le butanol et 8770 cp pour le mélange éthanol-butanol.

Dans le cas de l'huile après évaporation, la viscosité est la conséquence directe de deux phénomènes : la réduction de la teneur en eau, donc de la dilution et l'apparition de réactions de cross-polymérisation entre les diverses composantes de la bio-huile, déclenchées par l'action conjointe d'un apport de chaleur et de la pression. La littérature confirme que la distillation des bio-huiles est difficile en raison de ces phénomènes [92].

L'étude de la reproductibilité des mesures de viscosité montre que deux échantillons traités dans les mêmes conditions peuvent donner des mesures très différentes. La Figure 26 indique des écarts-types importants. Cependant, le traitement par un alcool seul permet d'obtenir des gammes de viscosités relativement stables, comparé à une simple évaporation. Dans le cas de la viscosité plus faible obtenue avec le butanol, nous supposons que celui-ci n'aurait

pas été entièrement éliminé contrairement à l'éthanol. Ceci expliquerait d'une part la plus haute viscosité observée malgré une chaîne carbonée plus longue, et d'autre part les écarts importants observés avec le mélange d'alcools. Ainsi, plus de résidus de butanol se retrouveraient dans l'huile finale pour la fluidiser.

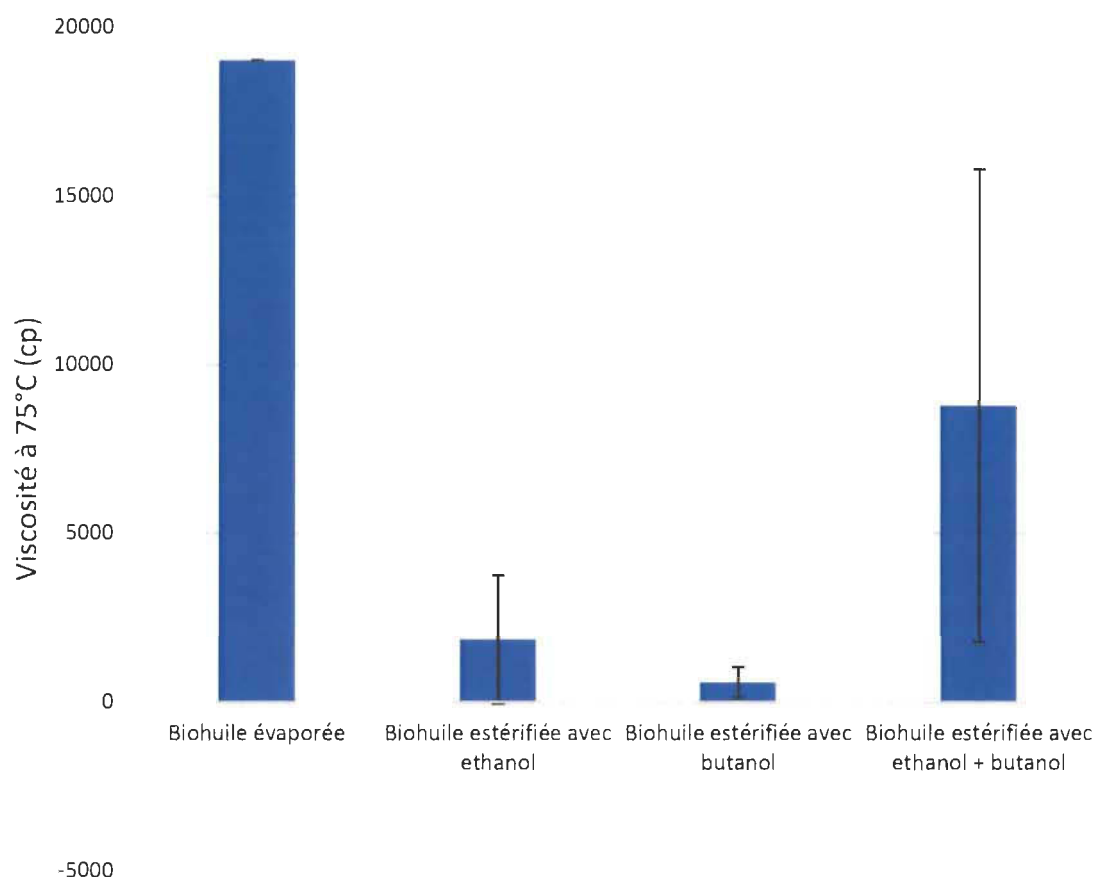


Figure 29 Viscosités des huiles

6.3.4. Dégradation thermique des bio-huiles

La dégradation thermique des huiles n'a pas de lien direct avec l'estérification. Cependant, les analyses de dégradation thermique (TGA) ont été effectuées à la fois sur les huiles natives et estérifiées afin d'obtenir plus d'informations sur la répartition entre composés légers et composés lourds. L'analyse TGA donne de l'information sur la résistance thermique des huiles, une information utile pour plusieurs voies de valorisation potentielles.

Les résultats de TGA sont présentés à la Figure 30. La bio-huile native (courbe noire) présente une forte perte de masse dès 100 °C. La perte correspond à l'eau ainsi qu'aux composés les plus légers comme l'acide formique, l'acétone et l'acide acétique ; l'eau et l'acide acétique étant présents en grande quantité. La seconde dégradation qui a lieu autour de 250-300 °C correspond à la décomposition des hémicelluloses. Enfin, une dernière décomposition après 400 °C correspond à la lignine et à la cellulose qui n'ont pas été dégradées par la pyrolyse, en accord avec les travaux décrits par Isa *et al.* [149].

Étonnamment, le même comportement est observé pour les huiles estérifiées avec le butanol, à l'exception de la dernière phase de dégradation correspondant aux lignines et à la cellulose. A l'inverse, les huiles estérifiées avec l'éthanol sont plus stables vis-à-vis de la dégradation thermique et ne commencent à se dégrader que vers 150 °C. Elles présentent également le même comportement que les huiles estérifiées au butanol après 300 °C.

Un comportement similaire aurait été attendu pour les huiles estérifiées avec l'éthanol et le butanol. En effet, les résultats précédents tendent tous à prouver qu'estérifier au butanol ou à l'éthanol induit les mêmes conséquences sur les huiles : une diminution de la teneur en eau, une diminution de l'acidité et une augmentation de la viscosité. De plus, la teneur en eau des huiles estérifiées est dans chaque cas proche de la valeur de 1 % en masse. Il est logique de supposer que la diminution de la quantité de composés légers de l'huile (eau, acides organiques) observée induise une dégradation thermique des huiles retardée par rapport à la bio-huile native.

Ce comportement étant observé avec l'éthanol, l'hypothèse formulée préalablement pour expliquer les résultats observés pour les viscosités, soit la présence de butanol non-éliminé, est ainsi confirmée. Le butanol possède une température d'ébullition plus élevée que l'éthanol, 118 °C contre 78 °C, et est par conséquent plus difficile à éliminer. De ce fait, la perte de masse qui s'observe à des températures légèrement supérieures à 100 °C dans le cas de l'huile traitée au butanol (courbe rouge) correspond au butanol en excès n'ayant pas été

éliminé ; les teneurs en eau et en acide étant sensiblement les mêmes que pour les huiles traitées à l'éthanol (courbe verte).

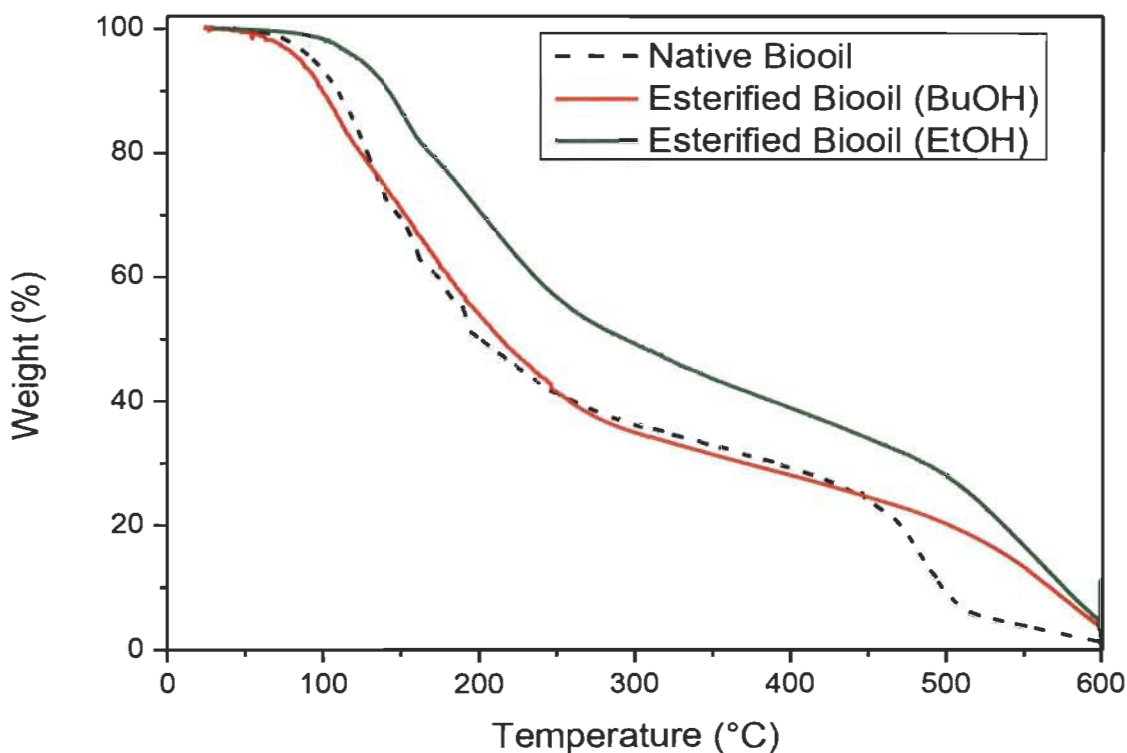


Figure 30 : TGA des huiles natives (pointillé), estérifiées avec du butanol (rouge) et de l'éthanol (vert).

Pour fins de validation à plus grande échelle, les conditions optimales déterminées en laboratoire sont utilisées à l'échelle pilote.

6.4. Estérification de la bio-huile à l'échelle pilote

L'efficacité d'une réaction n'est pas nécessairement reproduite de l'échelle de laboratoire à une plus haute échelle (pilote, démonstration ou industrielle), en particulier lorsque des produits aussi complexes que la bio-huile sont utilisés. De ce fait, il est important d'augmenter progressivement l'échelle à laquelle la réaction est mise en œuvre afin de valider les conclusions déjà établies, et s'assurer que de nouveaux phénomènes ne viennent pas modifier les choix d'opérations.

Pour valider nos résultats à plus grande échelle, des essais avec des quantités de 200, 300, 500 et 600 mL d'huiles ont été réalisées avant de passer à une échelle

pilote de 6 L. Les conditions d'opérations retenues sont une température de 115 °C, un temps de 120 minutes de réaction en absence de catalyseur, et un rapport bio-huile/alcool de 1/0,5. Concernant l'alcool, l'utilisation du butanol a été retenue, car il donne non seulement les résultats les plus reproductibles mais il est simple à mettre en œuvre. Le mélange butanol-éthanol n'a pas été retenu au vu des problématiques de sécurité : atteindre le reflux du butanol impliquant une réaction violente de l'éthanol. La supériorité du butanol s'explique en partie par le fait qu'une chaîne carbonée plus longue a tendance à décroître la solubilité de l'eau avec de l'huile estérifiée, comparativement à des alcools à chaînes plus courtes tels que l'éthanol. Le phénomène est nettement visible lorsqu'on compare la solubilité dans l'eau de deux esters : l'acétate de butyle et l'acétate de méthyle, respectivement à 0,68 g/100 mL et 25 g/100 mL.

Le choix de la voie de l'estérification à haute température et sans catalyseur, par rapport à une plus basse température avec catalyseur, a été dicté par l'impossibilité concrète d'utiliser l'Amberlyst 15 sur des quantités d'huile supérieures à 500 mL. En effet, l'Amberlyst 15 se présente sous forme de billes de résine, filtrées directement après réaction. Dans le cas de quantités supérieures à 500 mL, il a été constaté que les billes sont broyées durant la réaction, créant une pâte visqueuse impossible à séparer de la bio-huile. L'écrasement des billes est probablement dû à la forte viscosité des huiles et aux forces de pression qui s'appliquent à l'intérieur de l'huile durant la réaction.

Le Tableau 20 présente les propriétés principales des bio-huiles natives et estérifiées au butanol au laboratoire et à l'échelle pilote (6 L). La teneur en eau est en accord avec les résultats obtenus au laboratoire, dépassant même ceux-ci avec une valeur de 0,32 %, par rapport à environ 1 % en masse en laboratoire. La viscosité apparaît quant à elle beaucoup plus élevée à l'échelle pilote avec une viscosité de 4208 cp à 75 °C par rapport à 575 cp en laboratoire. Concernant l'acidité, les huiles estérifiées à l'échelle pilote présentent un TAN inférieur à 1 mg/g par rapport à environ 30 mg/g en laboratoire. L'huile native utilisée pour l'estérification à l'échelle pilote contenait initialement moins d'eau et d'acides que

celles utilisées à l'échelle de laboratoire, respectivement 16,5 vs 20 % en masse et 56,1 vs 100 mg/g; ce qui a pu avoir un impact sur les résultats. Un TAN inférieur à 1 mg/g signifie en pratique qu'aucun point d'équivalence n'a pu être déterminé avec la méthode utilisée, et ce, même en modifiant la concentration de l'échantillon d'huile pour augmenter la sensibilité de détection.

Les résultats précédents, obtenus à partir d'au moins trois à cinq expériences indépendantes, montrent que l'estérification à l'échelle pilote, avec les paramètres préalablement déterminés à l'échelle laboratoire, donne d'excellent résultats.

Tableau 20 Propriétés de la bio-huile native et estérifiée à l'échelle laboratoire et pilote

| | Teneur en eau (%) | coefficient de variation (%) | TAN (mg/g) | coefficient de variation (%) | Viscosité (cp) | coefficient de variation (%) |
|---|-------------------------|---------------------------------------|------------------|---------------------------------------|-------------------|---------------------------------------|
| Huile native | 16,5 | 2,7 | 56,1 | 2,5 | 34 | 6,8 |
| Huile estérifiée (échelle pilote) | 0,32 | 1,4 | <1 ¹⁵ | <1 ¹⁵ | 4208 | 9,9 |
| Huile estérifiée (échelle laboratoire) | 0,96 | 0,4 | 34 | 7,5 | 575 | 25 |

Les échelles pilotes et laboratoires présentent des résultats similaires en termes de réduction de la teneur en eau, de l'acidité et d'augmentation de la viscosité. Cependant, la réduction plus importante qu'attendue de l'acidité et l'augmentation plus significative de la viscosité semblent confirmer l'hypothèse de la persistance de butanol après évaporation à l'échelle laboratoire.

¹⁵ La valeur de TAN est inférieure à 1 mg/g d'après la méthode « Application Bulletin AB-404_1_EN »

L'évaporateur rotatif utilisé à l'échelle pilote, relié à deux pompes à palettes, crée un vide plus important que celui disponible au laboratoire. Les acides à températures d'ébullition plus élevées (e.g. acide butyrique) et le butanol ont probablement été éliminés totalement; les valeurs faibles de teneur en eau et d'acidité appuyant notre explication.

Pour valider notre hypothèse, une analyse TGA a été réalisée sur les huiles estérifiées à l'échelle pilote. Les résultats présentés à la Figure 31 montrent qu'à l'échelle pilote, avec un évaporateur plus puissant, l'huile estérifiée avec le butanol adopte le même comportement que celle estérifiée avec l'éthanol en laboratoire; ce dernier ayant un point d'ébullition plus faible, le vide du laboratoire reste suffisant pour l'éliminer.

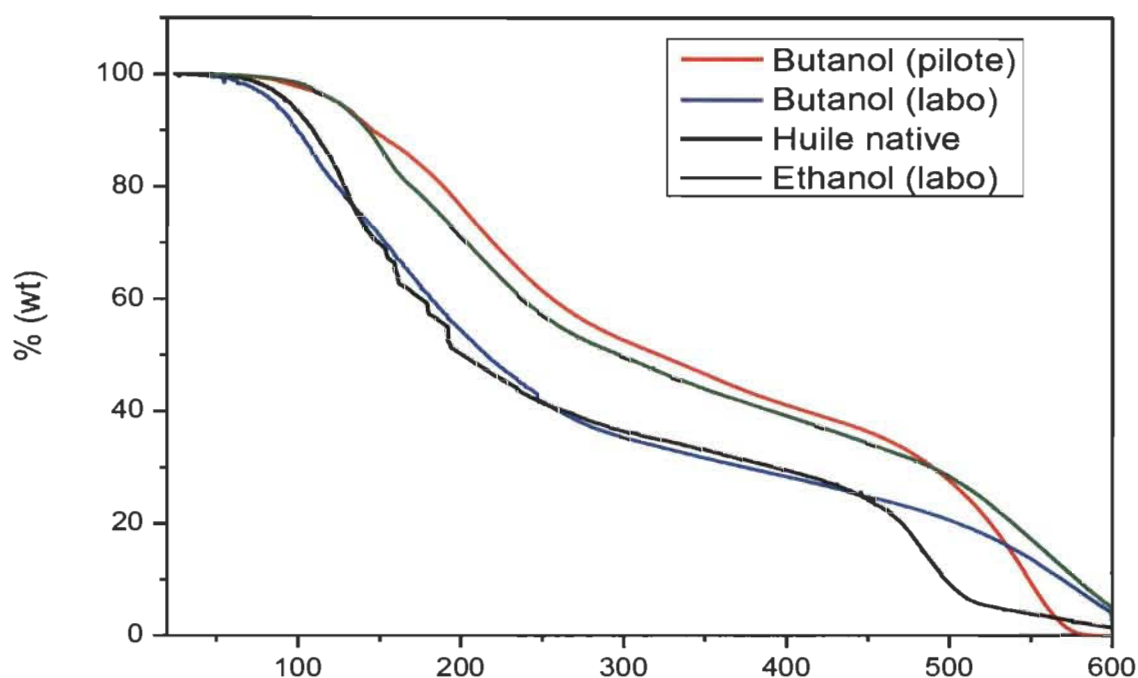


Figure 31 TGA des bio-huiles natives et estérifiées à l'échelle semi-pilote et laboratoire

Les premiers résultats à l'échelle pilote valident l'intérêt d'estérifier les huiles ainsi que la possibilité de déployer la méthode à plus grande échelle sans pertes notables de gains et d'envisager des utilisations industrielles potentielles qui restent à explorer.

6.5. Intérêt de l'estérification pour les bitumes du partenaire industriel

La réaction d'estérification montre un réel potentiel pour retarder/limiter le phénomène de vieillissement *via* la réduction de la teneur en eau et en acide, et permettre ainsi l'utilisation des bio-huiles dans les bitumes de notre partenaire. Bien que le pouvoir stabilisant de l'estérification sur les huiles soit discuté au chapitre suivant, la réaction montre déjà certains avantages.

Premièrement, les deux voies potentielles, à savoir opération à basse température avec catalyseur et opération à haute température sans catalyseur, permettent d'initier des études technico-économiques sommaires. Dans nos travaux, l'option sans catalyseur a été retenue pour la mise à l'échelle en fonction du type de catalyseur employé et le potentiel de le récupérer pour d'éventuelles réutilisations. Il est envisageable de proposer un autre catalyseur plus aisé de séparer de l'huile, ou qui pourrait demeurer dans l'huile. Un catalyseur candidat, déjà évoqué dans cette thèse, est le charbon qui est naturellement acide. Le charbon étant un produit de la pyrolyse, il est disponible directement, sans coût additionnel significatif par rapport à l'achat d'un catalyseur externe. Si les deux options nécessitent une validation à large échelle et des calculs de coûts, elles ont toutefois le mérite d'apporter une certaine flexibilité quant à l'implémentation d'un tel traitement à grande échelle.

Deuxièmement, l'estérification a prouvé qu'elle est capable de réduire drastiquement la teneur en eau et en acide de l'huile (Tableau 20), au point de la rendre à priori utilisable pour des applications industrielles, par exemple certains bitumes de notre partenaire. La prochaine étape consiste ainsi à produire de grandes quantités d'huiles estérifiées pour réaliser des tests d'addition dans les bitumes du partenaire avec différents pourcentages. Il sera ainsi possible de déterminer la compatibilité et l'influence de la substitution du bitume par de l'huile pyrolytique traitée, sur les propriétés du produit final. En cas de réussite d'une substitution à des pourcentages significatifs de l'ordre de 15 à 30 % en masse,

des pourcentages cités dans la littérature pour les asphaltes, et ce, sans dégradation des propriétés, un marché conséquent pour les huiles estérifiées devient probable.

Troisièmement, l'augmentation contrôlée de la viscosité, observée à l'échelle pilote, est plus satisfaisante que les résultats versatiles obtenus en laboratoire. En effet, les produits bitumineux nécessitent une grande viscosité même à haute température pour garantir la tenue du produit final à température d'utilisation qui est typiquement entre -40°C et $+40^{\circ}\text{C}$. Cependant, il faut aussi que la bio-huile reste fluide à des températures de $100-150^{\circ}\text{C}$ afin de rester manipulable et utilisable. L'augmentation de la viscosité doit donc pouvoir être contrôlée pour ne pas obtenir la formation d'une pâte inutilisable lors des tentatives de distillation des huiles [92].

Cependant, il reste des limitations à surmonter et des questions à répondre. Premièrement, l'estérification ne permet pas de réduire suffisamment la perte de masse en dessous de 200°C lorsque les huiles sont chauffées. C'est un problème important pour un des procédés de notre partenaire car l'huile doit être mélangée autour de 200°C avec le bitume. Une trop grande perte de masse par évaporation de composés légers pourrait ainsi occasionner une grande quantité de vapeurs toxiques difficiles à gérer et poser de sérieux risques de sécurité. De plus, la perte de rendement est non négligeable lorsque des pertes de masse de 30 à 40 % sont constatées avant 250°C . L'étape d'évaporation plus efficace utilisée à l'échelle pilote donne une latitude d'opération en évacuant en amont un plus grand nombre de molécules ayant un point d'ébullition situé avant 200°C . Des analyses de TGA lors de prochains essais pilotes permettraient d'avoir une réponse. Cependant, l'estérification ne permet pas de faire totalement disparaître tous les composés légers, principalement issus de la dégradation de la cellulose et des hémicelluloses. Une solution serait, tel que proposé au chapitre 5 de cette thèse, de disposer d'un système de condensation fractionné le plus performant possible afin de récupérer dès l'étape de la pyrolyse une fraction lourde utilisable pour les bitumes et une fraction légère utilisable pour des utilisations énergétiques. Une

fraction lourde « pure » aurait pour avantage de nécessiter moins d'alcools, car ayant moins d'acides à estérifier, ainsi qu'une meilleure viscosité et moins de composés volatils ($T_{eb} < 200\text{ °C}$).

D'autres questions demeurent concernant d'une part le comportement thermique de la bio-huile en termes de rhéologie, à savoir l'évolution de la viscosité des huiles estérifiées entre 75 °C et 250 °C . Le comportement de l'huile estérifiée en fonction de la température est important pour la manipulation de la bio-huile dans les procédés, et pour valider la nature des dégradations subies à de telles températures. D'autre part, le point éclair qui a une importance en ce qui concerne les aspects sécurité et manipulation du procédé, doit être le plus haut possible. Une valeur acceptable pour ce projet est donc en grande partie conditionnée à la présence de volatils modifiant la valeur du point éclair. Enfin, la compatibilité avec les polymères qui sont utilisés en conjonction avec les bitumes dans certains produits est un aspect qui nécessiterait, mais hors sujet de notre thèse, une étude approfondie. Une approche empirique consistant à placer les différents polymères dans l'huile et les mélanges huile-bitume pour valider leur solubilité est envisageable au niveau industriel. En laboratoire, la détermination de paramètres de solubilité, comme les paramètres de solubilité de Hansen¹⁶, des mélanges huile-bitume et leur comparaison avec ceux des polymères peuvent fournir des indications théoriques sur leur compatibilité, soit leur capacité à former une solution. En effet, deux composés ayant des paramètres de solubilités proches seront plus facilement amenés à être compatibles.

¹⁶ Les paramètres de solubilité de Hansen ont été développés par Charles M. Hansen en 1967 comme un moyen de prédire si un matériau peu se dissoudre dans un autre et former une solution. Ils sont basés sur l'idée de « qui se ressemble s'assemble » soit que des molécules ayant des paramètres de solubilité proches seront capable de former une solution.

6.6. Conclusions sur l'estérification

La réaction d'estérification a été évaluée sur des bio-huiles issues d'un pyrolyseur à lit fluidisé, disposant de caractéristiques proches de l'échelle industrielle. Les résultats de spectrographie IR et RMN ont permis de confirmer le succès de la réaction avec la diminution des fonctions acides et l'apparition de fonctions esters.

L'hypothèse selon laquelle l'estérification réduit l'énergie de surface de la bio-huile semble confirmée. En effet, l'estérification favorise la libération de l'eau qui peut ensuite être éliminée par évaporation sous vide. Nous l'avons confirmé en comparant la teneur en eau des huiles estérifiées par rapport aux huiles ayant uniquement subi une étape d'évaporation. La teneur en eau des huiles a été utilisée comme indicateur indirect de la réaction.

Nous avons montré que le temps de réaction n'a que peu d'influence sur le résultat final. En outre, un huile/alcool de 1/0,5 a été défini comme le meilleur compromis. Deux stratégies différentes ont été proposées. La première consiste à estérifier à haute température en absence de catalyseur, la seconde, à estérifier à plus basse température en présence d'un catalyseur acide (Amberlyst 15). Cependant, avec l'Amberlyst 15, la seconde option n'est pas possible lorsque la quantité d'huile à estérifier dépasse 500 mL en raison de l'écrasement de la structure du catalyseur qui est ensuite impossible à extraire du milieu.

Concernant le type d'alcool, le butanol s'est avéré légèrement plus efficace et surtout plus consistant dans les résultats que l'éthanol. Cet avantage est probablement dû à la longueur de la chaîne du butanol qui décroît la solubilité des molécules estérifiées dans l'eau. En outre, le mélange butanol/éthanol produit des résultats proches de ceux du butanol, bien que des écarts aient été observés, en particulier sur la viscosité. L'analyse des écarts nécessiterait plus de travaux avant de pouvoir conclure sur d'éventuels avantages. Dans nos travaux, pas de synergies positives nettes n'ont pu être identifiées.

Les conditions optimales sont donc l'estérification avec le butanol, à 115 °C sans catalyseur et avec un rapport huile/alcool de 1/0,5.

Dans tous les cas, l'estérification a permis de diminuer la teneur en eau de la bio-huile qui passe de 3 % en masse pour l'huile évaporée à moins de 1 %; ce qui est conforme aux conditions demandées pour les utilisations du partenaire industriel. L'estérification a également permis de diminuer drastiquement l'acidité de plus de 60 %, l'indice d'acide atteignant ainsi un plateau autour de 35 mg/g à 40 mg/g. L'acidité résiduelle résulte vraisemblablement soit d'acides n'ayant pas été estérifiés, soit d'acides au poids moléculaire trop grand pour avoir été évaporés. La réaction a également eu un impact sur la viscosité ainsi que sur la dégradation thermique. Ainsi, la viscosité augmente de façon modérée lorsque l'huile est estérifiée avant de traverser l'évaporateur rotatif. Les analyses de viscosité et de dégradation thermique ont également permis de mettre en évidence l'influence de l'étape d'évaporation, en particulier lorsque celle-ci est insuffisante. Dans ce cas, le solvant en excès demeure dans l'huile, ce qui diminue la viscosité et augmente les pertes par évaporation à basse température (c'est-à-dire avant 200 °C dans le cas des asphaltes).

Les résultats ont été confirmés par l'estérification à l'échelle pilote de 6 L, suivi d'une étape d'évaporation sous vide avec un équipement plus performant qu'en laboratoire selon les paramètres optimaux déterminés précédemment. Ainsi, la teneur en eau a été réduite sous la barre de 0,5 % en masse, mieux qu'en laboratoire. La quantité d'acide a été réduite en-dessous de 1 mg/g confirmant une meilleure élimination des acides, y compris de fort poids moléculaire. La viscosité a augmenté pour atteindre 4200 cp à 75 °C par rapport à seulement 500 cp à l'échelle de laboratoire. Ces différents éléments confirment le succès de l'estérification à l'échelle pilote où une étape d'évaporation plus performante a permis de retirer plus d'eau, plus d'acide et plus de solvant en excès.

Les résultats du traitement par estérification sont prometteurs. Cependant, davantage d'essais, en particulier à l'échelle pilote, seraient nécessaires pour confirmer avec plus de certitude certaines hypothèses.

Le traitement par estérification n'est cependant pas suffisant pour réduire suffisamment la perte de masse lors du chauffage pour les températures

inférieures à 200 °C. C'est un point critique pour le produit principal ciblé par notre partenaire mais pas nécessairement inacceptable pour d'autres utilisations. Pour y remédier, la combinaison d'un traitement de type estérification et une condensation fractionnée performante pourraient offrir une voie intéressante vers une huile d'une qualité suffisante pour le produit cible de notre partenaire.

Enfin, le pouvoir stabilisant dans le temps du traitement par estérification doit être déterminé, ce qui confirmerait encore davantage l'attrait de la méthode.

Chapitre 7 Étude de la stabilité des huiles pyrolytiques



Le chapitre est la base d'un article en cours de révision interne avant soumission au Journal of Analytical and Applied Pyrolysis : « *A comparison of three aging procedures on native and esterified pyrolytic oils from forestry biomass.* », par C. VILLEMONT, O. REZAGUI, D. MONTPLAISIR et P. MANGIN, qui traite du vieillissement des huiles pyrolytiques. Il compare trois méthodes de vieillissement forcé afin de déterminer celle qui représente le mieux le phénomène de vieillissement sur de longues périodes. De plus, il traite également de l'impact de l'estérification sur la stabilité des huiles.

Derrière le terme de vieillissement, se retrouve la description de l'évolution des propriétés physico-chimiques des bio-huiles au cours du temps. En effet, celles-ci n'atteignent pas un équilibre thermodynamique lors de leur condensation et continuent de ce fait à réagir. Comme discuté précédemment (2.2.3), le vieillissement a été particulièrement étudié dans les années 2000 avec une grande étude de l'IEA ayant entre autres objectifs d'établir une procédure standard pour mesurer le vieillissement [65]. La méthode proposée par IEA consiste en un vieillissement forcé en tubes scellés à 80 °C pendant 24 h pour simuler approximativement un mois de vieillissement naturel. Cependant, la méthode présente des limites, en particulier lorsqu'il s'agit de simuler des vieillissements plus longs. En effet, pour simuler de plus longues périodes, la logique impose d'augmenter le temps dans l'étuve de façon proportionnelle, soit 48 h pour deux mois, 72 h pour trois mois, etc. La quantité d'énergie significative fournie à la bio-huile sous forme de chaleur pourrait être capable de permettre et/ou de stimuler des réactions chimiques qui n'auraient pas lieu à température ambiante. Des problématiques similaires sont rencontrées dans les industries, où les composés sont particulièrement sensibles à la température, en particulier dans l'industrie pharmaceutique. De ce fait, d'autres méthodes ont été développées, notamment

la méthode à 40°C et 75 % d'humidité. Dans de telles conditions, une semaine en chambre climatique correspondrait à un mois de vieillissement naturel. La méthode présente l'avantage de fournir une quantité d'énergie nettement moindre, et donc d'induire potentiellement moins de réactions parasites sur de longues périodes. Le chapitre précédent a en effet démontré que la réaction d'estérification, qui se produit naturellement dans l'huile même sans ajout externe, est fortement accélérée à haute température. Le cas des huiles uniquement évaporées à l'évaporateur rotatif indique que l'apport de chaleur et la faible pression combinés induisent une forte augmentation de la viscosité qui correspond à une accélération des réactions de vieillissement. La méthode à 40 °C et 75 % d'humidité est d'ores et déjà employée par notre partenaire industriel pour mesurer le vieillissement de ses propres produits; ce qui renforce l'intérêt de la reproduire dans le cadre de nos travaux.

Dans un premier temps, le chapitre analyse l'impact du vieillissement sur les propriétés des huiles natives et estérifiées, et par extension l'influence du traitement par estérification. Dans un second temps, une comparaison de deux protocoles de vieillissement accéléré est réalisée : la méthode standard de l'IEA à 80 °C et la méthode à 40 °C et 75 % d'humidité, le vieillissement naturel et non forcé faisant office de référence.

7.1. Évolution des propriétés des huiles

Pour suivre l'évolution des huiles, trois paramètres sont mesurés. La viscosité dont découle l'indice de vieillissement qui est habituellement utilisé pour qualifier le vieillissement des huiles. L'indice de vieillissement est simplement le rapport entre la viscosité à un temps donné et la viscosité initiale. Si l'indice reste proche de 1, l'huile est dite « ne pas vieillir ». Plus l'indice augmente, *i.e.* plus la viscosité de l'huile augmente, plus elle est dite « vieillir ». La viscosité est le paramètre traditionnellement retenu car elle est directement reliée aux réactions de polymérisation qui surviennent au cours du temps. La teneur en eau et l'indice d'acidité sont les deux autres indices retenus, car leurs évolutions donnent des

informations sur l'évolution de l'huile. En effet, nombre de réactions constituant le phénomène de vieillissement font intervenir les acides carboxyliques et l'eau comme réactifs et/ou produits (Figure 8 et Figure 9) [55].

7.1.1.Évolution de la viscosité — indice de vieillissement

L'évolution de l'indice de vieillissement des huiles natives est présentée à la Figure 32, et celui des huiles estérifiées à la Figure 33, en fonction des mois équivalents de vieillissement naturel.

Dans le cas des huiles natives, une augmentation de l'indice de vieillissement d'un facteur 1,5 les deux premiers mois est observée, avant d'atteindre un plateau jusqu'au huitième mois équivalent. Le résultat est cohérent avec la littérature et la théorie. Ainsi, les huiles atteignent relativement rapidement un équilibre thermodynamique, les espèces les plus réactives ayant achevé leur conversion. En l'absence d'apport d'énergie significatif de l'extérieur, les réactions de cross-polymérisation sont limitées et la viscosité reste stable. Pour les huiles traitées à 40 °C, la tendance suit le vieillissement naturel, avec une augmentation sur les deux premiers mois suivis d'un plateau. Bien que l'indice de vieillissement soit légèrement plus élevé, le comportement des deux courbes (grises et vertes – Figure 29) reste relativement identique, la différence d'indice de vieillissement pouvant être imputée au chauffage à 40 °C qui peut favoriser les réactions initiales. Dans le cas de l'huile soumise au protocole standard à 80 °C (courbe bleue – Figure 29), le comportement apparaît beaucoup plus erratique. Bien que la tendance semble être la même sur les deux premiers mois que pour les huiles naturelles à 40 °C, par la suite une forte augmentation de la viscosité sur les mois suivants est observée, soutenant l'hypothèse de l'apparition de réactions artificielles.

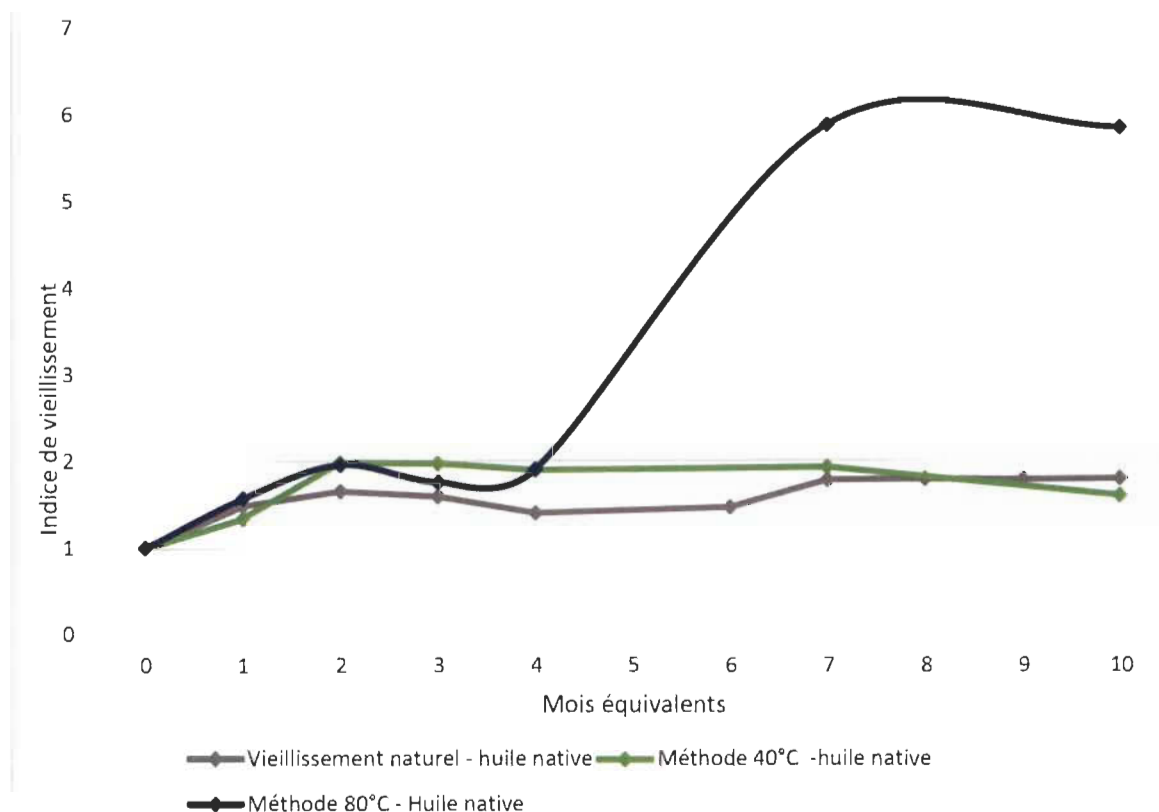


Figure 32 Évolutions de l'indice de vieillissement des huiles natives en fonction du vieillissement

Parallèlement, la Figure 33 présente l'évolution de l'indice de vieillissement des huiles estérifiées en fonction des mois de vieillissement équivalents. Premièrement, l'huile estérifiée vieillissant naturellement présente une stabilité bien supérieure à l'huile non traitée décrite précédemment, avec de très légères variations de viscosité de l'ordre de 10 à 20 %, contre 200 % pour les huiles non traitées.

De la même façon, l'huile estérifiée vieillie suivant la méthode à 40°C présente une stabilité remarquable, très proche du comportement observé pour l'huile vieillie naturellement, avec une viscosité n'évoluant pas au cours du temps.

Enfin, les huiles estérifiées vieillies suivant la méthode à 80°C présentent un comportement similaire aux huiles vieillies suivant les deux autres méthodes durant les quatre premiers mois équivalents, puis divergent avec une augmentation marquée de la viscosité entre le quatrième et le septième mois

équivalent, pour atteindre un plateau avec une augmentation de la viscosité de près de 350 %.

Les résultats confirment la réussite du traitement proposé pour stabiliser les huiles en termes d'évolution de la viscosité. Les résultats divergents obtenus avec la méthode à 80 °C peuvent être expliqués par l'apport important d'énergie sous forme de chaleur qui entraîne des réactions artificielles induisant l'augmentation significative de la viscosité. Enfin, l'huile estérifiée ayant été purifiée de ses acides organiques, il est raisonnable de supposer que les réactions de condensation de type estérification et acétalisation sont à éliminer, et donc que les réactions artificielles observées sont probablement de type polymérisation.

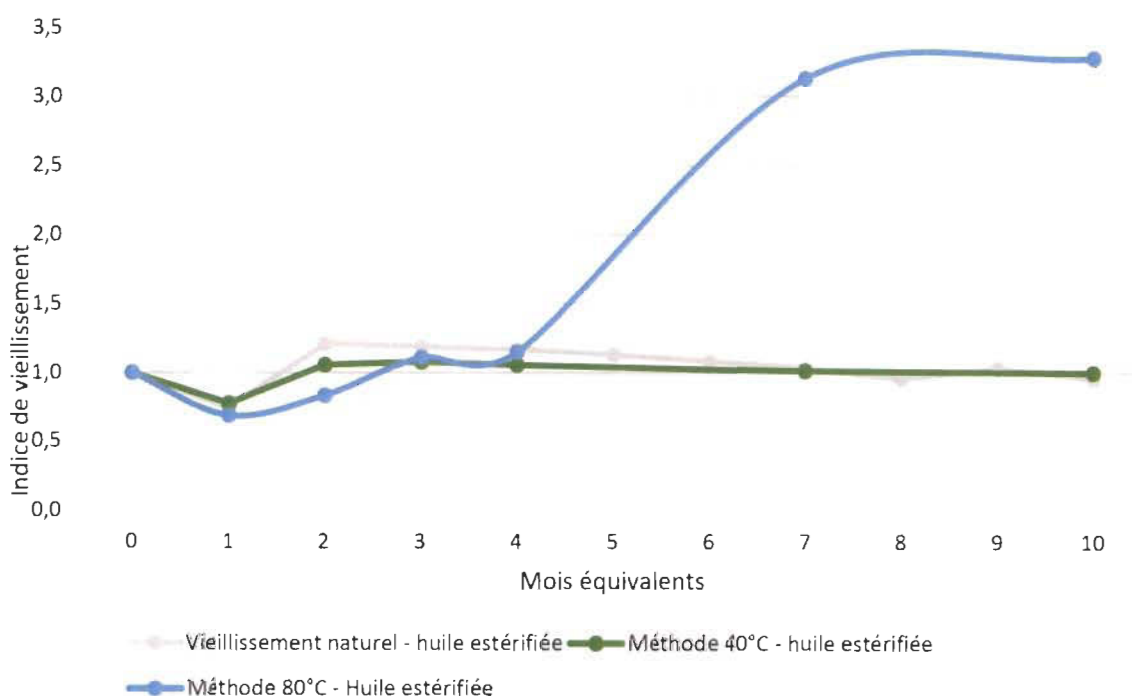


Figure 33 Évolutions de l'indice de vieillissement des huiles estérifiées en fonction du vieillissement

Afin de confirmer l'avantage de la méthode de stabilisation, par estérification, les évolutions de la teneur en eau et de l'indice d'acidité ont été également étudiées.

7.1.2.Évolution de la teneur en eau

La Figure 34 présente l'évolution de la teneur en eau des huiles natives en fonction des mois de vieillissement équivalents. La teneur en eau décroît légèrement les

deux premiers mois de vieillissement équivalents puis augmente à nouveau graduellement, bien que dans des proportions modérées à environ 2 %. L'eau étant à la fois un réactif et un produit dans de nombreuses réactions entre les composés de la bio-huile, le comportement observé est en accord avec la littérature [55]. La teneur en eau initiale de l'huile testée étant déjà relativement basse, aucune séparation de phase, souvent rapportée dans la littérature, due à la lente augmentation de la teneur en eau et à la modification des huiles, n'a été observée dans ce cas. Les résultats soulignent l'importance d'améliorer la qualité des huiles au maximum dès l'étape de production en maximisant la fraction organique et limiter ainsi le vieillissement.

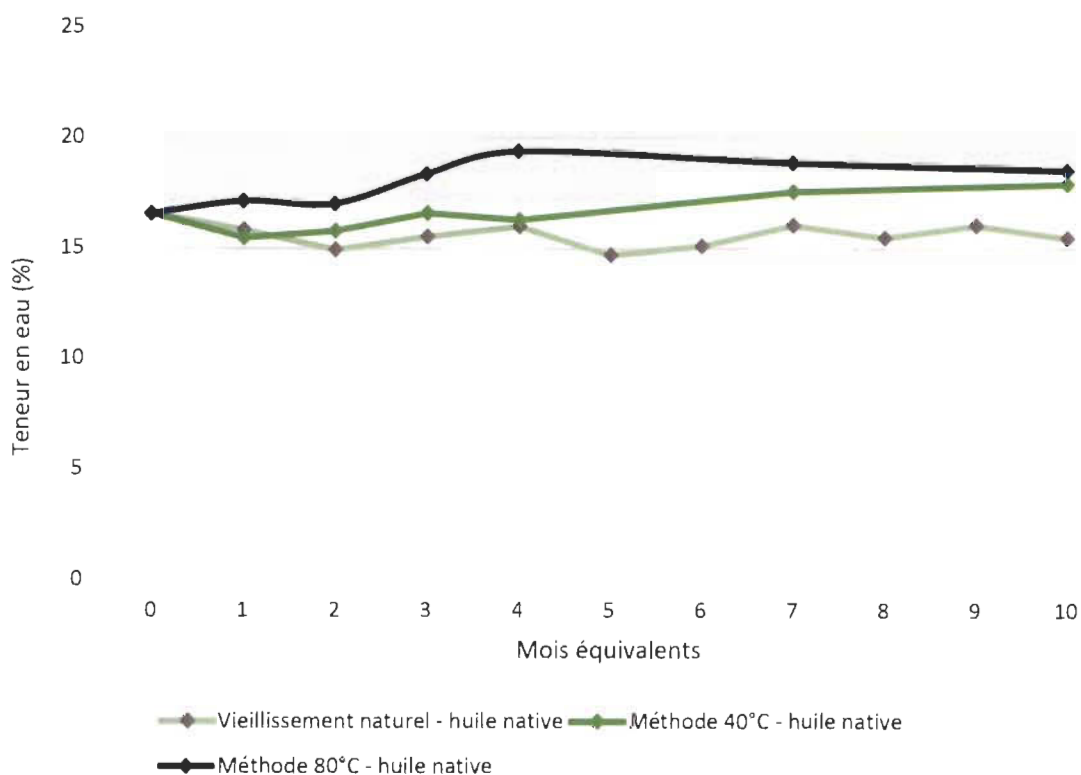


Figure 34 Évolution de la teneur en eau des huiles natives en fonction du vieillissement

La Figure 35 présente des résultats identiques à la Figure 34, mais sur l'huile estérifiée. L'huile estérifiée commence avec une teneur en eau extrêmement faible, de l'ordre de 0,3 % en masse. Comme pour l'huile naturelle, une légère augmentation de la teneur en eau avec des fluctuations initiales est observée, pouvant s'expliquer par la libération de molécules d'eau piégées dans le milieu

(suppression des ponts hydrogène lors de l'estérification) et la formation de polymères (Figure 8 et Figure 9). Dans le cas des essais à 80 °C, l'augmentation de la teneur en eau ne semble atteindre un plateau qu'au bout de dix mois environ. En conclusion, une étude poussée du vieillissement n'est pas possible avec un tel protocole. Cependant, en fonction de la teneur en eau initiale de l'ordre de 15 % en masse, les variations sont négligeables, avec des teneurs aux alentours des 1 % en eau, et ce, même après dix mois de vieillissement.

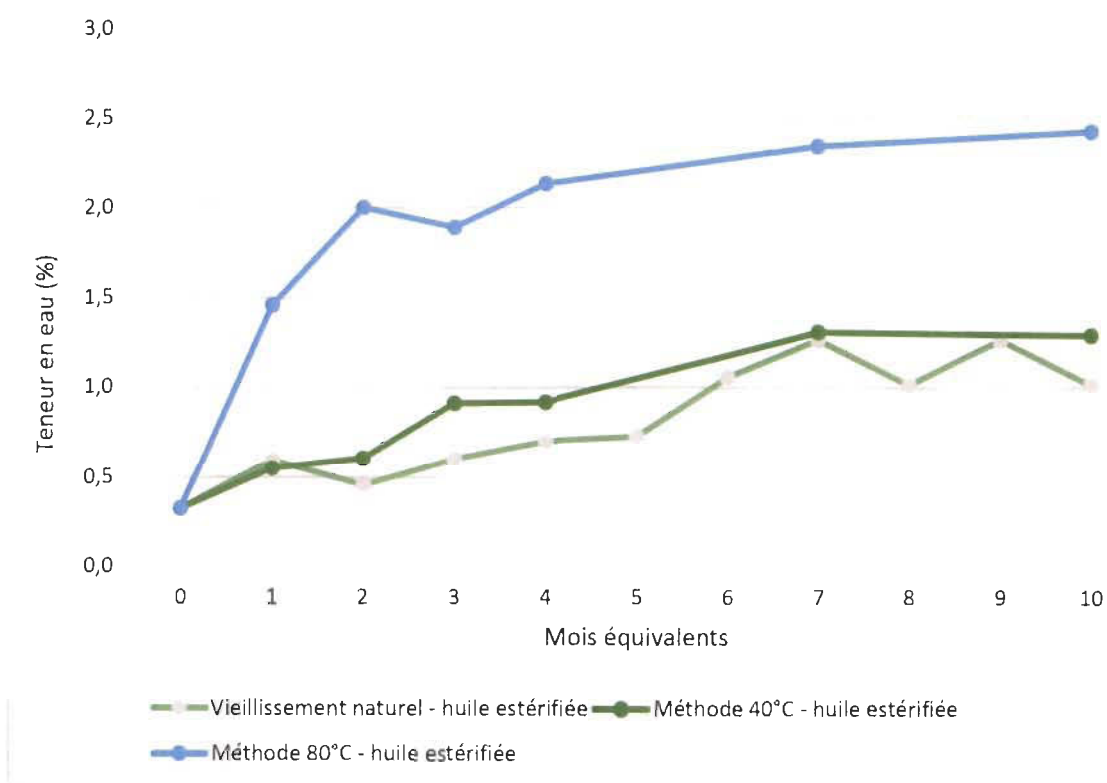


Figure 35 Évolution de la teneur en eau des huiles estérifiées en fonction du vieillissement

7.1.3.Évolution de l'indice d'acidité

La Figure 36 présente l'évolution de l'indice d'acidité de l'huile native en fonction des mois équivalents de vieillissement¹⁷. Dans ce cas, une augmentation rapide de l'indice d'acidité est observée pour les deux premiers mois équivalents, passant

¹⁷ La décroissance du TAN pour la courbe de vieillissement naturel est peut-être due à un changement d'opérateur (mesures externes à UQTR); on soupçonne une modification ou un changement dans la calibration. Malheureusement, les mesures étant fonction du temps, elles n'ont pu être reprises.

de 60 mg/g à 90 mg/g, avant d'atteindre un plateau aux alentours de 100 mg/g. Le comportement s'apparente à celui observé pour la teneur en eau. Dans un premier temps, une dégradation des esters déjà présents dans l'huile forme des acides organiques et des alcools, et consomme des molécules d'eau, en accord avec le comportement observé à la Figure 31. Des réactions de polymérisation utilisant les alcools formés comme réactifs se produisent formant à leur tour de l'eau ; ce qui explique l'apparition d'un plateau pour l'acidité et une augmentation simultanée de la teneur en eau (Figure 9).

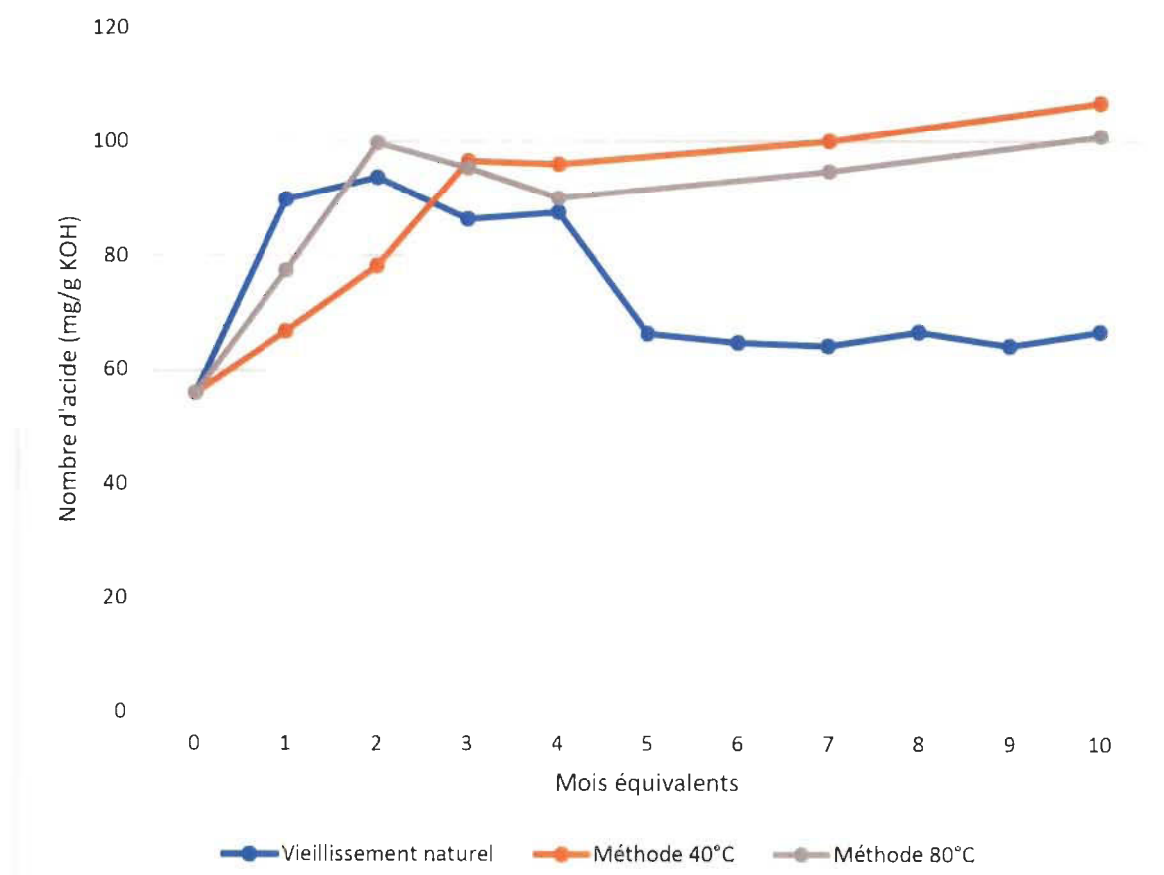


Figure 36 Évolution de l'acidité des huiles natives en fonction du vieillissement

Concernant les huiles estérifiées, quelle que soit la période du vieillissement, l'acidité des huiles est restée inférieure à 1 mg/g. Cette observation signifie que la totalité de l'acidité a été neutralisée à la suite de la réaction d'estérification, et que l'huile ainsi traitée a atteint un équilibre bloquant toute réaction inverse, e.g. dégradation des esters en acides et alcools.

Les résultats précédents montrent d'une part que l'huile utilisée dans nos études est de bonne qualité, même en absence de traitement, une faible teneur en eau initiale d'environ 15 % en masse n'entraîne qu'un vieillissement modéré, essentiellement durant les deux premiers mois, et ce, sans séparation de phase. D'autre part, les résultats montrent l'influence du traitement par estérification sur la stabilité des huiles : obtention d'une viscosité stable, d'une acidité neutralisée et d'une teneur en eau en dessous de 1 % en masse. Cependant, des différences majeures ont été observées en fonction des méthodes utilisées et sont analysées ci-après.

7.2. Comparaison des méthodes

Les résultats obtenus dans l'étude de vieillissement montrent tout d'abord que la méthode à 80 °C donne des résultats conformes au vieillissement naturel pour les quatre premiers mois équivalents. La teneur en eau est plus élevée, en particulier pour les huiles estérifiées (Figure 34 et Figure 35), mais le résultat pourrait être en partie expliqué par une prise d'eau lors du refroidissement des huiles. Cependant, entre les quatrième et septième mois équivalents, une divergence de la viscosité de l'huile naturelle et estérifiée (Figure 32 et Figure 33) est observée. L'indice d'acidité reste cependant conforme à ce qui est observé pour le vieillissement naturel (Figure 36). La différence observée par rapport aux autres méthodes provient certainement de la forte énergie apportée par la méthode, ayant stimulé des réactions de polymérisation artificielles responsables de la forte augmentation de la viscosité.

La méthode à 40 °C est, quant à elle, plus proche du vieillissement naturel en particulier sur les longues durées, supérieures à quatre mois équivalents, et ce, pour tous les paramètres. La constatation est valable malgré un indice de vieillissement légèrement plus élevé au départ pour les deux types d'huiles (Figure 32, Figure 33, Figure 34, Figure 35 et Figure 36).

En conclusion, la méthode à 40 °C semble être la méthode la plus adaptée, notamment si la teneur en eau est importante et que la durée de vieillissement à simuler est grande bien qu'elle soit légèrement plus longue à mettre en place et

qu'elle n'ait pas été favorisée dans la majorité des travaux des dernières années. Cependant, la méthode à 80 °C reste valable pour simuler les variations de viscosité et d'acidité sur des temps courts, en particulier si la teneur en eau n'est pas nécessairement importante pour l'utilisateur. Des points de mesure à cinq et six mois pourraient permettre d'affiner le moment où les réactions artificielles commencent réellement à avoir un impact significatif.

7.3. Conclusion

L'étude de vieillissement menée dans le cadre de nos travaux et plus spécifiquement sur le vieillissement à long terme a permis d'apporter des informations nouvelles intéressantes sur les méthodes étudiées.

D'une part, nous avons validé l'intérêt du traitement par estérification des huiles qui limite significativement le vieillissement avec un indice de vieillissement et une teneur en eau relativement stables, ainsi qu'un pouvoir corrosif fortement diminué. À l'inverse, l'huile non traitée présente un vieillissement marqué les deux premiers mois, et une acidité élevée.

D'autre part, notre étude a permis de mettre en évidence des équivalences entre les deux méthodes de vieillissement forcé et le vieillissement naturel, en particulier pour les deux premiers mois. Ainsi, les résultats montrent que 24 h à 80 °C et sept jours à 40 °C et 75 % d'humidité corréleront bien avec un vieillissement naturel d'un mois. Cependant, des divergences apparaissent dès le troisième mois équivalent selon les caractéristiques observées, en particulier avec la méthode à 80 °C. Les écarts sont les plus visibles pour les essais à sept et dix mois (Figure 32 et Figure 33). Une telle divergence s'explique par l'apport significatif d'énergie favorisant des réactions qui ne peuvent avoir lieu dans des conditions d'entreposage traditionnelles à température ambiante en baril ou en cuves. Ainsi, pour la simulation de longues périodes de vieillissement, il apparaît plus pertinent d'utiliser la méthode à 40 °C, plus douce, afin d'obtenir des résultats représentatifs du vieillissement réel. Pour la simulation de périodes plus courtes, les deux méthodes de vieillissement accéléré se valent. Remarquons que la méthode à

80 °C, bien qu'elle semble produire des résultats légèrement plus élevés en ce qui concerne la teneur en eau, reste un bon indicateur rapide, facile à mettre en place.

Nous avons réussi à obtenir à une échelle pilote une huile pyrolytique sans pratiquement d'acidité et à faible teneur en eau, stable dans le temps sur de longues périodes. Nos résultats forment une base intéressante pour les applications de notre partenaire industriel. L'étape suivante est la proposition d'un modèle technico-économique qui valide la faisabilité économique du procédé et ouvre la voie à la mise à l'échelle industrielle.

Chapitre 8 Analyse technico-économique primaire de l'estérification des bio-huiles



Les chapitres précédents ont montré la faisabilité scientifique et technique du traitement des huiles à l'échelle pilote. Les bio-huiles obtenues présentent des propriétés et une stabilité suffisante pour une partie des applications visées par le partenaire industriel. L'objectif du chapitre est d'établir une première étude technico-économique afin de valider la solution proposée. Dans un premier temps, le procédé est défini et un bilan de masse est effectué. Dans un second temps, OPEX et CAPEX sont estimés afin de réaliser un premier bilan économique.

8.1. Schéma de procédé et bilan de masse du traitement proposé

8.1.1. Schéma

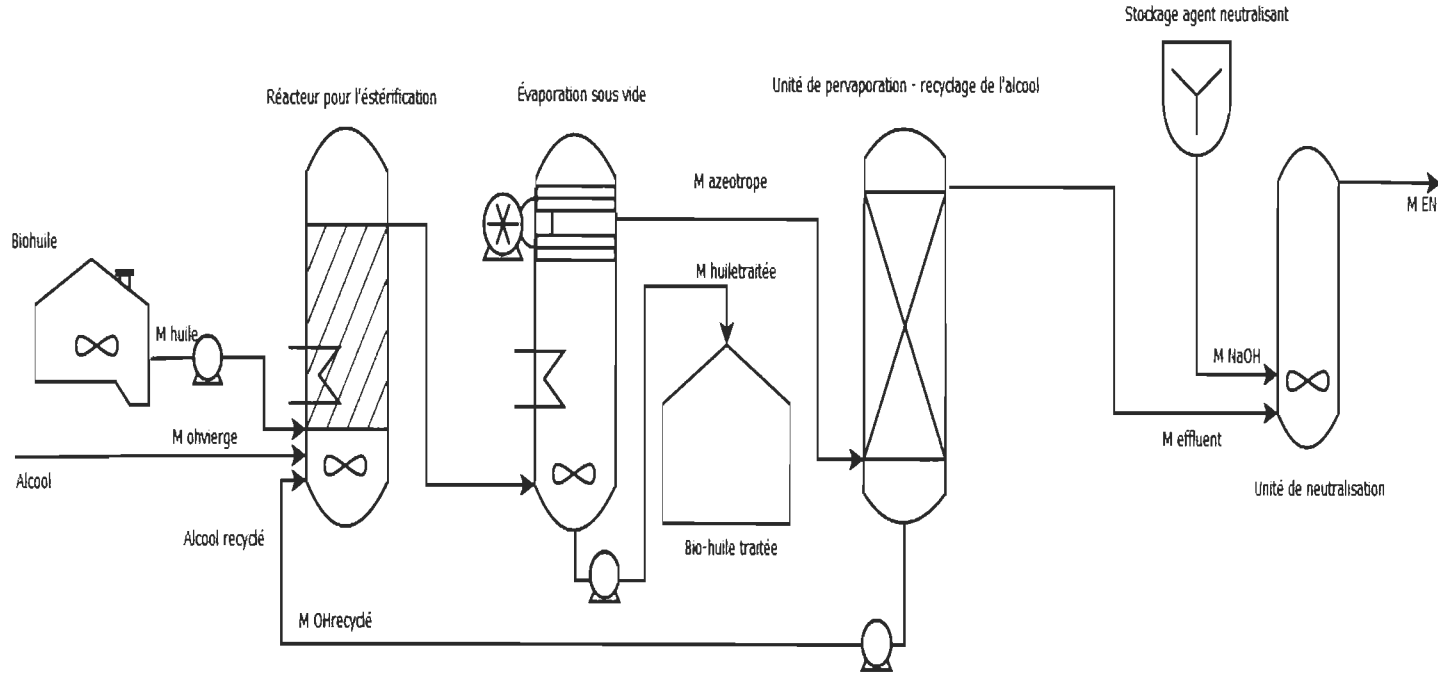


Figure 37 Schéma du procédé de traitement proposé

La Figure 36 présente un schéma du procédé de traitement proposé pour le traitement des bio-huiles composé des différents éléments décrits ci-après.

Premièrement, un réservoir d'entreposage pour la bio-huile native, agité pour garantir l'homogénéité de l'huile. Dans le cas où le système serait installé directement à la suite de la production de l'huile, celle-ci proviendrait directement du pyrolyseur et serait déjà à haute température, économisant de l'équipement (CAPEX) et de l'énergie (OPEX). La bio-huile native est ensuite injectée (débit M_{huile}) dans le réacteur d'estérification avec de l'alcool, éthanol ou butanol pur et/ou de l'alcool recyclé (débits $M_{\text{OH vierge}}$ et $M_{\text{OH recyclé}}$).

Le réacteur d'estérification est la deuxième étape du procédé. Il est agité mécaniquement et chauffé pour porter les réactifs à la température de réaction souhaitée. Il en résulte un mélange d'huile estérifiée et d'alcool en excès qui est envoyé vers un évaporateur sous vide.

L'évaporateur sous vide permet de retirer l'excès d'alcool ainsi que l'eau résiduelle de l'huile estérifiée. De l'évaporateur, l'huile estérifiée est envoyée vers une cuve de stockage pour être vendue ou utilisée (débit $M_{\text{huile traitée}}$). Le mélange d'eau et d'alcool est quant à lui envoyé pour être recyclé (débit $M_{\text{azéotrope}}$).

Les alcools utilisés, soit le butanol et l'éthanol, forment un azéotrope avec l'eau qui rend extrêmement difficile leur recyclage sans faire appel à des procédés complexes et coûteux, par exemple distillation azéotropique, ou adsorption. Dans ce contexte, la technologie de pervaporation a été retenue car elle donne d'excellents rendements, supérieurs à 90 % de séparation pour les mélanges azéotropiques, et ce, à des coûts limités [150,151].

La pervaporation consiste à vaporiser partiellement les différents solvants, ici eau et alcool, puis à réaliser leur séparation à l'aide d'une membrane, sous vide. Le procédé n'utilise pas de solvants autres que ceux déjà présents dans le mélange à traiter, la séparation se faisant à l'aide de membranes en céramique. Moins exigeant en énergie que d'autres systèmes comme la distillation, la pervaporation apparaît comme une solution durable du point de vue environnemental [152]. De

plus, il s'agit d'une technologie mature, comme en témoigne le nombre significatif de brevets et de publications sur le sujet entre les années 1980 et 2000, principalement portés et utilisés par l'industrie pétrolière (e.g. ExxonMobil).

En sortie de l'unité de pervaporation, alcool est recyclé au réacteur d'estérification (débit $M_{OH \text{ recyclé}}$) tandis que l'eau restante (débit M_{effluent}) qui est légèrement acide à pH entre 3 et 4, est envoyée vers une unité de neutralisation (e.g. $NaOH_{aq}$).

L'effluent final (débit M_{EN}) est principalement composé d'eau neutralisée et peut être envoyé au retraitement.

8.1.2. Bilan de masse

En partant du procédé proposé, un bilan de masse a été effectué. Les hypothèses et calculs explicités ci-après ont été réalisés sur la base des résultats expérimentaux obtenus en laboratoire avec le butanol.

Pour les calculs de bilan de masse, nous utilisons 1 tonne d'huile pyrolytique native comme base de calcul. Pour simuler le procédé industriel final, il suffira de multiplier par un facteur de mise à l'échelle ; une méthode classique en génie chimique.

Soit, $M_{\text{huile}} = 1\,000 \text{ kg}$ (1 tonne), la quantité de bio-huile native en entrée, la quantité d'alcool ajoutée M_{OH} est obtenu par l'**Error! Reference source not found.** en utilisant le rapport 1/0,5 établi comme optimal (chapitre 6) :

$$M_{OH} = M_{\text{huile}} \times 0,5 \quad (1)$$

Le rendement du procédé ($R_{\text{procédé}}$) a été déterminé expérimentalement en comparant la masse de bio-huile estérifiée récupérée par rapport à la masse de bio-huile native entrante, soit 50 %.

Le rendement permet de calculer la quantité de bio-huile traitée ($M_{\text{huile traitée}}$) avec l'**Error! Reference source not found.**

$$M_{\text{huile traitée}} = M_{\text{huile}} \times R_{\text{procédé}} \quad (2)$$

La quantité d'alcool consommée par la réaction ($M_{OH \text{ réactif}}$) dépend de la quantité d'acides présents, soit de l'acidité initiale de l'huile.

Le calcul se base sur plusieurs hypothèses :

- Les réactions sont totales ;
- La totalité de l'alcool en excès est retirée lors de la phase d'évaporation, tel que validé dans l'étude pilote (Figure 31) ;
- La contribution des acides carboxyliques dans le TAN est de 100 %, ce qui est confirmé car le TAN est inférieur à 1 mg/g pour les huiles estérifiées à l'échelle pilote.

Considérant une huile avec un TAN connu en mmol de KOH/g d'huile, comme une mole de KOH réagit avec une molécule d'acide, la quantité d'acide (M_{acide}) s'exprime en mmol d'acides /g d'huile.

$$TAN \text{ (mmol de } KOH/g \text{ d'huile)} = M_{acide} \text{ (mmol d'acide/g d'huile)} \quad (3)$$

La quantité d'huile introduite (M_{huile}) étant connue ($p = 1,2$) [126], l'acidité totale ($M_{acidetot}$) de l'échantillon considéré est donnée par l'(4 (en molaire).

$$M_{acidetot} = M_{huile} \times M_{acide} \quad (4)$$

Puisqu'une molécule d'alcool réagit avec une molécule d'acide, la réaction consomme autant de molécules d'alcool que de molécules d'acides. Donc la quantité d'alcool ayant réagi ($M_{OH \text{ réactif}}$) est déterminé par l'(5 :

$$M_{acide \text{ tot}} = M_{OH \text{ réactif}} \quad (5)$$

La quantité d'alcool introduite ($M_{OH \text{ tot}}$) étant également connue, alors la quantité en masse d'alcool restante ($M_{OH \text{ restant}}$) est donnée par l'

$$M_{OH \text{ restant}} = M_{OH \text{ tot}} - M_{OH \text{ réactif}} \quad (6)$$

:

$$M_{OH\text{restant}} = M_{OH\text{tot}} - M_{OH\text{reactif}} \quad (6)$$

Avec les masses molaires pour le butanol de 74,121 g/mol et pour l'éthanol de 46,07 g/mol.

Pour donner un exemple concret, dans le cas de l'essai sur six litres d'huile, 21,4 % du butanol a réagi, signifiant par là même que 78,6 % est potentiellement récupérable pour de nouveaux essais.

Les détails des calculs sont donnés à l'Annexe II Tableau 37.

La quantité d'alcool restante permet de calculer la quantité d'alcool recyclée pratique ($M_{OH\text{ recyclé}}$), selon le rendement de l'opération de récupération, soit $R_{\text{récupération}} = 90\%$ ((7) :

$$M_{OH\text{ recyclé}} = M_{OH\text{ restant}} \times R_{\text{récupération}} \quad (7)$$

De la même façon, les quantités d'effluent à neutraliser et d'effluent final sont déduites du bilan de masse. La quantité de NaOH nécessaire pour neutraliser l'effluent est calculée selon les étapes suivantes.

La concentration en ion H^+ (mol/L) à neutraliser a été déterminée selon l'(8 à partir du pH de l'effluent à neutraliser. Soit 0,001 mol/L en prenant une valeur de pH de 3.

$$[H_3O^+] = 10^{-pH} \quad (8)$$

L'(9 confirme qu'il faut une mole d'ions hydronium pour une mole d'ions hydroxyde; soit que la quantité d'ions hydroxyde à ajouter est équivalente à la quantité d'ions hydronium à neutraliser.



La quantité de NaOH pure M_{NaOH} (g/L) par litre d'effluents est ensuite calculée en utilisant la masse molaire de la soude $M_{mol NaOH}$ soit 39,997 g/mol.

$$M_{NaOH} = [OH^-] \times M_{molNaOH} \quad (10)$$

Il en résulte la quantité de M_{NaOH} (g/L) pure par litre d'effluents de 0,04 g/L.

Soit la masse d'effluent à traiter $M_{effluent}$, considérant que la masse volumique de l'effluent est équivalente à la masse volumique de l'eau, $M_{effluent}$ (en masse) est déterminée selon l'(11 :

$$M_{effluent} = M_{azéotrope} - M_{OHrecyclé} \quad (11)$$

Où M_{OH} recyclé (en masse) est déterminé par l'(7 et $M_{azéotrope}$ (en masse) par ((12) :

$$M_{azéotrope} = M_{OH} + M_{huile} - M_{huiletraitée} \quad (12)$$

La quantité de soude nécessaire en tonne par tonne de bio-huile est alors déterminée par :

$$M_{NaOH} (g/t_{huile}) = M_{effluent} (L/t_{huile}) \times M_{NaOH} (t/L_{effluent}) \quad (13)$$

Dans ce cas, comme il y a 640 L d'effluents à traiter par tonne de bio-huile native (M_{huile}), il faut 25,6 g/t de soude.

Cette dernière valeur est une valeur en masse sèche.

Soit (C) la valeur de la dilution massique, avec une hypothèse de dilution par quatre (soit 25 % en masse de soude), la quantité de soude diluée $M_{NaOH dil}$ est donnée par l'(14.

$$M_{NaOHdil} (g/t_{huile}) = M_{NaOH} (g/t_{huile}) \times C \quad (14)$$

Soit 102,4 g de soude en dilution massique à 25 % par tonne de bio-huile native.

Noter que l'(9 correspond à une réaction avec un acide fort. Dans notre cas, les acides faibles sont également neutralisés. Ce qui implique une légère augmentation de la quantité de soude nécessaire.

Cependant, les régulations en vigueur ne demandent pas un pH précisément neutre pour le rejet à l'égout. Par exemple, les villes de Trois-Rivières et de Montréal autorisent un pH entre 6 et 9,5 [153,154]. La valeur théorique utilisée pour les acides forts est donc parfaitement admissible.

L'effluent neutralisée (M_{en}) est donné par l'(15.

$$M_{EN} = M_{effluent} + M_{NaOH} \quad (15)$$

Le bilan des entrées et sorties est résumé au Tableau 21

Tableau 21 Bilan massique résumé du système de traitement des huiles

| Bilan massique résumé en T | | | |
|----------------------------|---------------------|--------------------|------------|
| Entrée | Bio-huile native | M_{huile} | 1,00 |
| | NaOH | M_{NaOH} | 1,03 E -04 |
| | Alcool | $M_{ohreactif}$ | 0,15 |
| Sortie | Bio-huile traitée | $M_{huiletraitée}$ | 0,50 |
| | Effluent neutralisé | M_{en} | 0,65 |

Ainsi, pour une tonne de bio-huile native, il faut ajouter 140 kg d'alcool pur et 103 g de soude (dilution massique 25 %) pour obtenir 500 kg d'huile traitée et rejeter 650 kg d'eau neutralisée.

Les calculs précédents ont servi de base pour déterminer les différents coûts du procédé.

8.2. Estimation du CAPEX

À ce stade d'une étude technico-économique, le CAPEX est une estimation à plus ou moins 50 % (Front-en-Loading de niveau 1). Il est en général utilisé pour valider le potentiel économique d'un procédé. Des calculs plus précis à $\pm 10\%$ (Front-End-Loading Niveau 3) dépendraient de la taille de l'usine visée, de son intégration ou non dans une usine existante, des technologies utilisées, etc. Affiner les calculs à ce niveau demande des études d'ingénierie conséquentes, bien au-delà de notre objectif de thèse doctorale.

Pour estimer le CAPEX du système, une base de 1 t/h de bio-huile en entrée a été choisie afin de faciliter la conversion vers n'importe quelle capacité finale en utilisant le facteur de mise à l'échelle. Cependant en pratique, bien qu'il ne suffise pas de multiplier simplement par le facteur de mise à l'échelle (valable essentiellement pour les bilans massiques et énergétiques), nos calculs permettent malgré tout d'avoir un premier ordre de grandeur acceptable. En effet, vu qu'augmenter la taille d'une installation permet généralement des économies d'échelle, la multiplication directe donne nécessairement une estimation surestimée, donc conservatrice, du coût réel.

Le

Tableau 22 présente le détail des coûts pour les différents équipements du système.

Le coût du système de pervaporation provient de la littérature avec une conversion en dollars US de l'année correspondante (2002) suivie d'une mise à jour en dollars US actuels [151]. L'inflation et la conversion en dollar US actuel ont été calculées à l'aide de données du *U.S Bureau of Labor Statistics* et du *Consumer Price Index* (CPI) selon l'(16 [155].

$$\frac{CPI \text{ année } y}{CPI \text{ année } x} \times \text{montant en \$ année } x = \text{valeur en \$ année } y \quad (16)$$

Tableau 22 Calcul du CAPEX

| CAPEX | | | | |
|---|----------------------|-------------------------|-------------------------|----------------------------|
| Équipements | Prix (\$ US 2014) | Capacité | Quantité | Prix total (\$ US 2014) |
| Système de pervaporation | 190 000 | 1 t/h | 1 | 190 000 |
| Cuve (bio-huiles) | 7 900 | 10 000L | 1 | 7 900 |
| Cuve (Soude) | 1 700 | 100L | 1 | 1 700 |
| Réacteur chauffé et agité (estérification) | 70 000 | 2 t/h | 1 | 70 000 |
| Réacteur évaporation | 70 000 | 2 t/h | 1 | 70 000 |
| Système d'évaporation sous vide | 21 500 | 500 m ³ /min | 1 | 21 500 |
| Cuve (bio-huiles traitées) | 1 400 | 5 000L | 1 | 1400 |
| Cuve stockage butanol | 1 300 | 2 000L | 1 | 1300 |
| Réacteur neutralisation | 18 000 | 1 000L | 1 | 18 000 |
| Pompes | 1 000 | | 9 | 9000 |
| Agitateurs | 5 300 | | 4 | 21 200 |
| Contingences | | | | 20 % |
| | | | Total \$ US | 494 400 |
| | | | Total \$ CAD | 662 496 |

Le coût des autres équipements a été estimé grâce à l'outil en ligne Matches qui propose une importante base de données modulable pour l'industrie chimique pour une vaste série d'équipements. L'outil permet entre autres d'affiner les résultats en sélectionnant le type d'équipements, la capacité nécessaire, les matériaux à utiliser, etc. [156].

Dans le cas présent, les cuves contenant la bio-huile native doivent être en acier inoxydable pour limiter la corrosion ; ce qui engendre un coût supérieur. Les capacités des équipements ont été choisies à l'aide des résultats du bilan de masse pour pouvoir traiter 1 t/h de bio-huile native avec une marge significative.

Le

Tableau 22 donne ainsi un CAPEX total de 660 000 \$CAD pour un système traitant 1 t/h de bio-huile native.

8.2.1. Calcul de l'amortissement

Il est communément admis que pour des projets de cette envergure, un amortissement sur 5 ans est de mise. Soit (A) l'amortissement par an, le CAPEX total (CAPEX) et (T_a) le taux d'amortissement alors l'amortissement est donné par l'(17).

$$A = CAPEX / T_a \quad (17)$$

Dans notre cas, une valeur d'amortissement de 133 000 \$CAD par année pour un système traitant 1 t/h de bio-huile native est obtenue.

Pour rapporter l'amortissement à la tonne de bio-huile traitée, il faut ensuite calculer le nombre d'heures d'opération de l'usine par année. Pour ce faire, certaines hypothèses ont été posées : l'usine fonctionne en continu 45 semaines par année, à raison de sept jours par semaine et de 24 heures par jour, en gardant la valeur d'entrée de 1 t de bio-huile native par heure. Nos hypothèses donnent une durée d'opération annuelle (O_a) de 7560 h et 7560 t de bio-huile native entrante (P_{native}).

L'amortissement par tonne de bio-huile native ($A_{tnative}$) est alors donné par l'(18).

$$A_{tnative} = A / P_{native} \quad (18)$$

Ce qui donne pour notre étude un amortissement de 17,5 \$CAD par tonne de bio-huile native entrante, à raison de 7 560 tonnes entrantes par année.

Avec une première estimation du CAPEX et un calcul d'amortissement par tonne, il est désormais possible de dresser le bilan économique du système.

8.3. Estimation de l'OPEX

Calculer le coût d'opération du système, et en particulier les coûts en matière première et en énergie, est la seconde étape pour déterminer la faisabilité économique de la solution proposée.

Les données générales de calcul sont présentées au Tableau 23. Elles sont basées sur les prix et cours en vigueur en avril 2019 (dollars constants 2019).

Tableau 23 Données technico-économiques générales

| Données technico-éco | |
|-----------------------------|--------|
| Prix kWh (en \$ CAD) | 0,0327 |
| Quantité huile (kg) | 1000 |
| Conversion MJ/kWh | 3,6 |
| Taux de change €/ \$ CAD | 1,51 |
| Taux de change \$ CAD/\$ US | 1,34 |

8.3.1. Coût des matières premières

Le coût en matières premières représente le principal coût d'opération. Il reste difficile à estimer, car il n'existe pas aujourd'hui de marché établi pour l'huile pyrolytique.

8.3.1.1. Coût de l'huile native

Pour estimer le coût de l'huile native, les données les plus fiables proviennent d'un rapport de l'IEA de 2006 pour le marché européen [157].

Tableau 24 Estimation du coût de l'huile native

| Coût huile native | | | |
|----------------------|----------|------|-------|
| Prix de la bio-huile | €/GJ | 6,42 | 10,45 |
| Bio-huile HHV | GJ/t | 16 | 19 |
| Prix bio-huile | €/t | 103 | 199 |
| Prix bio-huile | \$ CAD/t | 155 | 300 |
| Coût \$ CAD/t huile | | 155 | 300 |

Le Tableau 24 permet de calculer, à l'aide du prix fourni en euros par gigajoule ([157]), le prix à la tonne de l'huile native.

Les principales limites de notre estimation sont, d'une part, le fait que les données proviennent du marché européen et sont assez anciennes et, d'autre part, qu'un prix à la tonne ne prend pas en compte la qualité de l'huile.

Dans le cas d'utilisations énergétiques, une valeur au gigajoule est logique, car le client final achète de l'énergie. Dans le cas des huiles vouées à d'autres utilisations industrielles, le prix dépendra énormément de la qualité de l'huile pyrolytique, principalement de la quantité d'eau et d'acide plutôt que de la valeur énergétique des huiles.

8.3.1.2. Coût de l'achat des alcools

Le coût en alcools (C_{OH}) est calculé à partir des informations du bilan de masse du procédé ((19). Le prix d'achat (P_{OH}) utilisé est fourni par le partenaire industriel.

$$C_{OH} = M_{OHreactif} \times P_{OH} \quad (19)$$

Le détail des calculs est explicité en annexe II au Tableau 43 pour le butanol et au

Tableau 44 pour l'éthanol.

Dans les deux cas, un intervalle de valeurs est donné entre le pire cas, tel qu'observé au laboratoire avec l'huile la plus acide (Tan 170 mg/g), et le meilleur cas, tel qu'obtenu à l'échelle pilote avec l'huile la moins acide (TAN=56 mg/g).

Ainsi, avec $P_{OH} = 3,953$ \$ CAD/kg pour le butanol et 2,31 \$ CAD/kg pour l'éthanol, le coût en alcool est :

dans le cas des essais pilote (20 % de l'alcool introduit consommés) $C_{OH} = 423$ \$/t bio-huile pour le butanol et 247.2 \$/t bio-huile pour l'éthanol;

dans le cas des essais laboratoires (50 % de l'alcool introduit consommés) 1087 \$ CAD/t huile et 635 \$ CAD/t bio-huile.

Si le butanol s'est avéré légèrement plus efficace et reproductible que l'éthanol, il est également plus cher, avec un impact économique plus important sur la décision finale du choix de l'alcool. L'alcool, quel qu'il soit, coûte plus cher que la bio-huile native. La quantité d'alcool devant être utilisée et ne pouvant être recyclée est donc un facteur déterminant dans le coût final de l'huile traitée.

8.3.1.3. Coût de l'achat de la soude

La soude est un produit extrêmement commun de l'industrie chimique dont le prix à la tonne est connu. Le coût en soude est donné par :

$$C_{NaOH} = M_{NaOH} \times P_{soude} \quad (20)$$

avec

P_{soude} le prix à la tonne en \$ CAD.

M_{NaOH} la masse de soude nécessaire par tonne de bio-huile native traitée.

C_{NaOH} le coût en soude.

Dans notre cas, P_{soude} vaut entre 469 et 737 \$ CAD/t, et M_{NaOH} vaut, pour une tonne de bio-huile native traitée, $2,59 \times 10^{-6}$ dans le cas pilote et $2,59 \times 10^{-5}$ dans le cas laboratoire.

Le coût de la soude est peu significatif avec une valeur située entre 0.001 \$CAD/t huile et 0.019 \$ CAD/t huile. Il est négligeable.

8.3.2. Coûts énergétiques

L'énergie représente les deuxièmes coûts d'opération les plus importants du procédé.

8.3.2.1. Coût en énergie de l'estérification

Le coût en énergie de la réaction d'estérification peut se décomposer en deux parties. L'énergie nécessaire pour la réaction d'une part, et l'énergie nécessaire pour amener les composés à la température de réaction d'autre part.

Dans le cas du traitement des bio-huiles, la réaction principale a lieu entre l'alcool et les acides carboxyliques.

Suivant la loi de Hess ((21), il est possible de déterminer si la réaction est endothermique ou exothermique.

$$\Delta rH^\circ = \sum \text{produits} \Delta fH^\circ - \sum \text{réactifs} \Delta fH^\circ \quad (21)$$

Le Tableau 25 présente les calculs de la loi de Hess pour les principaux acides présents dans la bio-huile dans le cas d'une réaction avec l'éthanol et le butanol.

Tableau 25 Application de la loi de Hess pour les principales réactions d'estérification

| Réactif 1 | | Réactif 2 | | Produit 1 | | Produit 2 | | Δ rH° |
|-----------|-------|-------------------|--------|----------------------|--------|-----------|-------|----------|
| Nom | Δ fH° | Nom | Δ fH° | Nom | Δ fH° | Nom | Δ fH° | (kJ/mol) |
| Butanol | -328 | Acide acétique | -484,0 | Acétate de butyle | -609,6 | eau | -286 | -83,6 |
| Butanol | -328 | Acide méthanoïque | -425,1 | Méthanoate de butyle | -364,3 | eau | -286 | 102,77 |
| Butanol | -328 | Acide butanoïque | -533,9 | Butanoate de butyle | -453,2 | eau | -286 | 122,67 |
| Butanol | -328 | Acide propanoïque | -510,8 | Propanoate de butyle | -432,6 | eau | -286 | 120,19 |
| Éthanol | -276 | Acide acétique | -484,0 | Acétate d'éthyle | -480 | eau | -286 | -6 |
| Éthanol | -276 | Acide méthanoïque | -425,1 | Méthanoate d'éthyle | -430,5 | eau | -286 | -15,4 |
| Éthanol | -276 | Acide butanoïque | -533,9 | Butanoate d'éthyle | -528,4 | eau | -286 | -4,48 |
| Éthanol | -276 | Acide propanoïque | -510,8 | Propanoate d'éthyle | -505,9 | eau | -286 | -5,15 |

Les valeurs de Δ fH° utilisées proviennent de tables telles que NIST Webbook et Joback methods [158].

La réaction d'estérification avec l'éthanol est toujours exothermique, tandis qu'avec le butanol, elle est exothermique uniquement avec l'acide acétique.

Cependant, l'acide acétique est l'acide carboxylique majoritaire dans les bio-huiles. Il convient alors de calculer la proportion relative des acides pour pondérer la moyenne des enthalpies de réaction et obtenir l'enthalpie globale de réaction.

Le Tableau 26 présente la proportion relative des acides et l'enthalpie de réaction. Les proportions des différents acides sont issues de la littérature, pour une technologie et une biomasse similaires [51].

Tableau 26 Acides carboxyliques de la bio-huile et proportion d'acides.

| | % huile | % acide | ΔrH° (kJ/mol) |
|-------------------|------------|------------|----------------------------|
| Acide acétique | 4,59 | 74 | -83,6 |
| Acide méthanoïque | 1,1 | 18 | 102,77 |
| Acide butanoïque | 0,09 | 1 | 122,67 |
| Acide propanoïque | 0,24 | 4 | 120,19 |
| Autres | 0,18 | 3 | |
| Total | 6,2 | 100 | -37,22 |

Avec la pondération en masse des divers réactifs, il est possible de démontrer que la réaction est globalement exothermique dans le cas du butanol. Ainsi, pour les deux alcools utilisés, la réaction est exothermique et ne nécessite donc pas d'apport énergétique supplémentaire.

L'énergie nécessaire pour amener les composants à la température de réaction, est calculée en fonction de l'(22 en faisant l'hypothèse que la réaction s'effectue à pression et volume constant, soit :

$$Q = mc\Delta T \quad (22)$$

L'hypothèse de calcul est que les réactifs sont initialement à température pièce et qu'ils sont portés à température de la réaction soit 115 °C.

Les masses ont été déterminées dans le bilan de masse (M_{huile} et M_{OH}) et les capacités calorifiques sont connues dans la littérature [159]. L'(22 donne alors une énergie en MJ/t convertie en kWh/t.

Dès lors, C_{EE} le coût en énergie pour l'estérification est obtenu suivant l'(23, soit :

$$C_{EE} = Q \times P_{kWh} \quad (23)$$

avec P_{kWh} le prix du kWh indiqué au Tableau 23.

Les valeurs obtenues sont de l'ordre de 3,1 \$ CAD/t huile et 3,2 \$CAD/T huile, respectivement pour le butanol et l'éthanol.

8.3.2.2. Coût en énergie de l'évaporation

Le calcul de l'énergie d'évaporation nécessaire ne peut pas être réalisé en calculant séparément l'énergie nécessaire pour évaporer l'eau, et celle pour éliminer l'alcool en excès. En effet, comme il y a formation d'un azéotrope, il faut déterminer l'énergie d'évaporation de l'azéotrope.

La chaleur de vaporisation des azéotropes (Q_{va}) eau-butanol et eau-éthanol est donnée en J/mol [160]. Il convient de la convertir en kWh/T. Dès lors, l'(24) donne le coût en énergie pour l'évaporation de l'azéotrope ($C_{vap\ azeo}$) :

$$C_{vapazeo} = Q_{va} \times P_{kwh} \quad (24)$$

Dans notre cas, $C_{vapazeo}$ vaut 0,011 \$ CAD/t pour le butanol et 0,014\$ CAD/t pour l'éthanol.

Étant donné que le mélange sort du réacteur d'estérification à 115 °C, et que l'évaporation sous vide peut être effectuée à des températures inférieures à 80 °C sans réduire l'efficacité de l'évaporation, nous estimons qu'il n'y a pas d'énergie à fournir pour porter les composés à la température d'évaporation (80 °C).

8.3.2.3. Coût en énergie des systèmes

Les différents systèmes d'agitation et de vide possèdent tous un coût énergétique mécanique. Pour les systèmes d'agitation, le site internet checalc.com a été utilisé avec les valeurs connues de l'huile (viscosité, densité, capacité) [161]. Pour les pompes, les informations proviennent de la littérature [162,163]. Les informations sont résumées au Tableau 27, pour un coût énergétique total estimé à 0,4 \$ CAD/t considérant qu'il faut trois heures d'opération pour traiter une tonne de bio-huile.

Tableau 27 Estimation du coût en énergie des systèmes

| Coût Énergie systèmes | | |
|---|------|------|
| Consommation système d'agitation estérification | kW/h | 0,9 |
| Consommation système de vide évaporation | kW/h | 0,6 |
| Consommation système d'agitation évaporation | kW/h | 0,9 |
| Consommation système d'agitation neutralisation | kW/h | 0,5 |
| Consommation système d'agitation réservoir de NaOH | kW/h | 0,2 |
| Consommation système d'agitation réservoir de bio-huile | kW/h | 0,9 |
| | | 0,00 |
| Consommation pompes de circulation | kW/h | 3 |
| Nombre d'heures d'opération pour 1 tonne | h | 3 |
| Coût énergétique | | 0,4 |

8.3.2.4. Coût énergétique du recyclage de l'alcool

Le coût énergétique du recyclage de l'alcool provient de la littérature, en l'occurrence un travail de fond sur les développements industriels des technologies de pervaporation. Les travaux datent de 2002 et reprennent des données des années 1980 à 2000. Ils sont cependant sont les plus complets obtenus [151]. Considérant que la technologie s'est probablement améliorée, nos calculs sont conservateurs.

Soit E_{raa} l'énergie nécessaire pour recycler l'alcool en kWh par tonne d'alcool alors l'énergie nécessaire pour recycler l'alcool en kWh par tonne d'huile traitée E_{rah} est définie par l'(25 :

$$E_{rah} = E_{raa} \times M_{OHrestant} \quad (25)$$

Le coût associé C_{rah} est alors donné par l'(26 :

$$C_{rah} = E_{rah} \times P_{kwh} \quad (26)$$

Les valeurs de E_{rah} trouvées dans la littérature sont entre 120 et 360 kWh/t. Avec une quantité moyenne d'alcool restante de 0,3t/t d'huile, le coût énergétique se situe entre 1,17 et 3,5 \$CAD/t d'huile.

8.3.3. Coût d'opération du système de pervaporation

Le système de pervaporation est plus complexe que le réacteur d'estérification ou d'évaporation. Les coûts d'opération supplémentaires proviennent également de la littérature [151]. Ils sont essentiellement reliés aux membranes et à la vapeur nécessaires au procédé et représentent entre 1,1 et 1,4 \$CAD/t bio-huile.

8.3.4. Bilan de l'OPEX

Le Tableau 28 et le Tableau 29 présentent les coûts d'OPEX, dans le cas d'une utilisation du butanol et de l'éthanol, respectivement.

Tableau 28 Bilan de l'OPEX avec le butanol

| | | |
|----------------------------------|-----|------|
| Coût matière première (\$ CAD/t) | 578 | 1387 |
| Coût énergétique (\$ CAD/t) | 4,7 | 7,0 |
| Coût opération (\$ CAD/t) | 1,0 | 1,4 |
| Coût total (\$ CAD/t) | 584 | 1395 |

Tableau 29 Bilan de l'OPEX avec l'éthanol

| | | |
|----------------------------------|-----|-----|
| Coût matière première (\$ CAD/t) | 402 | 935 |
| Coût énergétique (\$ CAD/t) | 4,8 | 7,1 |
| Coût opération (\$ CAD/t) | 1,0 | 1,4 |
| Coût total (\$ CAD/t) | 408 | 944 |

L'éthanol possède un avantage économique à cause d'un coût plus faible. Dans les deux cas, l'intervalle de valeur est large et dépend essentiellement du coût en huile native. Le coût des matières premières représentant plus de 95 % du total, c'est sur cet aspect que devra porter toute tentative de réduction du coût global de production des huiles estérifiées.

8.4. Conclusion du bilan économique

Le Tableau 30 présente le bilan économique pour le traitement d'une tonne d'huile native d'une part et le coût correspondant pour la production d'une tonne d'huile traitée d'autre part. Les deux valeurs calculées pour chaque cas correspondent aux résultats obtenus à l'échelle pilote d'une part et laboratoire d'autre part concernant la quantité d'alcool consommé. Le scénario basé sur les valeurs obtenues à l'échelle pilote, donc le plus crédible, donne les coûts les plus bas.

L'éthanol donne le coût minimal de 850 à 1920 \$CAD la tonne de bio-huile traitée tandis que le butanol implique un coût plus élevé de 1200 à 2820 \$CAD la tonne de bio-huile traitée. La majorité du coût provient des matières premières, soit la bio-huile et les alcools.

Tableau 30 Coût total pour le traitement d'une tonne de bio-huile native et la production d'une tonne de bio-huile traitée avec l'éthanol et le butanol

| Opex (\$/t) | | | Capex (\$/t) | Total (\$/t bio-huile native) | | Total (\$/t bio-huile traitée) | |
|-------------|-----|------|--------------|-------------------------------|------|--------------------------------|------|
| Butanol | 584 | 1395 | 17,5 | 601 | 1413 | 1203 | 2826 |
| Éthanol | 408 | 944 | 17,5 | 426 | 961 | 851 | 1922 |

Le Tableau 31 présente le coût à la tonne des produits bitumineux du partenaire ciblés pour être remplacés par la bio-huile traitée, l'option 1 étant la plus probable.

Tableau 31 Coût des produits à remplacer par la bio-huile traitée

| Produits bitumineux du partenaire à remplacer par des bio-huiles traitées | | |
|---|----------|-----|
| Option 1 | \$ CAD/t | 600 |
| Option 2 | \$ CAD/t | 570 |

Le Tableau 32 présente les écarts de coûts, en dollars canadiens et en pourcentage, entre les produits à remplacer et la bio-huile traitée dans le cas du traitement avec le butanol et l'éthanol. Ainsi, même dans le meilleur des cas, la bio-huile traitée est plus chère de 40 %; l'écart pouvant aller jusqu'à 370 % en fonction du produit à remplacer.

Tableau 32 Écart de coûts entre les produits à remplacer et la bio-huile traitée

| | Écarts (\$ CAD/t) | | Écarts (%) | |
|---------|-------------------|------|------------|-----|
| Butanol | 603 | 2226 | 100 | 371 |
| Éthanol | 251 | 1322 | 42 | 220 |

L'écart de coût principal entre les scénarios pessimiste et optimiste pour chacun des alcools, et de manière générale, le coût global du procédé en tant que tel dépend surtout du coût de l'huile et du coût de l'alcool.

Comme la quantité d'alcool consommé la plus basse a été enregistrée dans les conditions les plus proches d'une utilisation industrielle, soit avec de l'huile fraîche et à l'échelle pilote, il est dès lors raisonnable de privilégier le scénario optimiste,

et ce, pour les deux alcools. En ciblant le scénario bas comme étant le scénario le plus probable, un surcoût minimal de 40 % reste significatif. C'est souvent le cas, il y a souvent un coût additionnel à remplacer les produits pétrosourcés d'origine fossile par des produits verts, biosourcés.

La stratégie de réduction des coûts devrait cibler la réduction du coût des alcools et le coût de production et la qualité de la bio-huile native. Concernant le prix des alcools, la marge de négociation est faible, le marché dictant les prix même si l'achat de volumes significatifs permettrait d'abaisser en partie la facture.

Le coût final de notre proposition dépend donc essentiellement du coût de l'approvisionnement en bio-huile. L'intégration d'une unité de pyrolyse dans une usine de production est une des hypothèses fondamentales permettant de réduire les coûts. Améliorer au maximum le procédé de pyrolyse afin de produire une huile avec le moins d'eau et d'acides possibles est devenu aujourd'hui crucial pour ce type d'applications industrielles de l'huile pyrolytique. Dans cette optique, les travaux réalisés sur le JUMBO MFR présentés au chapitre 5 fournissent des pistes de solution intéressantes.

Un autre facteur de mitigation du surcoût réside dans l'obtention de crédits carbone ou d'échange de tonnes de CO₂ sur la une bourse de carbone. En effet, avec une réglementation *ad hoc*, il serait possible de valoriser l'économie de CO₂ réalisée en substituant des produits pétrosourcés par des produits biosourcés. Cette source de revenus potentiels n'a pas été considérée dans nos calculs préliminaires.

Enfin, il ne faut pas négliger le gain marketing de proposer des produits plus verts, ainsi que l'éventualité de futures réglementations susceptibles de forcer l'intégration d'une plus grande partie de produits biosourcés qui peuvent pousser les décisionnaires à accepter un surcoût limité. Ceci est d'autant plus vrai que cela concerne une part marginale du coût du produit final, en particulier dans le cas de la substitution d'un composé par des matériaux biosourcés et/ou carboneutres à hauteur de 20 ou 30 % dans un premier temps. Le surcoût par tonne de produit

final relié à la matière première serait donc seulement de $0,2 \times 0,4$ à $0,3 \times 0,4$, soit de 8 à 12 % pour le produit final, et ce, sans compter les revenus des crédits carbone qui réduiraient encore davantage ce coût additionnel. L'hypothèse est donc économiquement réaliste, et ce même sans connaître la part du coût des matières premières dans le coût total du produit.

Chapitre 9 Conclusions



Après avoir exposé le contexte global et local de développement de la bioéconomie, l'importance des produits de la pyrolyse et du développement de nouveaux débouchés a été montrée. Nous avons vu que la croissance de la bioéconomie régionale, avec des projets tels que le projet BELT, couplée aux grandes quantités de biomasse disponible offrent une base solide pour le développement de nouveaux projets.

C'est dans ce contexte et dans un contexte plus général de « verdir ses produits » que notre partenaire industriel s'est fixé comme objectif d'incorporer davantage de matières premières renouvelables, dites biosourcées, à ses produits. Du besoin de notre partenaire a émergé la problématique de fournir des huiles de qualité suffisante, stables dans le temps et avec une solution économiquement la plus réaliste possible pour l'intégration à des produits bitumineux.

Pour répondre à ces objectifs, nous avons proposé et analysé deux approches. La première, ciblée procédé, vise à améliorer la qualité des huiles pyrolytiques au moment de leur production. Pour ce faire, une nouvelle technologie de pyrolyse rapide a été déployée et testée sous la forme d'une unité pilote appelée le JUMBO MFR, développée par ICFAR avec l'appui de l'UQTR. La technologie présente plusieurs spécificités uniques. La première est la conception d'un système de fluidisation mécanique avec un lit de char pur qui permet l'obtention de charbon non contaminé par des particules inorganiques présentes dans un lit fluidisé traditionnel. De plus, un système de précipitateurs électrostatiques (ESP) à chaud permet de récupérer deux qualités de charbon : l'un relativement grossier, en trop-plein du réacteur et l'autre, plus fin, extrait des vapeurs à chaud par l'ESP. Bien que les possibilités du charbon ne soient pas l'objectif principal de nos travaux, nous avons néanmoins résumé le potentiel de la technologie qui, présente un intérêt certain pour la production de charbon de qualité. Ainsi, le charbon fin

possède une acidité qui le rapproche des catalyseurs commerciaux. C'est une piste de valorisation à haute valeur ajoutée qui pourrait trouver un intérêt comme catalyseur de la réaction d'estérification que nous proposons. Parallèlement, le charbon plus grossier peut être utilisé pour améliorer le bilan énergétique du pyrolyseur.

En ce qui concerne les huiles, le système de condensation fractionné à haute température a permis de produire des huiles de qualité supérieure à celles disponibles commercialement à l'heure actuelle. En effet, la fraction lourde présente une teneur en eau de 8 % en masse par rapport à 20 à 30 % en masse pour les huiles pyrolytiques traditionnelles. La fraction légère obtenue est plus proche des huiles commerciales avec une teneur en eau proche de 25,4 %. Le potentiel du JUMBO MFR pour la densification énergétique de la biomasse a été estimé. Les huiles produites, et la fraction lourde en particulier, présentent une densité énergétique particulièrement attrayante allant jusqu'à 29 GJ/m³. Le charbon sous forme de granulés possède aussi une densité énergétique attrayante de 15 GJ/m³ par rapport à 7 à 10 GJ/m³ pour les granulés traditionnels.

Il serait donc possible d'utiliser le plein potentiel du JUMBO MFR en densifiant la biomasse *in situ*, alors que la fraction lourde pourrait être destinée à des applications bitume à plus haute valeur ajoutée. Le charbon fin pourrait être utilisé pour des applications avancées de catalyseur acide, comme dans notre proposition tandis que le charbon grossier pourrait être utilisé pour des utilisations énergétiques locales ou non.

Cependant, le JUMBO MFR reste à améliorer, notamment le système de condensation fractionné, pour atteindre le plein potentiel de l'équipement pour :

- Améliorer le rendement de récupération des huiles ;
- Améliorer le contrôle des températures et la régularité des fractions ;
- Améliorer l'efficacité de l'ESP pour augmenter la pureté des huiles et augmenter la quantité de charbon fin récupéré en vue de valorisation.

Finalement, bien que l'huile lourde produite par le JUMBO MFR présente des qualités supérieures aux huiles pyrolytiques actuellement disponibles sur le marché, elle n'est cependant pas encore, d'après nos travaux, d'assez bonne qualité pour pouvoir être utilisée telle quelle dans les bitumes.

Ainsi, une seconde approche basée sur la transformation des huiles a été mise en place pour compenser les limites de l'huile pyrolytique native.

En conséquence, nos travaux ont été effectués sur des huiles pyrolytiques traditionnelles proches de celles qui pourraient être disponibles industriellement. Notre objectif a été de proposer une solution qui puisse être rapidement mise en place par notre partenaire industriel.

Les procédés existant pour améliorer les huiles pyrolytiques ont été analysés au regard des contraintes et du cahier des charges de notre partenaire industriel. Il nous fallait donc maintenir un certain réalisme économique et industriel tout en ciblant le respect de l'environnement et la capacité du traitement à améliorer les qualités de l'huile, en particulier la réduction de la teneur en eau et en acides. Ainsi des méthodes trop peu sécuritaires, dangereuses et/ou coûteuses comme l'amélioration catalytique ont été éliminées. La réaction d'estérification a été retenue pour les raisons suivantes :

- Elle est naturellement présente dans la bio-huile ;
- Elle est relativement facile à mettre en place ;
- Elle nécessite un réactif, l'alcool, pouvant être biosourcé ;
- Elle a déjà été étudiée et validée en lien avec les huiles pour d'autres utilisations ;
- Elle permet de réduire la teneur en eau des huiles en abaissant l'énergie de surface de celles-ci, libérant l'eau pour évaporation.

Pour répondre à la question du choix de l'alcool, les critères suivants ont été considérés. Nous visions un alcool facilement disponible sur le marché, de source naturelle, soit biosourcé, qui dispose d'une chaîne carbonée de taille adéquate

pour contrôler la rhéologie de l'huile et qui forme un azéotrope avec l'eau pour en favoriser l'élimination. Suivant ces critères, l'éthanol et le butanol ont été retenus.

Le procédé de traitement proposé consiste en une étape d'estérification avec l'alcool suivi d'une étape d'évaporation sous vide. La première partie de l'étude a permis d'identifier les conditions optimales en laboratoire. Nous avons suivi deux méthodes, soit effectuer une réaction à haute température en absence de catalyseur acide ou effectuer une réaction à basse température en présence d'un catalyseur. Dans les deux cas, le rapport huile/alcool était de 1/0,5. Les résultats ont été validés à l'échelle pilote dans le cas de la méthode à haute température sans catalyseur puisque le catalyseur sélectionné ne résistait pas aux contraintes mécaniques du milieu réactionnel à grand volume. Nous avons montré que le traitement permet de réduire la teneur en eau de la bio-huile sous le seuil critique de 1 % en masse, par rapport à 20-30 % pour l'huile native, et de réduire drastiquement l'acidité avec un indice d'acide inférieur à 1 mg/g, par rapport à 50-120 mg/g pour l'huile native. L'augmentation de la viscosité était modérée, passant de 32 cp à 4200 cp. De plus, le traitement d'estérification permet de retirer une grande partie des composés légers de la bio-huile et d'en limiter la dégradation avant 200 °C à 20 % de perte de masse contre plus de 40 % pour l'huile native. Le traitement offre un rendement d'environ 50 % en masse : pour 10 kg d'huile native traitée, 5 kg d'huile estérifiée sont récupérés.

Après validation de la qualité des huiles en ce qui concerne la teneur en eau, l'acidité et la viscosité, et vu que les huiles pyrolytiques sont connues pour se dégrader avec le temps, une étude de la stabilité des huiles a été réalisée. Deux méthodes de vieillissement forcé ont été comparées, à savoir la méthode à 80 °C et la méthode à 40 °C qui permet de simuler un vieillissement au long terme, soit neuf mois et plus, par rapport au vieillissement naturel. Les deux méthodes se sont révélées équivalentes pour des vieillissements simulés d'une durée inférieure à quatre mois. Pour les vieillissements plus longs, la méthode à 80 °C engendre de nombreuses réactions de polymérisation parasites et diverge drastiquement d'un vieillissement naturel. Dans un tel contexte, nous ne la recommandons pas. Dans

les deux cas, l'équivalence entre durée forcée et durée réelle a été validée, soit 24 h à 80 °C et sept jours à 40 °C, équivalant à environ un mois de vieillissement naturel.

L'huile native évolue fortement durant les deux à trois premiers mois du vieillissement avec un doublement de la viscosité ainsi qu'une augmentation de la teneur en eau et de l'acidité. Par la suite, la viscosité atteint un plateau tandis que les quantités d'eau et d'acides varient légèrement, signe d'une poursuite de réactions chimiques sur le long terme. Parallèlement, l'huile estérifiée n'évolue pas de manière significative. Elle est stabilisée, y compris sur de longues durées, ce qui la rend parfaitement utilisable pour des utilisations industrielles, dont du transport sur de longues distances.

En conclusion, nous avons obtenu des huiles de qualité et stables dans le temps, utilisables pour les procédés de notre partenaire industriel ; ce qui est une réponse positive à notre objectif principal. Nous avons ensuite validé la faisabilité technico-économique de notre proposition de réaction d'estérification.

Pour ce faire, nous avons développé un schéma de principe d'un procédé modèle satisfaisant les conditions opératoires proposées dans nos études en laboratoire et pilote. À la suite d'un bilan de masse, les coûts d'opération (OPEX) et d'investissement en capital (CAPEX) ont été estimés pour des traitements à l'éthanol et le butanol. Bien que des coûts de 40 % à 200 % plus élevés que les produits fossiles substitués aient été calculés, la valeur la plus basse 40 % de surcoût pour le produit substitué correspondant aux essais pilotes (donc les plus proches de la réalité industrielle) implique un coût supplémentaire de seulement 8 % à 12 % des matériaux pour le produit final. Nos calculs estimés impliquent un potentiel prometteur quant à la faisabilité industrielle du procédé que nous proposons. Nous avons en outre montré que le coût du procédé dépend essentiellement du coût de l'huile native et de la quantité d'alcool consommé par la réaction. L'intégration du traitement dans une usine de production d'huile permettrait vraisemblablement des gains significatifs, en particulier en optimisant le procédé de pyrolyse en fonction de cette nouvelle avenue de valorisation. Dans

le cas d'une utilisation vers le marché des bitumes, la valeur de l'huile n'est plus simplement en termes d'énergie mais en termes de qualité, notamment, une faible teneur en eau, en acides et en composés légers. Avec un pyrolyseur JUMBO MFR amélioré, il serait possible d'obtenir une huile pyrolytique de meilleure qualité avec des teneurs en eau et en volatiles réduites, réduisant d'autant la quantité d'alcool consommé lors du traitement et de diminuer par là même le coût global du procédé. De plus, bien que nous ne les ayons pas inclus dans notre premier calcul de faisabilité économique, il est également envisageable d'obtenir des subsides via le marché du carbone pour la substitution de produits pétrosourcés.

Perspectives :

Concernant la production d'huile de qualité, la poursuite de l'amélioration du pyrolyseur, notamment l'optimisation du train de condensation et la mise à l'échelle sont des travaux importants à poursuivre.

Concernant le traitement par estérification, l'optimisation du procédé d'estérification à l'échelle pilote peut-être continuée. En particulier, la minimisation du temps de réaction, la validation des résultats avec l'éthanol et sur plusieurs essais. De plus, des essais sur des bio-huiles à plus faible teneur en eau permettraient de valider nos hypothèses d'optimisation économique.

Le charbon présente également un fort potentiel qui mériterait d'être exploré. En particulier, le charbon extrait des vapeurs par l'ESP pourrait être utilisé comme catalyseur acide dans la réaction d'estérification proposée. De plus, le charbon extrait en trop-plein du réacteur pourrait quant à lui être broyé et utilisé comme agent de contrôle de la viscosité des bio-huiles stabilisées. Ouvrant la voie à une étude de la rhéologie des coulis (*slurry*) formée pour répondre aux besoins du partenaire.

Pour aller plus loin dans l'intégration aux produits du partenaire, une étude de la compatibilité entre les bio-huiles traitées, les bitumes et les polymères utilisés dans la formulation des produits du partenaire est nécessaire. Concernant la

compatibilité avec les polymères, une détermination empirique et une étude de paramètres de solubilités sont envisageables.

Subséquentement, des essais d'intégration des bio-huiles traitées dans différents types de bitumes, et ce, à différents pourcentages permettront de préparer un passage à l'échelle industrielle et la détermination du pourcentage de substitution idéal en fonction de critères techniques et économiques. Pour ce faire, l'étude économique devra être poussée plus loin afin d'affiner les calculs.

Enfin, des essais d'utilisation des bio-huiles en émulsions sont envisageables pour ouvrir la porte à d'autres produits du partenaire.

En conclusion, sur la base du cas particulier d'intégration d'huile pyrolytique transformée dans les produits bitumes de notre partenaire industriel, nos travaux ont montré le potentiel de la pyrolyse pour la valorisation des résidus forestiers et le développement de nouvelles avenues pour la bioéconomie au Québec.

Publications reliées à la thèse

Communications écrites

- [1] **C. VILLEMONT**, B. DELCROIX, P. LEMIRE, B. BOENS “Biorefinery design: aligning feedstocks, supply chains and production technologies”, dans BioFuelNet, Juillet 2017
- [2] **C. VILLEMONT**, O. REZAZGUI, B. DELCROIX, S. BARNABE, P. MANGIN “production of biooil and biochar from La tuque forestry residues using a mechanically fluidized bed pilot unit: towards new industrial applications”, dans Industrial biotechnology, Vol. 15, No. 3, 17 juin 2019.
- [3] **C. VILLEMONT**, O. REZAZGUI, L. CASARRUBIOS, P. MANGIN, D. MONTPLAISIR « Ethanol and butanol esterification of pyrolytic oil from forestry residues as an upgrading tool for industry applications”, en révision interne, soumission prévue dans Fuel, hiver 2020.
- [4] **C. VILLEMONT**, O. REZAZGUI, , D. MONTPLAISIR, P. MANGIN, « comparison of three aging methods on native and esterified pyrolytic oil ”, en cours de revision interne, sousmission prévue au Journal of analytical and applied pyrolysis, Q2 2020.
- [5] S. BARNABÉ, J-P JACQUES, **C VILLEMONT**, P-O LEMIRE, K ADJALLÉ, N BOURDEAU, O REZAZGUI, JF AUDY, F LABELLE, P MANGIN « How industries and cities are seizing the opportunity of the bio-economy to have sustainable and prosperous regions in Quebec” dans Industrial biotechnology, Vol. 15, No 3, juin 2019

Communications orales

- [1] **C. VILLEMONT**, S. BARNABÉ, P. MANGIN, « La biohuile fractionnée à base de biomasse forestière : potentiel d'intégration de biohuiles dans les asphaltes et bitumes », 84^{ème} congrès annuel de l'ACFAS, Rimouski, Qc, Canada, 2015
- [2] **C. VILLEMONT**, C. BRIENS, S. BARNABÉ, P. MANGIN, « Fractionated bio-oils from forest biomass Potential of bio-oil integration in asphalts and bitumen” in

BioFuelNet symposium on advanced fuels and chemicals, Montreal, Qc, Canada 2015

[3] **C. VILLEMONT**, S. TACCHINO, F. SANCHEZ CAREAGA, F. BERRUTI, C. BRIENS, P. MANGIN, « Pyrolysis of wood in a large scale mechanically fluidized reactor » in PYRO2016 21th International Symposium on Analytical and Applied Pyrolysis, Nancy, France, 2016

[4] **C. VILLEMONT**, P. MANGIN, « Les résidus forestiers comme source renouvelable pour la fabrication de bitumes et asphaltes verts. » in Table ronde universitaire des cycles supérieurs 2016, Trois-Rivières, Qc, Canada 2016

[5] **C. VILLEMONT**, P. MANGIN, « Vision La Tuque 2023 Knowledge transfer and social acceptance of a major forest integrated biorefinery project” in BioFuelNet symposium on advanced fuels and chemicals, Vancouver, BC, Canada 2016

[6] **C. VILLEMONT**, A. DE ROUIGNAC, “Bioraffinerie à La Tuque : vers le développement d’une bioéconomie durable » in Forum Social Mondial, Atelier art-science du CIRODD, place to B, Montréal, Qc, 9 août Canada 2016

[7] B. DELCROIX, **C. VILLEMONT**, P. BERGERON, P. MANGIN “TECHNOECONOMIC ANALYSIS OF NORTH AMERICAN FOREST BIOREFINERY” Energy Frontiers International Gas-to-Market & Energy Conversion Forum, Houston, Texas, USA, 26 - 28 October 2016

[8] **C. VILLEMONT**, B. DELCROIX, F. BERRUTIE, C. BRIENS, P. MANGIN, “Mechanically fluidized pyrolysis pilot unit as a densification medium & new applications for forest biorefinery” in 103E CONGRÈS ANNUEL ATPPC, MONTRÉAL, CANADA, FEBRUARY 13-17, 2017

[9] B. DELCROIX, **C. VILLEMONT**, S. BARNABÉ, P. MANGIN “Analyse technico-économique d’un projet de bioraffinerie forestière utilisant la voie thermochimique” Colloque étudiant du CRIBIQ, Québec, Qc, 25 - 26 Septembre 2017

[10] **C. VILLEMONT**, B. DELCROIX , P. MANGIN “Nouvelles applications pour les bio-huiles pyrolytiques: Intégration à des bitumes” Colloque étudiant du CRIBIQ, Québec, Qc, 25 - 26 Septembre 2017

[11] Panel of students (C. VILLEMONT,, E.DESNOES, P-O LEMIRE, M. BOIVIN, A. DE ROUFIGNAC, O. REZAZGUI) « Student reflections on why the bioeconomy continues to rise, and with which means and in which directions the circular bioeconomy should go. » BIOFOR international, Montréal, Qc, 4-7 février 2019

[12] C. Villemont, O. Rezazgui, P. Mangin « New market for pyrolytic oils: stability and techno-economical feasibility” BIOFOR international, Montréal, Qc, 3-6 février 2020

[13] C. Villemont, O. Rezazgui, P. Mangin « New market for pyrolytic oils: upgrading of crude bio-oils” BIOFOR international, Montréal, Qc, 3-6 février 2020

Affiches scientifiques

[1] C. VILLEMONT, S. BARNABÉ, P. MANGIN, « *Développement d'une bioraffinerie régionale intégrée : Vision 2023 - La Tuque* » in École internationale d'été 2015, Évian, France, Août 2015

[2] C. VILLEMONT, S. BARNABÉ, P. MANGIN, « *La biohuile fractionnée à base de biomasse forestière* » in PAPTAC Paperweek 2016, Montréal, Canada, February 2016

[3] C. VILLEMONT, B. DELCROIX, P. MANGIN, « *Pilot scale bio-oil production for bitumen & asphalts applications* » in CRIBIQ-BioFuelNet Symposium: Survival pathways of biofuels in the context of crude oil prices fall, Orford, Qc, March 2016

[4] C. VILLEMONT, C. BRIENS, F. BERRUTI, P. MANGIN, « *Use of a mechanically fluidized bed pyrolyser for bitumen & asphalts applications* » in PYRO2016 21th International Symposium on Analytical and Applied Pyrolysis, Nancy, France, May2016

[5] A. DIOP, K. ADJALLÉ, C. VILLEMONT, S. LANGLOIS, M. PARENTEAU, S. BARNABÉ « *Maîtriser la chimie des biophénols pour l'écodéveloppement de matériaux biosourcés à base de lignine* », Colloque du CRIBIQ La filière québécoise des matériaux biosourcés : chaîne de valeur et opportunités de marchés, Estrimont, Orford, Qc, 28-29 march 2017

- [6] C. COGNY, M. BOIVIN, **C. VILLEMONT**, B. DELCROIX, M. DUBÉ, K. ADJALLE, S. BARNABÉ « *Comparaison de biochars obtenus par différents processus de production afin de proposer des applications potentielles pour leur valorisation* », Colloque du CRIBIQ Défis industriels et environnementaux de la filière du biochar au Québec, 16-17 octobre 2017, Nicolet, Qc, Canada
- [7] **C. VILLEMONT**, B. DELCROIX, P. MANGIN « Transition écologique au Québec, du diesel en provenance de nos forêts », colloque annuel de l'ACPAS 15ème édition de la conférence Biogaz et bioénergie., 8 mai 2018, Saint-Hyacinthe, Québec
- [8] **C. VILLEMONT**, B. DELCROIX, C. BRIENS, P. MANGIN « *Mechanically fluidized pyrolysis unit as a densification medium & new applications for forest biorefinery: application in bitumen* », in PYRO2018, June 3-8 2018, Kyoto, Japan

Articles de Blogs

- [1] **C. VILLEMONT**, "An awaited arrival" BioFuelNet Blog, 8 avril 2016, <http://www.biofuelnet.ca/2016/04/08/awaited-arrival/>
- [2] **C. VILLEMONT**, "Networking and cooperation: beyond egos, the key to success" BioFuelNet Blog, 17 mars 2016, <http://www.biofuelnet.ca/2016/03/17/networking-cooperation-beyond-egos-key-success-clement-villemont/>
- [3] **C. VILLEMONT**, "L'UQTR, l'USMB et l'HES-SO unissent leurs forces pour créer la première École internationale d'été sur les énergies renouvelables" BioFuelNet Blog, 30 septembre 2015, <http://www.biofuelnet.ca/2016/03/17/networking-cooperation-beyond-egos-key-success-clement-villemont/>
- [4] **C. VILLEMONT**, B. DELCROIX "De-risking the biofuels industry through policies and regulation: the importance of public opinion" BioFuelNet Blog, 22th december 2016 <http://www.biofuelnet.ca/2016/12/22/de-risking-biofuels-industry-policies-regulation-importance-public-opinion/>
- [5] B. DELCROIX, **C. VILLEMONT** "De-risking the biofuels industry through policies and regulation" BioFuelNet Blog, 22th december 2016

<http://www.biofuelnet.ca/2016/12/22/de-risking-biofuels-industry-policies-regulation/>

[6] C. VILLEMONT *"Attracting new talents to stay ahead of the curve"* BioFuelNet Blog, 8th march 2017 <http://www.biofuelnet.ca/2017/03/08/paperweek-biofor-attracting-new-talents-stay-ahead-curve/>

[7] C. VILLEMONT *"Overview of the biobased materials in Québec and parallels to the biofuel industry"* in BioFuelNet Blog, 5th April 2017 <http://www.biofuelnet.ca/nce/2017/04/05/overview-biobased-materials-quebec-parallels-biofuel-industry/>

Bibliographie

- [1] Read, J., & Whiteoak, D. (2003). *The shell bitumen handbook*: Thomas Telford.
- [2] Government of Canada, Canadian forest DATA, <http://scf.rncan.gc.ca/profilstats/apercu/ca>, consulté juin 2014.
- [3] ExxonMobil, 2012 The Outlook for Energy: A View to 2040, ExxonMobil 2012.
- [4] Ressources Naturelles Canada, Statistical DATA for the forest industry, <http://cfs.nrcan.gc.ca/statsprofile>, consulté 2018,
- [5] FPAC, Transformer l'industrie canadienne des produits forestiers, Forest Products Association of Canada 2011, p. 12.
- [6] Kamm, B., & Kamm, M. (2004). Principles of biorefineries. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 64(2), 137-145. <http://dx.doi.org/10.1007/s00253-003-1537-7>
- [7] P. J. Mangin, J-P. Jacques, S. Barnabé, P. Bergeron. (2014, 2014). *'Techno-economic Potential of Mobile Pyrolysis as an Energy Densification Strategy for Forest Residues*. Communication présentée à PAPTAC paperweek 2014, Montréal.
- [8] Scott, D. S., & Piskorz, J. (1984). The continuous flash pyrolysis of biomass. *The Canadian journal of chemical engineering*, 62(3), 404-412.
- [9] Kalundborg Symbiosis, Kalundborg Symbiosis - Vision and goals 2018, <http://www.symbiosis.dk/en>, consulté juillet 2018.
- [10] C. Williams, M. A. Raouf (2010). General Rheological Properties of Fractionated Switchgrass Bio-Oil as a Pavement Material, *Road Materials and Pavement Design*. 325-353.
- [11] Bridgwater, A. V. (2012). Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. *Biomass and Bioenergy*, 38, 68-94.

- [12] Czernik, S., & Bridgwater, A. (2004). Overview of applications of biomass fast pyrolysis oil. *Energy & Fuels*, 18(2), 590-598.
- [13] Bradbury, A. G., Sakai, Y., & Shafizadeh, F. (1979). A kinetic model for pyrolysis of cellulose. *Journal of Applied Polymer Science*, 23(11), 3271-3280.
- [14] Conesa, J. A., Caballero, J., Marcilla, A., & Font, R. (1995). Analysis of different kinetic models in the dynamic pyrolysis of cellulose. *Thermochimica Acta*, 254, 175-192.
- [15] Orfao, J., Antunes, F., & Figueiredo, J. (1999). Pyrolysis kinetics of lignocellulosic materials—three independent reactions model. *Fuel*, 78(3), 349-358.
- [16] M. Ringer, V. P., J. Scahill. (2006). Large-Scale Pyrolysis Oil Production_A Technology Assessment and Economic Analysis: NREL.
- [17] Reed, T., Diebold, J., & Desrosiers, R. (1980). *Perspectives in Heat Transfer Requirements and Mechanisms for Fast Pyrolysis*. Communication présentée Specialists Workshop on Fast Pyrolysis of Biomass, Proceedings: October 19-22, 1980, Copper Mountain, CO.
- [18] Bridgwater, A., Meier, D., & Radlein, D. (1999). An overview of fast pyrolysis of biomass. *Organic Geochemistry*, 30(12), 1479-1493.
- [19] Shen, J., Wang, X.-S., Garcia-Perez, M., Mourant, D., Rhodes, M. J., & Li, C.-Z. (2009). Effects of particle size on the fast pyrolysis of oil mallee woody biomass. *Fuel*, 88(10), 1810-1817.
- [20] Petry, J.-B. (2013). *Etude de faisabilité technico-économique de densification énergétique de résidus forestiers par pyrolyse mobile (projet La Tuque)*. (Master II). Disponible chez ProQuest Dissertations & Theses Full Text.

- [21] Nurmi, J., & Hillebrand, K. (2007). The characteristics of whole-tree fuel stocks from silvicultural cleanings and thinnings. *Biomass and Bioenergy*, 31(6), 381-392.
- [22] Fahmi, R., Bridgwater, A. V., Donnison, I., Yates, N., & Jones, J. (2008). The effect of lignin and inorganic species in biomass on pyrolysis oil yields, quality and stability. *Fuel*, 87(7), 1230-1240.
- [23] Gatt, E., Khatri, V., Bley, J., Barnabé, S., Vandenbossche, V., & Beauregard, M. (2019). Enzymatic hydrolysis of corn crop residues with high solid loadings: New insights into the impact of bioextrusion on biomass deconstruction using carbohydrate-binding modules. *Bioresource Technology*. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2019.03.045>
- [24] St-Pierre, A., Blondeau, D., Lajeunesse, A., Bley, J., Bourdeau, N., & Desgagne-Penix, I. (2018). Phytochemical Screening of Quaking Aspen (*Populus tremuloides*) Extracts by UPLC-QTOF-MS and Evaluation of their Antimicrobial Activity. *Molecules*, 23(7). <http://dx.doi.org/10.3390/molecules23071739>
- [25] Bridgwater, A. (1999). Principles and practice of biomass fast pyrolysis processes for liquids. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 51(1), 3-22.
- [26] Bridgwater, A, Czernik, S, Diebold, J (1996). Fast pyrolysis of Biomass: a handbook. CPL Press.
- [27] Matsen, J. M. (1996). Scale-up of fluidized bed processes: Principle and practice. *Powder technology*, 88(3), 237-244.
- [28] Zhang, W. (2009). A Review of Techniques for the Process Intensification of Fluidized Bed Reactors. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 17(4), 688-702. [http://dx.doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/S1004-9541\(08\)60264-5](http://dx.doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/S1004-9541(08)60264-5)
- [29] Agarwal, P. K. (1988). Transport phenomena in multi-particle systems—II. Particle-fluid heat and mass transfer. *Chemical engineering science*, 43(9), 2501-2510.

- [30] Agarwal, P. K. (1991). Transport phenomena in multi-particle systems—IV. Heat transfer to a large freely moving particle in gas fluidized bed of smaller particles. *Chemical engineering science*, 46(4), 1115-1127.
- [31] Agarwal, P. K., Mitchell, W. J., & La Nauze, R. D. (1988). Transport phenomena in multi-particle systems—III. Active particle mass transfer in fluidized beds of inert particles. *Chemical engineering science*, 43(9), 2511-2521.
- [32] Agarwal, P. K., & O'Neill, B. K. (1988). Transport phenomena in multi-particle systems—I. Pressure drop and friction factors: unifying the hydraulic-radius and submerged-object approaches. *Chemical engineering science*, 43(9), 2487-2499.
- [33] Azargohar, R., Jacobson, K. L., Powell, E. E., & Dalai, A. K. (2013). Evaluation of properties of fast pyrolysis products obtained, from Canadian waste biomass. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 104(0), 330-340.
<http://dx.doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2013.06.016>
- [34] A Boateng, A. A., Cooke, P. H., & Hicks, K. B. (2007). Microstructure development of chars derived from high-temperature pyrolysis of barley (*Hordeum vulgare* L.) hulls. *Fuel*, 86(5–6), 735-742.
<http://dx.doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2006.08.024>
- [35] Liu, P., Liu, W.-J., Jiang, H., Chen, J.-J., Li, W.-W., & Yu, H.-Q. (2012). Modification of bio-char derived from fast pyrolysis of biomass and its application in removal of tetracycline from aqueous solution. *Bioresource Technology*.
- [36] Liu, W.-J., Zeng, F.-X., Jiang, H., & Zhang, X.-S. (2011). Preparation of high adsorption capacity bio-chars from waste biomass. *Bioresource Technology*, 102(17), 8247-8252.
<http://dx.doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2011.06.014>
- [37] López, F. A., Centeno, T. A., García-Díaz, I., & Alguacil, F. J. (2013). Textural and fuel characteristics of the chars produced by the pyrolysis of waste wood, and the

- properties of activated carbons prepared from them. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 104(0), 551-558.
<http://dx.doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2013.05.014>
- [38] Yan, F., Luo, S.-y., Hu, Z.-q., Xiao, B., & Cheng, G. (2010). Hydrogen-rich gas production by steam gasification of char from biomass fast pyrolysis in a fixed-bed reactor: Influence of temperature and steam on hydrogen yield and syngas composition. *Bioresource Technology*, 101(14), 5633-5637.
- [39] A.J. Marshall, P. E. (2013). Commercial Application of Pyrolysis Technology in Agriculture: ofa.
- [40] Scahill, J., Diebold, J., & Feik, C. (1997). Removal of residual char fines from pyrolysis vapors by hot gas filtration *Developments in thermochemical biomass conversion* (pp. 253-266): Springer.
- [41] Pollard, A. S., Rover, M. R., & Brown, R. C. (2012). Characterization of bio-oil recovered as stage fractions with unique chemical and physical properties. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 93(0), 129-138.
<http://dx.doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2011.10.007>
- [42] Westerhof, R. J. M., Brilman, D. W. F., Garcia-Perez, M., Wang, Z., Oudenhoven, S. R. G., van Swaaij, W. P. M., & Kersten, S. R. A. (2011). Fractional Condensation of Biomass Pyrolysis Vapors. *Energy & Fuels*, 25(4), 1817-1829.
<http://dx.doi.org/10.1021/ef2000322>
- [43] A Gooty, A. T. (2012). *Fractional Condensation of Bio-Oil Vapors*. (master). Disponible chez ProQuest Dissertations & Theses Full Text.
- [44] Ma, S., Zhang, L., Zhu, L., & Zhu, X. (2018). Preparation of multipurpose bio-oil from rice husk by pyrolysis and fractional condensation. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 131, 113-119.
<http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jaap.2018.02.017>

- [45] Moutsoglou, A., Lawburgh, B., & Lawburgh, J. (2018). Fractional condensation and aging of pyrolysis oil from softwood and organosolv lignin. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*.
<http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jaap.2018.08.016>
- [46] Lance, R, (2015) Co-pyrolysis of Birchwood Bio-oil and Reduced Crude in a Mechanically Fluidized Reactor, The University of Western Ontario.
- [47] Lago, V., Greenhalf, C., Briens, C., & Berruti, F. (2015). Mixing and operability characteristics of mechanically fluidized reactors for the pyrolysis of biomass. *Powder technology*, 274(0), 205-212.
<http://dx.doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.powtec.2014.11.038>
- [48] Hossain, M. M., Scott, I. M., Berruti, F., & Briens, C. (2018). A two-dimensional pyrolysis process to concentrate nicotine during tobacco leaf bio-oil production. *Industrial Crops and Products*, 124, 136-141.
<http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2018.07.064>
- [49] Kanaujia, P. K., Sharma, Y. K., Garg, M. O., Tripathi, D., & Singh, R. (2014). Review of analytical strategies in the production and upgrading of bio-oils derived from lignocellulosic biomass. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 105(0), 55-74.
<http://dx.doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2013.10.004>
- [50] Kanaujia, P. K., Sharma, Y. K., Agrawal, U. C., & Garg, M. O. (2013). Analytical approaches to characterizing pyrolysis oil from biomass. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 42(0), 125-136.
<http://dx.doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.trac.2012.09.009>
- [51] Sipilä, K., Kuoppala, E., Fagernäs, L., & Oasmaa, A. (1998). Characterization of biomass-based flash pyrolysis oils. *Biomass and Bioenergy*, 14(2), 103-113.
[http://dx.doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/S0961-9534\(97\)10024-1](http://dx.doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/S0961-9534(97)10024-1)

- [52] Mullen, C. A., Strahan, G. D., & Boateng, A. A. (2009). Characterization of various fast-pyrolysis bio-oils by NMR spectroscopy. *Energy & Fuels*, 23(5), 2707-2718.
- [53] Stankovikj, F., & Garcia-Perez, M. (2017). TG-FTIR Method for the Characterization of Bio-oils in Chemical Families. *Energy & Fuels*, 31(2), 1689-1701.
- [54] Yu, Y., Chua, Y. W., & Wu, H. (2016). Characterization of pyrolytic sugars in bio-oil produced from biomass fast pyrolysis. *Energy & Fuels*, 30(5), 4145-4149.
- [55] Diebold, J. P. (2000). *A review of the chemical and physical mechanisms of the storage stability of fast pyrolysis bio-oils*: National Renewable Energy Laboratory Golden, CO.
- [56] Ben, H., & Ragauskas, A. J. (2013). Comparison for the compositions of fast and slow pyrolysis oils by NMR characterization. *Bioresource Technology*, 147(0), 577-584. <http://dx.doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2013.07.151>
- [57] Maggi, R., & Delmon, B. (1994). Characterization and upgrading of bio-oils produced by rapid thermal processing. *Biomass and Bioenergy*, 7(1-6), 245-249. [http://dx.doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/0961-9534\(94\)00062-X](http://dx.doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/0961-9534(94)00062-X)
- [58] Marsman, J. H., Wildschut, J., Mahfud, F., & Heeres, H. J. (2007). Identification of components in fast pyrolysis oil and upgraded products by comprehensive two-dimensional gas chromatography and flame ionisation detection. *Journal of Chromatography A*, 1150(1-2), 21-27. <http://dx.doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.chroma.2006.11.047>
- [59] Özbay, N., Uzun, B. B., Varol, E. A., & Pütün, A. E. (2006). Comparative analysis of pyrolysis oils and its subfractions under different atmospheric conditions. *Fuel Processing Technology*, 87(11), 1013-1019. <http://dx.doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2006.07.009>

- [60] Sfetsas, T., Michailof, C., Lappas, A., Li, Q., & Kneale, B. (2011). Qualitative and quantitative analysis of pyrolysis oil by gas chromatography with flame ionization detection and comprehensive two-dimensional gas chromatography with time-of-flight mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1218(21), 3317-3325. <http://dx.doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.chroma.2010.10.034>

- [61] Tsai, W. T., Lee, M. K., & Chang, Y. M. (2007). Fast pyrolysis of rice husk: Product yields and compositions. *Bioresource Technology*, 98(1), 22-28. <http://dx.doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2005.12.005>

- [62] P Williams, P. T., & Horne, P. A. (1994). Characterisation of oils from the fluidised bed pyrolysis of biomass with zeolite catalyst upgrading. *Biomass and Bioenergy*, 7(1-6), 223-236. [http://dx.doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/0961-9534\(94\)00064-Z](http://dx.doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/0961-9534(94)00064-Z)

- [63] Oasmaa, A., Kuoppala, E., & Solantausta, Y. (2003). Fast Pyrolysis of Forestry Residue. 2. Physicochemical Composition of Product Liquid. *Energy & Fuels*, 17(2), 433-443, <https://doi.org/10.1021/ef020206g>

- [64] Elliott, D. C., Oasmaa, A., Preto, F., Meier, D., & Bridgwater, A. V. (2012). Results of the IEA Round Robin on Viscosity and Stability of Fast Pyrolysis Bio-oils. *Energy & Fuels*, 26(6), 3769-3776. <http://dx.doi.org/10.1021/ef300384t>

- [65] Elliott, D. C., Oasmaa, A., Meier, D., Preto, F., & Bridgwater, A. V. (2012). Results of the IEA Round Robin on Viscosity and Aging of Fast Pyrolysis Bio-oils: Long-Term Tests and Repeatability. *Energy & Fuels*, 26(12), 7362-7366. <http://dx.doi.org/10.1021/ef301607v>

- [66] Oasmaa, A., Korhonen, J., & Kuoppala, E. (2011). An Approach for Stability Measurement of Wood-Based Fast Pyrolysis Bio-Oils. *Energy & Fuels*, 25(7), 3307-3313. <http://dx.doi.org/10.1021/ef2006673>

- [67] Ortega, J. V., Renehan, A. M., Liberatore, M. W., & Herring, A. M. (2011). Physical and chemical characteristics of aging pyrolysis oils produced from hardwood and softwood feedstocks. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 91(1), 190-198. <http://dx.doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2011.02.007>
- [68] Hilten, R. N., & Das, K. C. (2010). Comparison of three accelerated aging procedures to assess bio-oil stability. *Fuel*, 89(10), 2741-2749. <http://dx.doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2010.03.033>
- [69] Blessy, M., Patel, R. D., Prajapati, P. N., & Agrawal, Y. (2014). Development of forced degradation and stability indicating studies of drugs—A review. *Journal of pharmaceutical analysis*, 4(3), 159-165
- [70] U.S. Department of Health and Human Services Food and Drug Administration. Guidance for Industry Q1A(R2) Stability Testing of New Drug Substances and Products. (2003) United States of America
- [71] Luo, D., Yin, W., Liu, S., Yang, N., Xia, S., & Ma, P. (2018). Pyrolysis oil polymerization of water-soluble fraction during accelerated aging. *Fuel*, 230, 368-375. <http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.05.017>
- [72] Jo, H., Verma, D., & Kim, J. (2018). Excellent aging stability of upgraded fast pyrolysis bio-oil in supercritical ethanol. *Fuel*, 232, 610-619. <http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.06.005>
- [73] Meng, J., Moore, A., Tilotta, D., Kelley, S., & Park, S. (2014). Toward understanding of bio-oil aging: accelerated aging of bio-oil fractions. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2(8), 2011-2018.

- [74] Hilten, R. N., & Das, K. C. (2010). Comparison of three accelerated aging procedures to assess bio-oil stability. *Fuel*, 89(10), 2741-2749. <http://dx.doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2010.03.033>
- [75] McNatt, J. D., & Link, C. L. (1989). Analysis of ASTM D 1037 accelerated-aging test. *For Prod J*, 39, 51-57.
- [76] Y Chen, Y., Davalos, J. F., & Ray, I. (2006). Durability prediction for GFRP reinforcing bars using short-term data of accelerated aging tests. *Journal of composites for construction*, 10(4), 279-286.
- [77] Zhang, F., Yu, J., & Han, J. (2011). Effects of thermal oxidative ageing on dynamic viscosity, TG/DTG, DTA and FTIR of SBS-and SBS/sulfur-modified asphalts. *Construction and Building Materials*, 25(1), 129-137.
- [78] S. Bajaj, S., Singla, D., & Sakhuja, N. (2012). Stability testing of pharmaceutical products. *J App Pharm Sci*, 2, 129-138.
- [79] Singh, R. (2012). Current trends in forced degradation study for pharmaceutical product development. *Journal of Pharmaceutical Education & Research*, 3(1).
- [80] Agblevor, F., & Besler, S. (1996). Inorganic compounds in biomass feedstocks. 1. Effect on the quality of fast pyrolysis oils. *Energy & Fuels*, 10(2), 293-298.
- [81] Yang, Z., Kumar, A., & Huhnke, R. L. (2015). Review of recent developments to improve storage and transportation stability of bio-oil. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 50, 859-870.
- [82] Valle, B., Remiro, A., García-Gómez, N., Gayubo, A. G., & Bilbao, J. (2018). Recent research progress on bio-oil conversion into bio-fuels and raw chemicals: A review. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*.

- [83] Khosravanipour Mostafazadeh, A., Solomatnikova, O., Drogui, P., & Tyagi, R. D. (2018). A review of recent research and developments in fast pyrolysis and bio-oil upgrading. *Biomass Conversion and Biorefinery*. <http://dx.doi.org/10.1007/s13399-018-0320-z>
- [84] Hu, X., Gunawan, R., Mourant, D., Hasan, M. M., Wu, L., Song, Y., Li, C.-Z. (2017). Upgrading of bio-oil via acid-catalyzed reactions in alcohols—a mini review. *Fuel Processing Technology*, 155, 2-19.
- [85] Radlein, D. (1997). *Method of upgrading biomass pyrolysis liquids for use as fuels and as a source of chemicals by reaction with alcohols*. Communication présentée Fuel and Energy Abstracts.
- [86] P Ghodke, P., Ganesh, A., & Mahajani, S. (2015). Stabilization of fast pyrolysis oil derived from wood through esterification. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 13(3), 323-334.
- [87] Oasmaa, A., & Peacocke, C. (2001). *A guide to physical property characterisation of biomass-derived fast pyrolysis liquids*: Technical Research Centre of Finland.
- [88] Diebold, J. P., & Czernik, S. (1997). Additives to lower and stabilize the viscosity of pyrolysis oils during storage. *Energy & Fuels*, 11(5), 1081-1091.
- [89] Elliott, D. C. (1986). Analysis and comparison of biomass pyrolysis/gasification condensates: Final report. (pp. Medium: ED; Size: Pages: 100).
- [90] Cordella, M., Torri, C., Adamiano, A., Fabbri, D., Barontini, F., & Cozzani, V. (2012). Bio-oils from biomass slow pyrolysis: A chemical and toxicological screening. *Journal of Hazardous Materials*, 231–232(0), 26-35. <http://dx.doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.06.030>

- [91] Diebold, J. (1997). A Review of the Toxicity of Biomass Pyrolysis Liquids Formed at Low Temperatures. National Renewable Energy Laboratory, Golden, CO: NREL/TP-430-22739.
- [92] Czernik, S., Diebold, J., & Bridgwater, A. (1999). *Fast pyrolysis of biomass: a handbook* (Vol. 1): CPL press.
- [93] Piskorz, J., & Radlein, D. (1999). Determination of biodegradation rates of bio-oil by respirometry. *Fast Pyrolysis of Biomass: a Handbook*, 119-134.
- [94] Blin, J., Volle, G., Girard, P., Bridgwater, T., & Meier, D. (2007). Biodegradability of biomass pyrolysis oils: Comparison to conventional petroleum fuels and alternatives fuels in current use. *Fuel*, 86(17–18), 2679-2686.
<http://dx.doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2007.03.033>
- [95] OECD, Test No. 301: Ready Biodegradability. (1992) OECD Publishing, <http://dx.doi.org/10.1787/9789264070349-en>.
- [96] Oehr, K. H., Zhou, J., Simons, G. A., & Wójtowicz, M. (1997). Simultaneous SO_x/NO_x Emission Control with Biolime™ derived from Biomass Pyrolysis Oil. Dans A. V. Bridgwater & D. G. B. Boocock (Éds.), *Developments in Thermochemical Biomass Conversion: Volume 1 / Volume 2* (pp. 1477-1481). Dordrecht: Springer Netherlands.
- [97] Czernik, S. et Bridgwater, A. (2004) verview of Applications of Biomass Fast Pyrolysis Oil. *Energy & Fuels*, 18, 590, <https://doi.org/10.1021/ef034067u>.
- [98] Tolko Industries Manitoba Kraft Papers, Use of pyrolysis oil in black liquor boiler. Présenté à Paptac - Internatioal Forestry Biorefinery summit, 2015.
- [99] Shell-Bitumen, (1995). The shell bitumen industrial handbook, Thomas Telford, ISBN: 0951662511

- [100] Jones, T. (1965). Effect of bacteria and fungi on asphalt. *Materials Protection*, 4(12), 39.
- [101] Nicolle, H., & Pankhurst, E. (1977). *Bitumen versus coal tar for pipeline coatings: Biological aspects*. Communication présentée Second international conference on the internal and external protection of pipes, University of Kent, Canterbury.
- [102] J. Peralta, J., Raouf, M., Tang, S., & Williams, R. C. (2012). "Bio-Renewable Asphalt Modifiers and Asphalt Substitutes". Dans K. Gopalakrishnan, J. van Leeuwen & R. C. Brown, dans *Sustainable Bioenergy and Bioproducts* (pp. 89-115): Springer London.
- [103] Peralta, J., Williams, R. C., Rover, M., & Silva, H. M. R. D. d. (2012). Development of Rubber-Modified Fractionated Bio-Oil for Use as Noncrude Petroleum Binder in Flexible Pavements. *Transportation Research Board*.
- [104] BTG, (2016). News - Biomass Technology Group BV <http://www.btgworld.com/en/news/article?id=90>, consulté mars 2016
- [105] Zabelkin, S., Grachev, A., Fayzrakhmanova, G., Makarov, A., & Bashkirov, V. (2016). Application of the water-insoluble pyrolysis oil fraction as an organic binder. *Construction and Building Materials*, 102, Part 1, 59-64. <http://dx.doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.10.164>
- [106] Mei, Y., Chai, M., Shen, C., Liu, B., & Liu, R. (2019). Effect of methanol addition on properties and aging reaction mechanism of bio-oil during storage. *Fuel*, 244, 499-507. <http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.02.012>
- [107] Sundqvist, T., Oasmaa, A., & Koskinen, A. (2015). Upgrading fast pyrolysis bio-oil quality by esterification and azeotropic water removal. *Energy & Fuels*, 29(4), 2527-2534.

- [108] Santhanakrishnan, A., Shannon, A., Peereboom, L., Lira, C. T., & Miller, D. J. (2013). Kinetics of mixed ethanol/n-butanol esterification of butyric acid with Amberlyst 70 and p-toluene sulfonic acid. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52(5), 1845-1853.
- [109] Wang, J.-J., Chang, J., & Fan, J. (2010). Upgrading of bio-oil by catalytic esterification and determination of acid number for evaluating esterification degree. *Energy & Fuels*, 24(5), 3251-3255.
- [110] Wu, L., Hu, X., Wang, S., Hasan, M. M., Jiang, S., Li, T., & Li, C.-Z. (2018). Acid-treatment of bio-oil in methanol: The distinct catalytic behaviours of a mineral acid catalyst and a solid acid catalyst. *Fuel*, 212, 412-421.
- [111] Sondakh, R. C., Hambali, E., & Indrasti, N. S. (2019). Improving characteristic of bio-oil by esterification method. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 230, 012071. <http://dx.doi.org/10.1088/1755-1315/230/1/012071>
- [112] Prasertpong, P., & Tippayawong, N. (2019). Upgrading of biomass pyrolysis oil model compound via esterification: Kinetic study using heteropoly acid. *Energy Procedia*, 160, 253-259.
- [113] Mazerolle, D., Rezaei, H., Bronson, B., Nguyen, L., & Preto, F. (2019). Sieving and Acid Washing as a Pretreatment to Fast Pyrolysis of a High Ash Hog Fuel. *Energy & Fuels*, 33(6), 5352-5359. <http://dx.doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b00694>
- [114] Gérard, D. (2003). Fluides hydrauliques Méthodes d'analyse. *Techniques de l'ingénieur Transmission de puissance hydraulique et pneumatique, base documentaire : TIB187DUO*(ref. article : bm6017).
- [115] Scholze, B., & Meier, D. (2001). Characterization of the water-insoluble fraction from pyrolysis oil (pyrolytic lignin). Part I. PY–GC/MS, FTIR, and functional groups. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 60(1), 41-54.

- [116] Biller, P., & Ross, A. B. (2011). Potential yields and properties of oil from the hydrothermal liquefaction of microalgae with different biochemical content. *Bioresource Technology*, 102(1), 215-225.
<http://dx.doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2010.06.028>
- [117] Ikonen, T., Jahkonen, M., Pasanen, K., & Sikanen, L. (2015). Quality Management of Forest Biomass Supply for Energy and Biorefining. Dans W. Leal Filho (Éd.), *Handbook of Renewable Energy* (pp. 1-17): Springer Berlin Heidelberg.
- [118] B. Solomon, B., & Luzadis, V. A. (2008). *Renewable energy from forest resources in the United States*: Routledge.
- [119] Alakangas, E. (2005). Properties of wood fuels used in Finland–BIOSOUTH-project. *Jyväskylä: Technical Research Centre of Finland, VTT Processes*.
- [120] Jacobson, K., Maheria, K. C., & Kumar Dalai, A. (2013). Bio-oil valorization: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 23(0), 91-106.
<http://dx.doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2013.02.036>
- [121] Williams, C. R., et Raouf, M. A., (2010). General Rheological Properties of Fractionated Switchgrass Bio-Oil as a Pavement Material, *Road Materials and Pavement Design*. 11:sup1, 325-353.
- [122] Grand View Research, (2016). Bitumen Market Analysis By Application (Roadways, Waterproofing, Adhesives, Insulation) And Segment Forecasts To 2024.
<http://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/bitumen-market>.
Consulté mars 2017.
- [123] Robert, Hunter, N., Selt, A., Read, J. (2015). The Shell Bitumen Handbook Sixth edition, Shell International Petroleum Company Ltd, ICE Publishing. ISBN 978-0-7277-5837-8

- [124] Oasmaa, A., & Kuoppala, E. (2003). Fast Pyrolysis of Forestry Residue. 3. Storage Stability of Liquid Fuel. *Energy & Fuels*, 17(4), 1075-1084. <http://dx.doi.org/10.1021/ef030011o>
- [125] Zhang, Q., Chang, J., Wang, T., & Xu, Y. (2007). Review of biomass pyrolysis oil properties and upgrading research. *Energy Conversion and Management*, 48(1), 87-92. <http://dx.doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.enconman.2006.05.010>
- [126] Elliott, D. C., Meier, D., Oasmaa, A., Van De Beld, B., Bridgwater, A. V., & Marklund, M. (2017). Results of the international energy agency round robin on fast pyrolysis bio-oil production. *Energy & Fuels*, 31(5), 5111-5119.
- [127] Kim, P., Weaver, S., Noh, K., & Labbe, N. (2014). Characteristics of bio-oils produced by an intermediate semi-pilot scale pyrolysis auger reactor equipped with multi-stage condensers. *Energy & Fuels*. <http://dx.doi.org/10.1021/ef5016186>
- [128] Papari, S., Hawboldt, K., & Fransham, P. (2019). Study of selective condensation for woody biomass pyrolysis oil vapours. *Fuel*, 245, 233-239. <http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.02.055>
- [129] Hao, N., Ben, H., Yoo, C. G., Adhikari, S., & Ragauskas, A. J. (2016). Review of NMR characterization of pyrolysis oils. *Energy & Fuels*, 30(9), 6863-6880.
- [130] Wigley, T., Yip, A. C., & Pang, S. (2016). Pretreating biomass via demineralisation and torrefaction to improve the quality of crude pyrolysis oil. *Energy*, 109, 481-494.
- [131] Nanda, S., Mohanty, P., Kozinski, J. A., & Dalai, A. K. (2014). Physico-chemical properties of bio-oils from pyrolysis of lignocellulosic biomass with high and slow heating rate. *Energy and Environment Research*, 4(3), 21.

- [132] Rafiq, M. K., Bachmann, R. T., Rafiq, M. T., Shang, Z., Joseph, S., & Long, R. (2016). Influence of pyrolysis temperature on physico-chemical properties of corn stover (*Zea mays* L.) biochar and feasibility for carbon capture and energy balance. *PLoS ONE*, 11(6), e0156894.
- [133] Singh, B., Camps-Arbestain, M., & Lehmann, J. (2017). *Biochar: a guide to analytical methods*: Csiro Publishing.
- [134] Chang, Y., Lee, C., & Bae, C. (2014). Polystyrene-based superacidic solid acid catalyst: synthesis and its application in biodiesel production. *RSC Advances*, 4(88), 47448-47454.
- [135] Zhao, S., Huang, B., Shu, X., & Ye, P. (2014). Laboratory Investigation of Biochar-Modified Asphalt Mixture. *Transportation Research Record: Journal of the Transportation Research Board*, 2445, 56-63. <http://dx.doi.org/10.3141/2445-07>
- [136] Walters, R. C., Fini, E. H., & Abu-Lebdeh, T. (2014). Enhancing asphalt rheological behavior and aging susceptibility using bio-char and nano-clay. *Am. J. Eng. Appl. Sci*, 7(1), 66-76.
- [137] Zhao, S., Huang, B., Ye, X. P., Shu, X., & Jia, X. (2014). Utilizing bio-char as a bio-modifier for asphalt cement: A sustainable application of bio-fuel by-product. *Fuel*, 133, 52-62. <http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.05.002>
- [138] Kumar, A., Choudhary, R., Narzari, R., Kataki, R., & Shukla, S. K. (2018). Evaluation of bio-asphalt binders modified with biochar: a pyrolysis by-product of *Mesua ferrea* seed cover waste. *Cogent Engineering*, 5(1), 1548534. <http://dx.doi.org/10.1080/23311916.2018.1548534>
- [139] Fayzrakhmanova, G. M., Zabelkin, S. A., Grachev, A. N., & Bashkirov, V. N. (2016). A study of the properties of a composite asphalt binder using liquid products of wood fast pyrolysis. *Polymer Science Series D*, 9(2), 181-184. <http://dx.doi.org/10.1134/s1995421216020052>

- [140] Lei, Y., Wang, H., Fini, E. H., You, Z., Yang, X., Gao, J., . . . Jiang, G. (2018). Evaluation of the effect of bio-oil on the high-temperature performance of rubber modified asphalt. *Construction and Building Materials*, 191, 692-701. <http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.10.064>
- [141] X. Y Yang, X., You, Z., Dai, Q., & Mills-Beale, J. (2014). Mechanical performance of asphalt mixtures modified by bio-oils derived from waste wood resources. *Construction and Building Materials*, 51, 424-431. <http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.11.017>
- [142] Shell Bitumen, (1995).The shell bitumen industrial handbook, Thomas Telford, 0951662511
- [143] Lorenzo, D. (2018). Biocharbon - Airex Energie, <http://www.airex-energy.com/fr/biocharbon>, consulté avril 2019
- [144] V Clément, V., Olivier, R., Benoit, D., Simon, B., Daniel, M., & Patrice, M. (2019). Testing a Novel, Mechanically Fluidized Bed Pilot Unit Intended for the Production of Bio-Oil and Biochar from Forest Biomass. *Industrial Biotechnology*, 15(3), 179-187. <http://dx.doi.org/10.1089/ind.2019.0005>
- [145] R. Sondakh, E. Hambali and N. Indrasti, *Improving characteristic of bio-oil by esterification method*, at: IOP Conference Series: Earth and Environmental Science, 012071.
- [146] Tang, Y., Yu, W., Mo, L., Lou, H., Zheng, X. (2008). One-step hydrogenation-esterification of aldehyde and acid to ester over bifunctional pt catalysts: A model reaction as novel route for catalytic upgrading of fast pyrolysis bio-oil. *Energy Fuels*, 22, 3484. <https://doi.org/10.1021/ef800148q>
- [147] Tang, Z., Lu, Q., Zhang, Y., Zhu, X., Guo,Q. (2009). One step bio-oil upgrading through hydrotreatment, esterification and cracking. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 48, 6923. <https://doi.org/10.1021/ie900108d>

- [148] Wang, J.J., Chang, J., Fan, J. (2010) Upgrading of bio-oil by catalytic esterification and determination of acid number for evaluating esterification degree. *Energy Fuels*, 24, 3251.
- [149] Isa, K. M., Daud, S., Hamidin, N., Ismail, K., Saad, S. A., & Kasim, F. H. (2011). Thermogravimetric analysis and the optimisation of bio-oil yield from fixed-bed pyrolysis of rice husk using response surface methodology (RSM). *Industrial Crops and Products*, 33(2), 481-487.
- [150] Liu, G., Hou, D., Wei, W., Xiangli, F., & Jin, W. (2011). Pervaporation Separation of Butanol-Water Mixtures Using Polydimethylsiloxane/Ceramic Composite Membrane. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 19(1), 40-44.
[http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/S1004-9541\(09\)60174-9](http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/S1004-9541(09)60174-9)
- [151] Jonquière, A., Clément, R., Lochon, P., Néel, J., Dresch, M., & Chrétien, B. (2002). Industrial state-of-the-art of pervaporation and vapour permeation in the western countries. *Journal of Membrane Science*, 206(1-2), 87-117.
- [152] Neel, J. (1991). Introduction to pervaporation. *Pervaporation membrane separation processes*, 1, 1-109.
- [153] Ville de Trois-Rivières, (2015). Règlement sur le rejet d'eaux usées dans un réseau d'égout ou dans un cours d'eau
- [154] Ville de Montréal, (2008). Règlement numéro 2008-47 sur l'assainissement des eaux
- [155] U.S Bureau of Labor statistics, (2019). Calculating Inflation in the U.S.
<http://www.in2013dollars.com/>. Consulté avril 2019
- [156] Matches, (2019). Matches' Process Equipment Cost Estimates.
<https://www.matche.com/equipcost/Default.html>. Consulté avril 2019

- [157] D. Bradley and C.C. Solutions, *European market study for BioOil (Pyrolysis oil)*, at: IEA Bioenergy Task, 1.
- [158] National Institute of Standards and Technology, (2019) WebBook de Chimie de NIST. <https://webbook.nist.gov/chemistry/>. Consulté avril 2016
- [159] A.V. Bridgwater, (2012). Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. *Biomass and Bioenergy*, 38, (2012) 68. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.01.048>
- [160] Demirel, Y. (1999). Estimation of the entropy of vaporization at the normal boiling point for azeotropic mixtures containing water, alcohol or acetic acid. *Thermochimica Acta*, 339(1-2), 79-85.
- [161] Checalc, (2019). Agitator power calculator. <https://checalc.com/solved/agitator.html>. Consulté avril 2019.
- [162] Pneumatictips, (2019). Comparing the Real Costs of Vacuum Generators. <https://www.pneumatictips.com/comparing-the-real-costs-of-vacuum-generators/>. Consulté avril 2019.
- [163] Annus, I., Uibo, D., & Koppel, T. (2014). Pumps Energy Consumption Based on New EU Legislation. *Procedia Engineering*, 89, 517-524. <http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/j.proeng.2014.11.473>

Annexes

Annexe I - Estérification

L'Annexe I - Travaux reliés à l'estérification.

Tableau 33 : sommaire des conditions opératoires et résultats de laboratoire avec le butanol.

Tableau 34 : sommaire des conditions opératoires et résultats de laboratoire avec l'éthanol.

Tableau 35 : sommaire des expériences réalisées avec éthanol, butanol et mélange des deux sur un nouvel arrivage d'huile.

Figure 38 et Figure 39 : spectres d'analyses IR et RMN des huiles (complémentaires).

Figure 40, Figure 41 et Figure 42 : analyses de TGA (complémentaires).

Tableau 33 Conditions opératoires avec le butanol .

| Entrées | Ratio huile-alcool | T (°C) | Catalyseur (%) | Durée (min.) | Karl-Fischer (%) | TAN (mg/g) | Viscosité (à 75°C ; cp) |
|--|--------------------|--------|----------------|--------------|------------------|------------|-------------------------|
| Ref. Huile | | 120 | | | 31,312 | 169,42 | |
| Bio-huile + évaporateur seul | | | | | 1,325 | 56,85 | 2262 |
| Bio-huile + évaporateur seul essai (2) | | | | | 2,905 | 76,33 | |
| 1 | 1/1 | 115 | 10 | 150 | 0,136 | - | |
| 2 | 1/1 | 115 | 10 | 150 | 0,529 | - | |
| 3 | 1/1,5 | 115 | 10 | 150 | 0,465 | - | |
| 4 | 1/0,5 | 115 | 10 | 150 | 0,233 | - | |
| 5 | 1/0,3 | 115 | 10 | 150 | 0,879 | - | |
| 6 | 1/1 | 115 | - | 150 | 0,899 | - | |
| 7 | 1/1 | 115 | 10 | 100 | 0,349 | 43,29 | 51 |
| 8 | 1/1 | 95 | 10 | 150 | 0,705 | - | |
| 9 | 1/0,5 | 95 | 10 | 150 | 1,182 | 59,27 | 1380 |
| 10 | 1/0,5 | 95 | 5 | 150 | 0,785 | 55,15 | 575 |
| 11 | 1/1 | 95 | 10 | 100 | 1,177 | 42,84 | 289 |
| 12 | 1/1 | 95 | - | 100 | 0,906 | 47,33 | |
| 13 | 1/1 | 95 | 10 | 50 | 0,905 | 42,84 | 477 |
| 14 | 1/1 | 95 | - | 50 | 2,010 | 52,49 | |
| 15 | 1/1 | 70 | - | 150 | 1,272 | - | |
| 16 | 1/1 | 50 | - | 150 | 0,238 | - | |
| 17 | 1/1 | 40 | - | 150 | 0,86 | 60,989 | 85,0 |

Tableau 34: Conditions opératoires avec l'éthanol.

| Entrées | Ratio Huile- Alcool | T (°C) | Catalyseur (% mt) | Durée (min.) | Karl- Fischer (%) | TAN (mg/g) | Viscosité (à 75°C, cp) |
|--|---------------------------|--------|----------------------|-----------------|-------------------------|---------------|------------------------------|
| Ref. Huile | | 120 | | | 31,312 | 169,42 | |
| Bio-huile + évaporateur seul | | | | | 1,325 | 56,85 | 2262 |
| Bio-huile + évaporateur seul essai (2) | | | | | 2,905 | 76,33 | |
| 1 | 1/1 | 100 | 10 | 90 | 0,845 | 42,26 | |
| 2 | 1/1 | 100 | - | 90 | 0,836 | 47,82 | |
| 3 | 1/0,5 | 100 | 10 | 90 | 1,012 | 45,89 | - |
| 4 | 1/0,5 | 100 | 10 | 90 | 1,046 | 45,34 | - |
| 5 | 1/0,5 | 100 | - | 90 | 0,845 | 49,73 | 85 |
| 6 | 1/1 | 90 | 10 | 90 | 3,915 | 49,54 | 151 |
| 7 | 1/1 | 90 | - | 90 | 1,147 | 45,67 | |
| 8 | 1/1 | 70 | 10 | 90 | 0,558 | 37,24 | |
| 9 | 1/1 | 70 | - | 90 | 1,528 | 52,49 | |
| 10 | 1/0,5 | 70 | 10 | 90 | 1,240 | 50,51 | 1174 |

Tableau 35 Conditions opératoires avec l'éthanol, le butanol et le mélange des deux

| Entrées | Butanol | Ethanol | Ratio Huile- Alcool | T (°C) | Cat. (% mt) | Durée (min.) |
|---------------------|---------|---------|---------------------------|-----------|-------------------|-----------------|
| Ref. Huile | | | | | | |
| Evaporateur seul | | | | | | |
| 1 | 1 | 0 | 0,3 | 95 | 10 | 150 |
| 2 | 1 | 0 | 0,3 | 95 | 5 | 90 |
| 3 | 0 | 1 | 1 | 95 | 10 | 90 |
| 4 | 0,5 | 0,5 | 0,65 | 95 | 7,5 | 120 |
| 5 | 0,5 | 0,5 | 0,65 | 95 | 7,5 | 120 |
| 6 | 1 | 0 | 1 | 80 | 10 | 150 |
| 7 | 0,5 | 0,5 | 0,65 | 95 | 7,5 | 120 |
| 8 | 0 | 1 | 0,3 | 80 | 5 | 150 |
| 9 | 0 | 1 | 1 | 95 | 5 | 150 |
| 10 | 0,5 | 0,5 | 0,65 | 95 | 7,5 | 120 |
| 11 | 1 | 0 | 1 | 80 | 5 | 90 |
| 12 | 0 | 1 | 0,3 | 80 | 10 | 90 |

| | | | | | | |
|-----|-----|-----|------|-----|-----|-----|
| 4' | 0,5 | 0,5 | 0,65 | 115 | 7,5 | 120 |
| 5' | 0,5 | 0,5 | 0,65 | 115 | 7,5 | 120 |
| 7' | 0,5 | 0,5 | 0,65 | 115 | 7,5 | 120 |
| 10' | 0,5 | 0,5 | 0,65 | 115 | 7,5 | 120 |

| Karl- Fischer (%) | TAN (mg/g) | Viscosité (à 75°C ; cp) |
|-------------------------|---------------|-------------------------------|
| 20,189 | 100,90 | 12 |
| 3,196 | - | 19003 |
| 1,219 | 54,64 | 11356 |
| 1,633 | 60,96 | 111 |
| 1,240 | 37,94 | 3776 |
| 0,992 | - | 4272 |
| 1,029 | 34,31 | 11028 |
| 2,382 | 35,59 | 720 |
| 0,938 | 34,97 | 2139 |
| 1,985 | 38,97 | 310 |
| 0,858 | 41,07 | 2138 |
| 0,886 | 35,66 | 17636 |
| 1,310 | 50,41 | 332 |
| 1,211 | - | 21770 |

| | | |
|-------|-------|------|
| 3,391 | 47,95 | 382 |
| 3,643 | 46,21 | 1437 |
| 4,472 | 41,66 | 1577 |
| 3,108 | 47,78 | 470 |

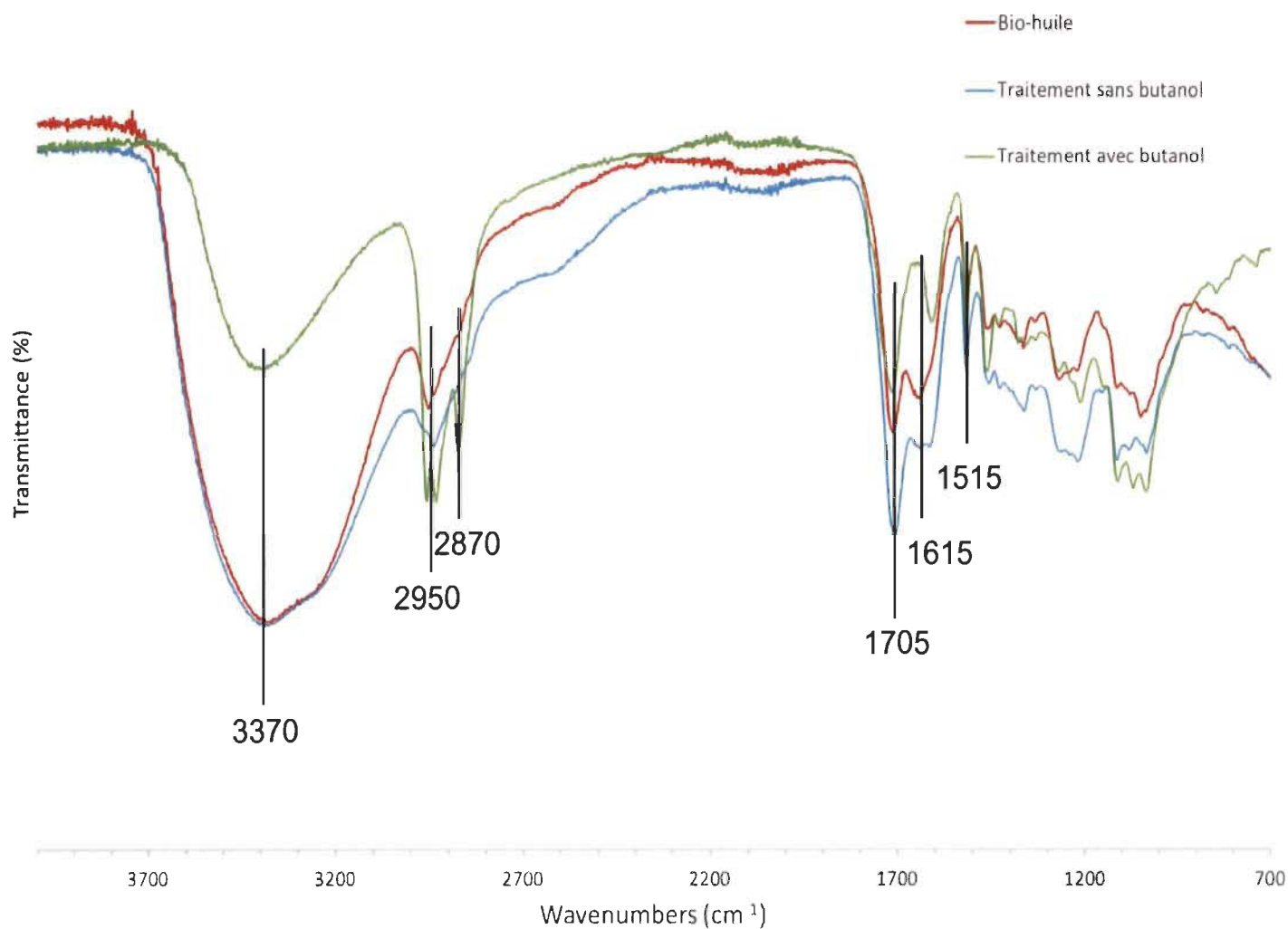


Figure 38 Spectres IR de l'huile native (rouge), de la bio-huile évaporée à sec (bleue) et de la bio-huile traitée avec le butanol (vert)

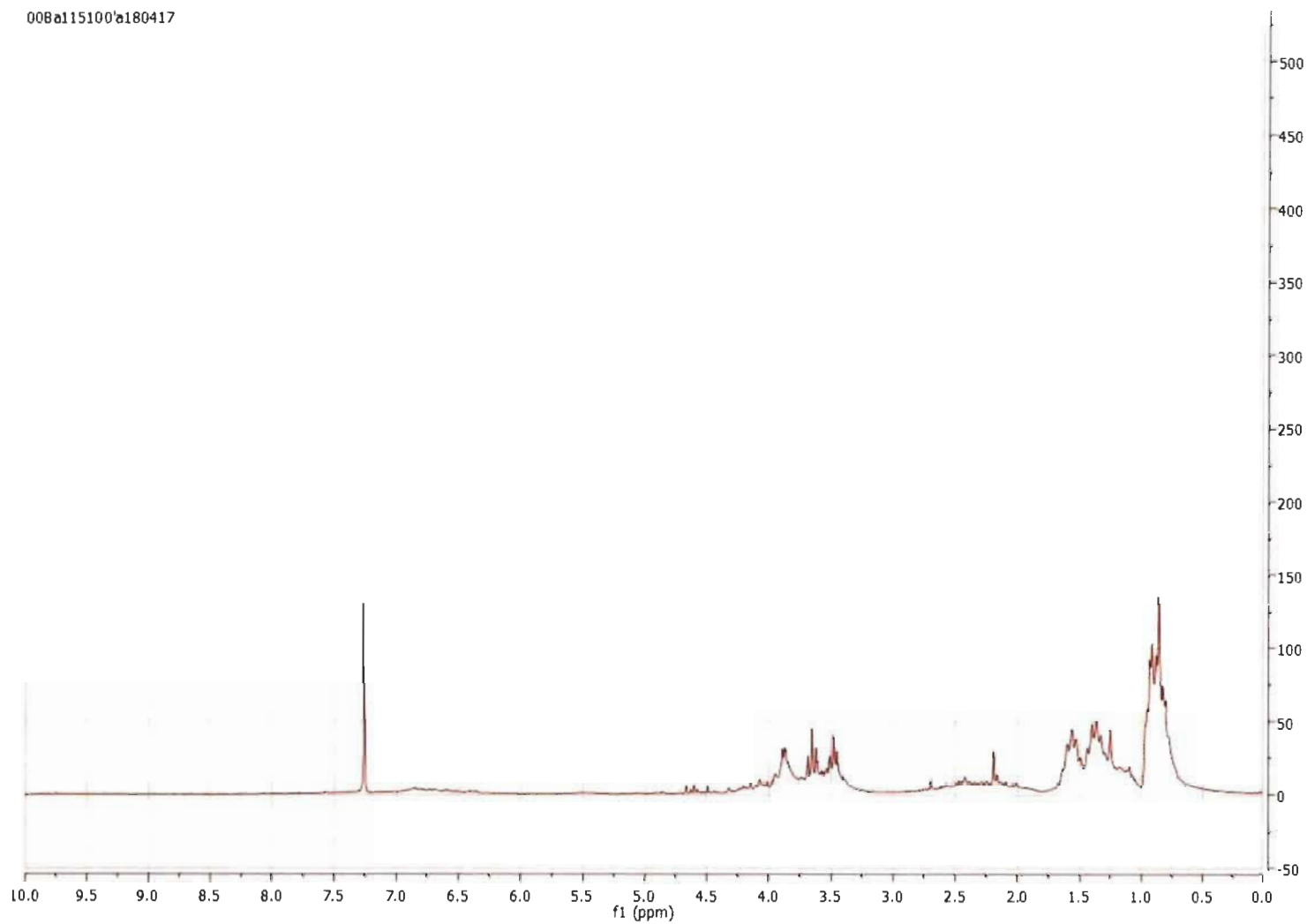


Figure 39 Spectre RMN ^1H de l'huile estérifiée avec le butanol

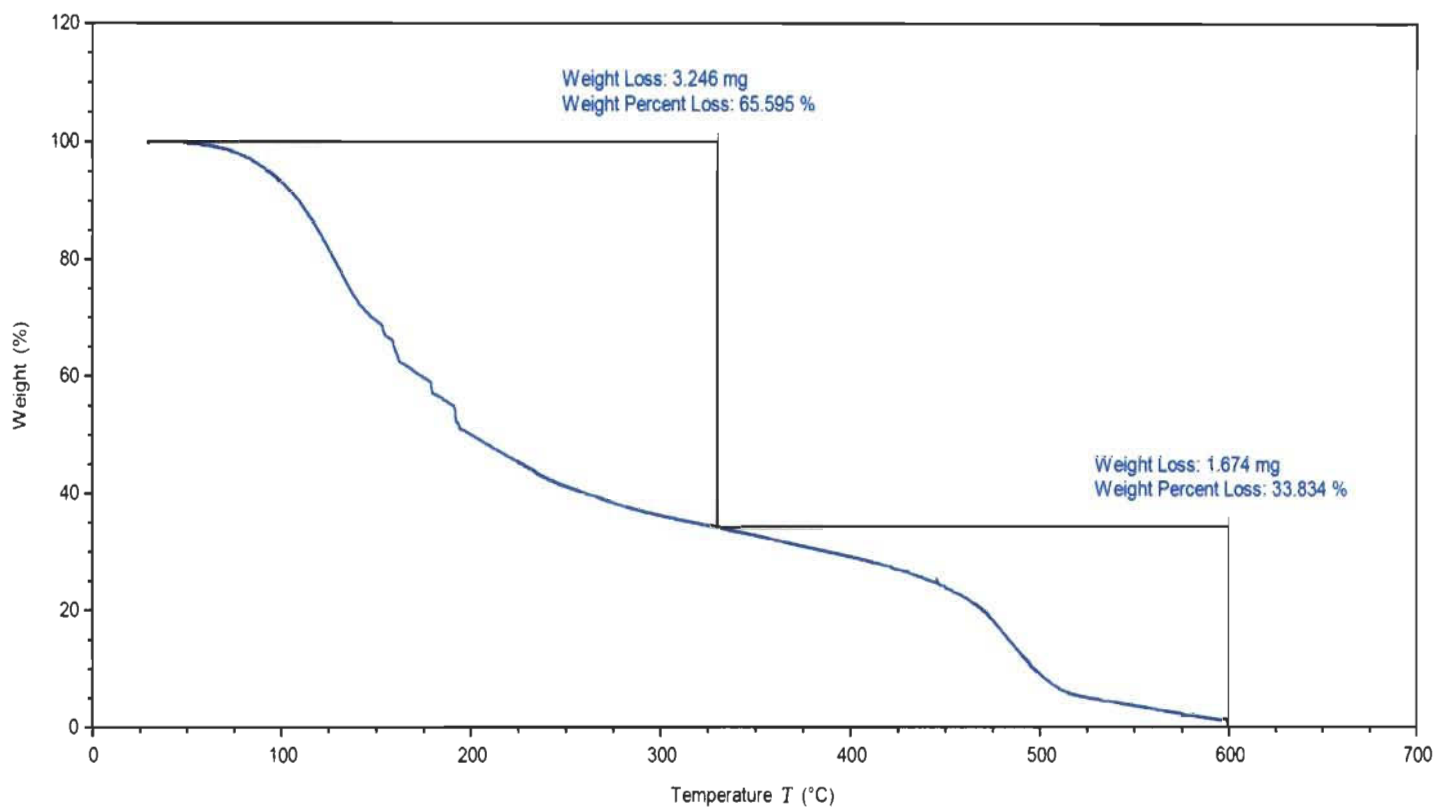


Figure 40 TGA obtenue avec l'huile native

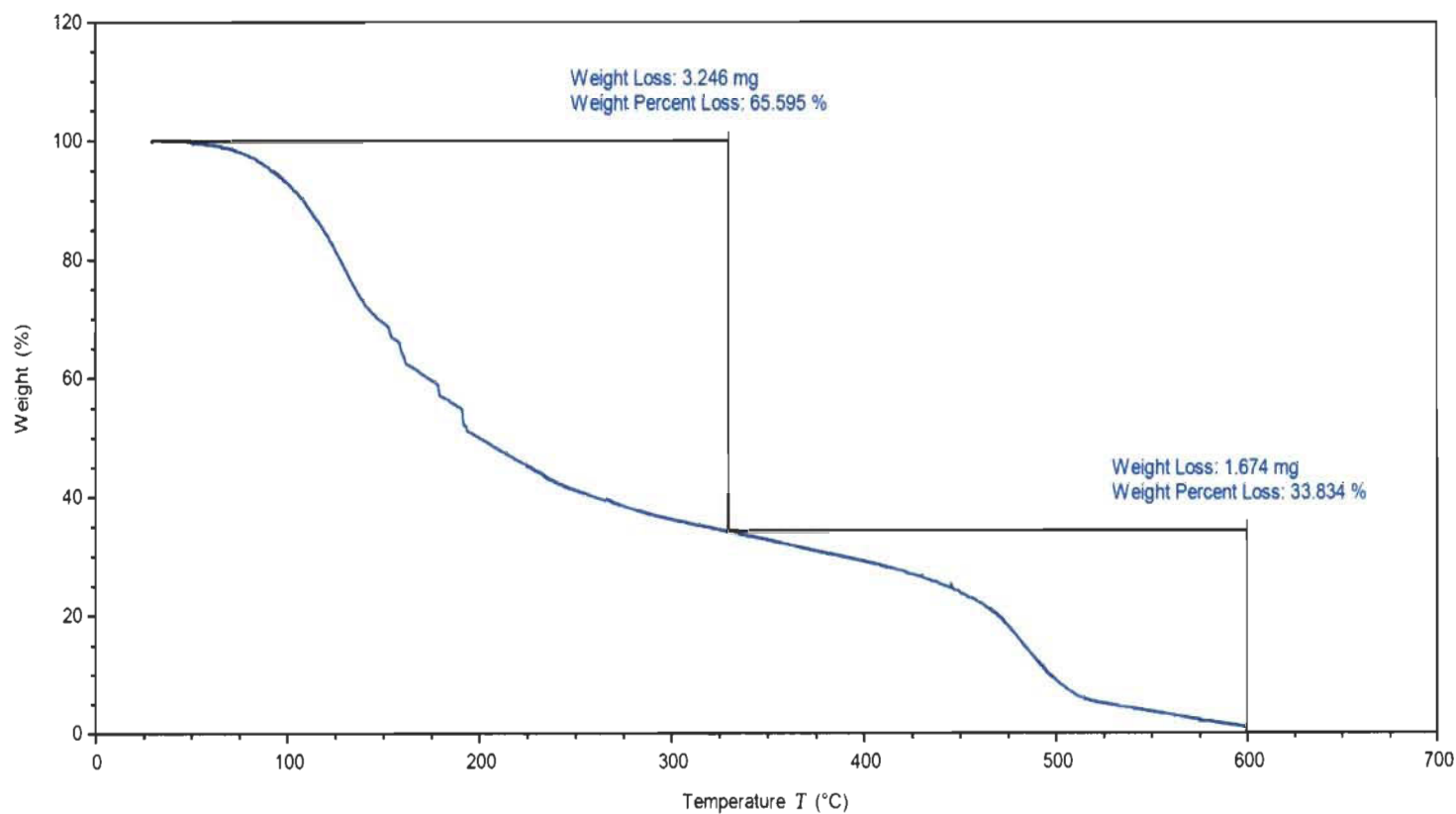


Figure 41 TGA obtenue avec l'huile estérifiée avec l'éthanol

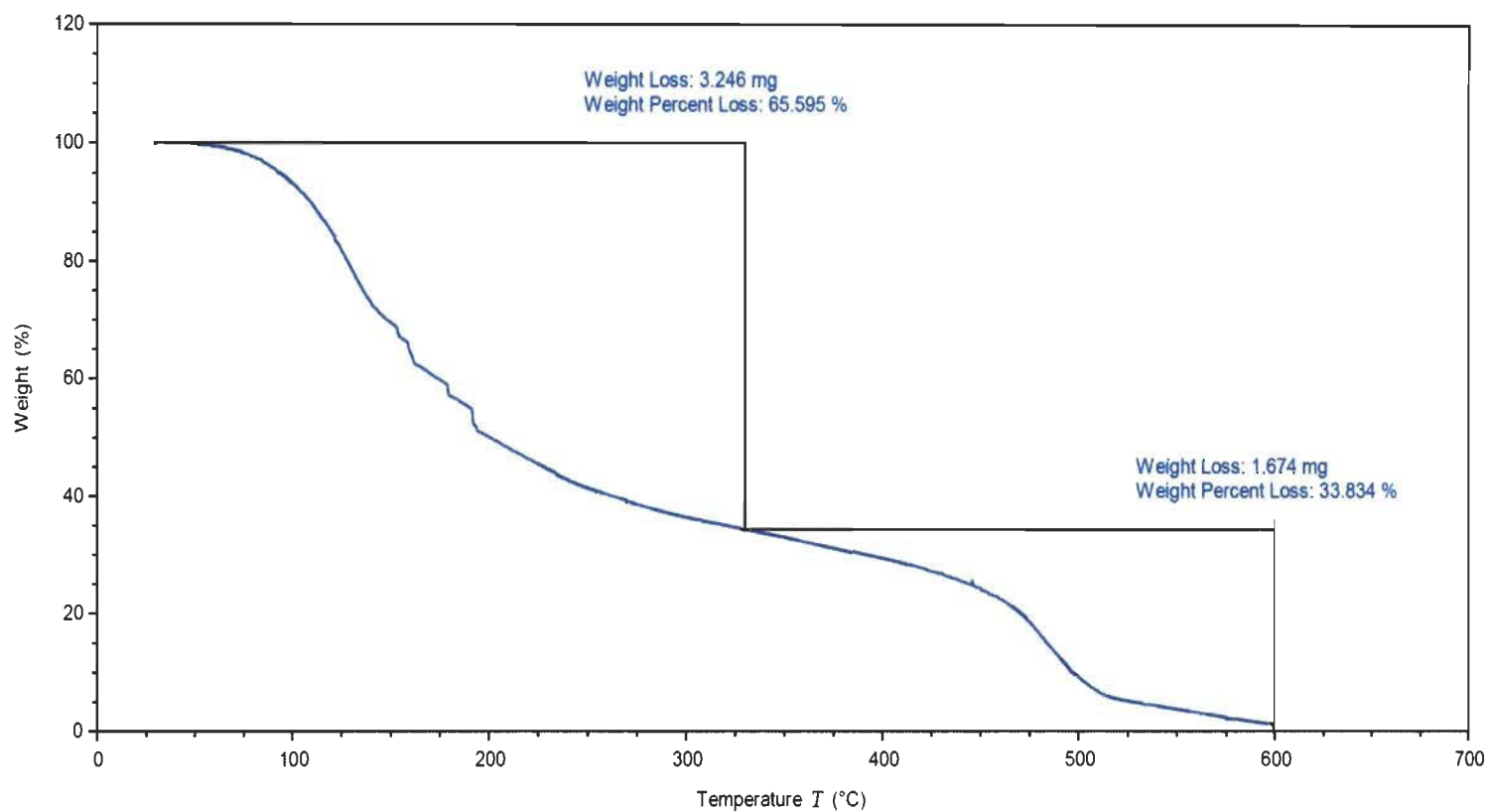


Figure 42 TGA obtenue avec l'huile estérifiée avec le butanol

Annexe II - Étude technico-économique

Détail des calculs et des données utilisées pour l'étude technico-économique incluant les différentes conversions utilisées.

Tableau 36 : bilan massique complet.

Tableau 37 : détail des calculs reliés à la quantité de butanol consommé.

Tableau 38 : détail des calculs reliés à la soude consommée.

Tableau 39 : détail des calculs de l'OPEX pour l'éthanol.

Tableau 40 : détail des calculs de l'OPEX pour le butanol.

Tableau 41 : détail des calculs pour le CAPEX.

Tableau 42 : détail des calculs pour le bilan économique global.

Tableau 36 Bilan massique complet du système de traitement des huiles

| Bilan massique complet | | | |
|--------------------------------------|---------------------------|----------|--|
| Quantité bio-huile entrée | M _{huile} | 1,00 | Référence |
| Quantité totale Alcool pour réaction | M _{OH} | 0,50 | = M _{huile} x 0,5 |
| Quantité Alcool consommé | M _{OHréactif} | 0,11 | = M _{OH} x R _{alcool} |
| Quantité Alcool libre | M _{OHestant} | 0,39 | = M _{OH} — M _{OHréactif} |
| Quantité Alcool recyclé | M _{OHrecyclé} | 0,35 | = M _{OHestant} x R _{recupération} |
| Quantité d'alcool vierge nécessaire | M _{ohvierge} | | = M _{OH} - M _{OHrecyclé} |
| Rendement du procédé | R _{procédé} | 0,50 | Données expérimentales |
| Bio-huile traitée | M _{huiletraitée} | 0,50 | = M _{huile} x R _{procédé} |
| Mélange alcool + eau | M _{azeotrope} | 1,00 | = M _{huile} + M _{OH} — M _{huiletraitée} |
| Rendement d'alcool consommé | R _{alcool} | 0,20 | Expérience entre 0.2 et 0.8 |
| Rendement récupération Alcool | R _{recupération} | 0,90 | Littérature |
| Eau contaminée (rendement pratique) | M _{effluent} | 0,65 | = M _{azeotrope} - M _{OHrecyclé} |
| Quantité NaOH _{aq} | M _{NaOH} | 1,03E-04 | Calcul Tableau 38 |
| Eau contaminée neutralisée | M _{EN} | 0,65 | = M _{NaOH} + M _{effluent} |

Tableau 37 Calcul de la quantité de butanol consommé

| Calcul de la quantité de butanol consommé | | |
|---|--------------------|-------------|
| TAN | mg KOH/g d'huile | 56,1 |
| M KOH | g/mol | 56,11 |
| TAN | mmol KOH/g d'huile | 1,00 |
| Quantité d'acides | mmol/g d'huile | 1,00 |
| Volume d'huile native | L | 6 |
| Densité huile | | 1170 |
| Masse huile | g/mol | 7020 |
| Quantité d'acides | mmol | 7018,7 |
| Butanol consommé | mmol | 7018,7 |
| Ratio butanol/huile | | 0,5 |
| Volume butanol introduit | L | 3 |
| Densité du butanol | | 810 |
| Masse butanol introduit | g | 2430 |
| Masse molaire butanol | g/mol | 74,1 |
| Quantité introduite butanol | mol | 32,8 |
| Quantité restante butanol | mol | 25,8 |
| Pourcentage de butanol restant | % | 78,6 |
| Pourcentage de butanol consommé | % | 21,4 |

Tableau 38 Calcul de la quantité de OH nécessaire pour la neutralisation avec l'exemple de la soude (NaOH)

| Calcul de la quantité de NaOH nécessaire | | |
|--|------------------------------------|-------------------|
| Masse molaire NaOH | g/mol | 39,997 |
| pH | | 3 |
| Quantité d'acides à neutraliser | mol/l | 0,001 |
| Quantité NaOH nécessaire | g soude/L effluent | 0,040 0 |
| Masse volumique effluent | kg/L | 1 |
| kg d'effluents à traiter | kg/T huile | 640 |
| Quantité NaOH nécessaire | g soude/t huile | 25,60 |
| Quantité NaOH nécessaire | t soude/t huile | 2,56 E -05 |
| Quantité NaOH nécessaire | t soude diluée 25 %/t huile | 1,02 E -04 |

Tableau 39 Calcul de l'OPEX pour l'éthanol

| | | | | |
|-------------------------|---|-----------------------|--------------------|--------------|
| Coût Matières premières | Coût huile fraîche | | | |
| | Prix de la bio-huile | €/GJ | 6,42 | 10,45 |
| | HHV de la bio-huile | GJ/t | 16 | 19 |
| | Prix bio-huile | €/t | 103 | 199 |
| | Prix bio-huile | \$ CAD/t | 155 | 300 |
| | Coût \$ CAD/t huile | | 155 | 300 |
| | Coût Alcool/T huile | | | |
| | Prix éthanol | \$ cad/kg | 2,31 | |
| | Ratio but/huile | | 0,5 | |
| | Quantité d'éthanol introduite | kg | 500 | |
| | Taux de d'éthanol consommé | | 0,2 | 0,55 |
| | Quantité d'éthanol consommé | kg | 107,0 | 275 |
| | Taux d'éthanol libre | | 0,8 | 0,45 |
| | Quantité but recyclable | kg | 393,0 | 225 |
| | Quantité éthanol à acheter | kg | 107,0 | 275 |
| | Coût alcool/Tonne huile (\$) | | 247,2 | 635 |
| | Coût soude | | | |
| | Prix soude | \$ US/t | 350 | 550 |
| | Prix soude | \$ CAD/t | 469 | 737 |
| | Masse molaire soude | g/mol | 39,997 | |
| | pH | | 4 | 3 |
| | Quantité d'acides à neutraliser | mol/L | [H3O+] = 10- pH | 0,0001 0,001 |
| | Quantité de soude nécessaire | g soude/L effluent | 0,0040 | 0,0400 |
| | Masse volumique de l'effluent | kg/L | | 1 |
| | kg d'effluents à traiter | kg/t huile | 640 | 640 |
| | Quantité de soude nécessaire | G soude / t huile | 2,56 | 25,60 |
| | Quantité de soude nécessaire | T soude / t huile | 2,56E- 06 | 2,56E- 05 |
| | Coût soude/Tonne huile (\$) | | 0,001 | 0,019 |
| Coût énergétique | Coût Énergie estérification | | | |
| | Quantité d'énergie à fournir pour la réaction | J/mol | | 0 |
| | Masse molaire de la bio-huile | g/mol | | 500 |
| | Quantité d'énergie à fournir pour la réaction | MJ/t | | 0 |
| | Efficacité du chauffage | | | 1 |
| | Quantité énergie électrique pour le chauffage | MJ/t | | 0 |

| | | |
|--|----------|---------------|
| Quantité énergie électrique pour le chauffage | kWh/t | 0 |
| Coût de l'énergie pour la réaction | \$ CAD/t | 0 |
| Température initiale du mélange | °C | 20 |
| Température finale du mélange | °C | 115 |
| Capacité calorifique de la bio-huile (Cp) | J/(g*K) | 2,4 |
| Capacité calorifique de l'éthanol (Cp) | J/(g*K) | 2,6 |
| Énergie à fournir pour porter le mélange à température | MJ/t | Q=mcΔT 352 |
| Énergie à fournir pour porter le mélange à température | kWh/t | 98 |
| Coût chauffage mélange | \$ CAD | 3,2 |
| Coût Énergétique /T | | 3,2 |

Coût Énergie évaporation

| | | |
|--|--------------------|-----------------|
| Capacité calorifique de l'eau | J/(g*k) | 4,2 |
| Chaleur de vaporisation de l'eau (Cp) | J/g | 2257 |
| Capacité calorifique de l'éthanol (Cp) | J/(g*k) | 2,6 |
| Chaleur de vaporisation de l'éthanol | J/g | 837,9 |
| Masse molaire de l'eau | g/mol | 18,012 |
| Masse molaire de l'éthanol | g/mol | 46,07 |
| | | 26,429 |
| Masse molaire de l'azéotrope | g/mol | 4 |
| Chaleur de vaporisation de l'azéotrope | | 40683, |
| éthanol eau | J/mol | 6 |
| Chaleur de vaporisation de l'azéotrope | | 1539,3 |
| éthanol eau | J/g | 3 |
| Température d'évaporation | °C | 40 |
| Énergie pour évaporation | MJ/t | 1,539 |
| Énergie pour évaporation | kWh/t | 0,428 |
| Coût pour évaporation | \$ CAD/t bio-huile | 0,014 |
| Température initiale du mélange | °C | 40 |
| Température finale du mélange | °C | 70 |
| Fraction de Éthanol dans l'azéotrope | | 0,3 |
| Fraction d'eau dans l'azéotrope | | 0,7 |
| Énergie à fournir pour porter le mélange à température | MJ/t | Q=mcΔT 111,6 |
| Énergie à fournir pour porter le mélange à température | kWh/t | 31 |
| Coût pour monter la température | \$cad | 1,0 |
| Coût Énergétique /t | | 0,014 |

Coût Énergie systèmes

| | | |
|--|------|------------|
| Consommation système d'agitation estérification | kW/h | 0,9 |
|--|------|------------|

| | | | | |
|---|---|-------------------------|------------|-------------|
| | Consommation système de vide évaporation | | kW/h | 0,6 |
| | Consommation système d'agitation évaporation | | kW/h | 0,9 |
| | Consommation système d'agitation neutralisation | | kW/h | 0,5 |
| | Consommation système d'agitation réservoir de NaOH | | kW/h | 0,2 |
| | Consommation système d'agitation réservoir de bio-huile | | kW/h | 0,9 |
| | Consommation pompes de circulations | 0,3W/h 9pompes | kW/h | 0,003 |
| | Nombre d'heures d'opération pour 1T | | h | 3 |
| | Coût Énergétique | | | 0,4 |
| | Recyclage éthanol par tonne d'éthanol | | | |
| | Energie nécessaire | kWh/t | 120 | 360 |
| | Coût Énergétique | \$ CAD/t | 3,9 | 11,8 |
| Coût opération | Vapeur basse pression | Deutschemark 2002/t | | 6,25 |
| | Eau de refroidissement | Deutschemark 2002/t | 0 | 2 |
| | Membranes | Deutschemark 2002/t | 8 | 16 |
| | Taux de change 2002 | | | 0,72 |
| | Inflation/an | % | | 0,02 |
| | Inflation cumulée | % | | 0,32 |
| | Total \$/t alcool | | 7,2 | 17,4 |
| | | Total \$/t huile | 2,2 | 5,2 |
| Coût matière premières (\$cad/t) | | | 402 | 935 |
| Coût énergétique (\$cad/t) | | | 4,8 | 7,1 |
| Coût opération (\$cad/t) | | | 1,0 | 1,4 |
| Coût total (\$cad/t) | | | 408 | 944 |

Tableau 40 Calcul de l'OPEX pour le butanol

| Matières premières | Coût huile Native | | | |
|--------------------|---|--------------------|----------------------------|--------------|
| | Prix bio-huile | €/GJ | 6,42 | 10,45 |
| | HHV bio-huile | GJ/t | 16 | 19 |
| | Prix huile | €/t | 103 | 199 |
| | Prix huile | \$ CAD/t | 155 | 300 |
| | Coût \$ CAD/t huile | | 155 | 300 |
| | Coût Alcool/t huile | | | |
| | Prix butanol | \$ us/kg | 2,95 | |
| | Prix butanol | \$ cad/kg | 3,953 | |
| | Ratio but/huile | | 0,5 | |
| | Quantité butanol introduit | kg | 500 | |
| | Taux de butanol consommé | | 0,2 | 0,55 |
| | Quantité butanol consommé | kg | 107 | 275 |
| | Taux de butanol libre | | 0,8 | 0,45 |
| | Quantité but recyclable | kg | 393 | 225 |
| | Quantité butanol à acheter | kg | 107 | 275 |
| | Coût alcool/t huile (\$) | | 423 | 1087 |
| | Coût soude | | | |
| | Prix soude | \$ US/t | 350 | 550 |
| | Prix soude | \$ cad/t | 469 | 737 |
| | Masse molaire soude | g/mol | 39,997 | |
| | pH | | 4 | 3 |
| | Quantité d'acides à neutraliser | mol/l | [H3O+] = 10 ^{-pH} | 0,0001 0,001 |
| | Quantité soude nécessaire | g soude/L effluent | 0,0040 | 0,0400 |
| | Masse volumique effluent | kg/L | | 1 |
| | kg d'effluents à traiter | kg/t huile | 646 | 646 |
| | Quantité soude nécessaire | g soude / t huile | 2,59 | 25,85 |
| | | | 2,59E- | 2,59E- |
| | Quantité soude nécessaire | t soude / t huile | 06 | 05 |
| | Coût soude/t huile (\$) | | 0,001 | 0,019 |
| Coût énergétique | Coût Énergie estérification | | | |
| | Quantité énergie à fournir pour la réaction | J/mol | | 0 |
| | Masse molaire bio-huile | g/mol | | 500 |
| | Quantité énergie à fournir pour la réaction | MJ/t | | 0 |
| | Efficacité du chauffage | | | 1 |
| | Quantité énergie électrique pour le chauffage | MJ/t | | 0 |
| | Quantité énergie électrique pour le chauffage | kWh/t | | 0 |
| | Coût énergie pour réaction | \$ CAD/t | | 0 |
| | Température initiale du mélange | °C | | 20 |

| | | | |
|--|--------------------|--------|----------------------------------|
| Température finale du mélange | °C | | 115 |
| Capacité calorifique de la bio-huile (Cp) | J/(g*K) | | 2,4 |
| Capacité calorifique du butanol (Cp) | J/(g*K) | | 2,37 |
| Énergie à fournir pour porter le mélange à température | MJ/t | Q=mcΔT | 341 |
| Énergie à fournir pour porter le mélange à température | kWh/t | | 95 |
| Coût chauffage mélange | \$ CAD | | 3,1 |
| | | | Coût Énergétique /t 3,1 |
| Coût Énergie évaporation | | | |
| Capacité calorifique de l'eau | J/(g*k) | | 4,2 |
| Chaleur de vaporisation de l'eau (Cp) | J/g | | 2257 |
| Capacité calorifique du butanol (Cp) | J/(g*k) | | 2,37 |
| Chaleur de vaporisation du butanol | J/g | | 592 |
| Masse molaire de l'eau | g/mol | | 18,012 |
| Masse molaire du butanol | g/mol | | 74,123 |
| | | | 34,845 |
| Masse molaire de l'azéotrope | g/mol | | 3 |
| Chaleur de vaporisation de l'azéotrope butanol | | | 41464, |
| eau | J/mol | | 4 |
| Chaleur de vaporisation de l'azéotrope butanol | | | 1189,9 |
| eau | J/g | | 6 |
| Température d'évaporation | °C | | 40 |
| Energie pour évaporation | MJ/t | | 1,190 |
| Energie pour évaporation | kWh/t | | 0,331 |
| Coût pour évaporation | \$ cad/t bio-huile | | 0,011 |
| Température initiale du mélange | °C | | 40 |
| Température finale du mélange | °C | | 70 |
| Fraction de butanol dans l'azéotrope | | | 0,3 |
| Fraction d'eau dans l'azéotrope | | | 0,7 |
| Energie à fournir pour porter le mélange à température | MJ/t | Q=mcΔT | 109,53 |
| Energie à fournir pour porter le mélange à température | kWh/t | | 30,425 |
| Coût pour monter la température | \$ cad | | 1,0 |
| | | | Coût Énergétique /t 0,011 |
| Coût Énergie systèmes | | | |
| Consommation système d'agitation estérification | | kW/h | 0,9 |
| Consommation système de vide évaporation | | kW/h | 0,6 |
| Consommation système d'agitation évaporation | | kW/h | 0,9 |
| Consommation système d'agitation neutralisation | | kW/h | 0,5 |

| | | | | | |
|--|---|---------------------|----------|------------|-----------------|
| | Consommation système d'agitation réservoir de NaOH | | | kW/h | 0,2 |
| | Consommation système d'agitation réservoir de bio-huile | | | kW/h | 0,9 |
| | Consommation pompes de circulations | 0,3 w/h | 9 pompes | kW/h | 0,003 |
| | Nombre d'heures d'opération pour 1T | | | h | 3 |
| | Coût Énergétique | | | | 0,4 |
| | Recyclage butanol par tonne de butanol | | | | |
| | Énergie nécessaire | kWh/t | 120 | 360 | |
| | Coût Énergétique | \$ cad/t | 3,9 | 11,8 | |
| | | | | | |
| | | | | | |
| Coût opération | Vapeur basse pression | Deutschemark 2002/t | | 6,25 | |
| | Eau de refroidissement | Deutschemark 2002/t | 0 | 2 | |
| | Membranes | Deutschemark 2002/t | 8 | 16 | |
| | Taux de change 2002 | | | 0,72 | |
| | Inflation/an | % | | 0,02 | |
| | Inflation cumulée | % | | 0,32 | |
| | Total \$/t alcool | | | | 7,2 17,4 |
| | Total \$/t huile | | | | 2,2 5,2 |
| Coût matière premières (\$ cad/t) | | | | 578 | 1387 |
| Coût énergétique (\$ cad/t) | | | | 4,7 | 7,0 |
| Coût opération (\$ cad/t) | | | | 1,0 | 1,4 |
| Coût total (\$ cad/t) | | | | 584 | 1395 |

Tableau 41 Calcul du CAPEX

| CAPEX | | | | |
|---|-------------------|-----------|------------------|-----------------------|
| Équipements | Prix (\$ US 2014) | Capacité | Quantités | Prix tôt (\$ US 2014) |
| Système de pervaporation | 190000 | 1t/h | 1 | 190000 |
| Cuve (bio-huiles) | 7900 | 10000L | 1 | 7900 |
| Cuve (Soude) | 1700 | 100L | 1 | 1700 |
| Réacteur chauffé agité (estérification) | 70000 | 2t/h | 1 | 70000 |
| Réacteur évaporation | 70000 | 2t/h | 1 | 70000 |
| Système d'évaporation sous vide | 21500 | 500m3/min | 1 | 21500 |
| Cuve (bio-huiles traitées) | 1400 | 5000L | 1 | 1400 |
| Cuve stockage butanol | 1300 | 2000L | 1 | 1300 |
| Réacteur neutralisation | 18000 | 1000L | 1 | 18000 |
| Pompes | 1000 | | 9 | 9000 |
| Agitateurs | 5300 | | 4 | 21200 |
| Contingences | | | | 20% |
| | | | Total USD | 494400 |
| | | | Total CAD | 662496 |
| Taux Amortissement | | | Années | 5 |
| Amortissement par ans | | | \$ cad | 132499 |
| Utilisation usine/ans | | | Semaines | 45 |
| Utilisation/semaine | | | Jours | 7 |
| Utilisation usine/jour | | | h | 24 |
| Production/h | | | t/h | 1 |
| Production/ans | | | t/ans | 7560 |
| Amortissement par tonne | | | \$ CAD/t | 17,5 |

Tableau 42 Bilan économique

| Bilan économique | | | | | | | |
|------------------|-----|------|------------------|-----------------------------------|------|------------------------------------|------|
| Opex (\$ CAD/t) | | | Capex (\$ CAD/t) | Total (\$ CAD/t bio-huile native) | | Total (\$ CAD/t bio-huile traitée) | |
| Butanol | 584 | 1395 | 17,5 | 601 | 1413 | 1203 | 2826 |
| Éthanol | 408 | 944 | 17,5 | 426 | 961 | 851 | 1922 |

| Produit à remplacer | | | Écarts (cad\$/t) | | Écarts (%) | |
|---------------------|-----------|-----|------------------|-------|------------|------|
| Option 1 | \$ CAD /t | 600 | -1203 | -1203 | -200,4 | -200 |
| Option 2 | \$ CAD /t | 570 | -1203 | -1203 | -200 | -200 |

Tableau 43 Calcul du coût d'achat du butanol par tonne d'huile

| Coût butanol/T huile | | | |
|----------------------------------|-----------|-----|----------|
| Prix butanol | \$ US/kg | | 2,95 |
| Prix butanol | \$ CAD/kg | | 3,953 |
| Ratio butanol/huile | | | 0,5 |
| Quantité butanol pour réaction | kg | | 500 |
| Taux de butanol consommé | | 0,2 | 0,55 |
| Quantité butanol consommé | kg | 107 | 275 |
| Taux de butanol libre | | 0,8 | 0,45 |
| Quantité butanol recyclable | kg | 393 | 225 |
| Quantité butanol à acheter | kg | 107 | 275 |
| Coût butanol/Tonne huile (\$CAD) | | | 423 1087 |

Tableau 44 Calcul du coût d'achat de l'éthanol par tonne d'huile

| Coût éthanol/T huile | | | |
|-------------------------------------|-----------|-------|-----------|
| Prix éthanol | \$ CAD/kg | | 2,31 |
| Ratio éthanol/huile | | | 0,5 |
| Quantité d'éthanol pour la réaction | kg | | 500 |
| Taux d'éthanol consommé | | 0,2 | 0,55 |
| Quantité d'éthanol consommé | kg | 107,0 | 275 |
| Taux d'éthanol libre | | 0,8 | 0,45 |
| Quantité butanol recyclable | kg | 393,0 | 225 |
| Quantité éthanol à acheter | kg | 107,0 | 275 |
| Coût éthanol/Tonne huile (\$CAD) | | | 247,2 635 |

Annexe III -Données de l'étude de vieillissement

Ensemble des données obtenues durant la réalisation de l'étude de vieillissement sur les huiles natives et estérifiées.

Tableau 45 : résultats de la méthode de vieillissement naturel.

Tableau 46 : résultats pour la méthode à 40 °C

Tableau 47 : résultats pour la méthode à 80 °C.

Tableau 45 Vieillessement naturel des huiles natives et estérifiées

| | | Vieillessement naturel | | | | | | | | | | | | | | | |
|------------------|-------|------------------------|------------|---------|----------------|---------|------------|---------|-----------|---------|------------|---------|--------------------------|---------|------------|---------|-------|
| Teneur en eau | | | | | Nombre d'acide | | | | Viscosité | | | | Indice de vieillissement | | | | |
| Native | | | Esterifiée | | Native | | Esterifiée | | Native | | Esterifiée | | Native | | Esterifiée | | |
| Average | STDEV | Average | STDEV | Average | STDEV | Average | STDEV | Average | STDEV | Average | STDEV | Average | STDEV | Average | STDEV | Average | STDEV |
| Mois équivalents | 0 | 16,545 | 2,7 | 0,326 | 1,43 | 56 | 2,5 | <1 | - | 34 | 6,8 | 4208 | 9,9 | 1,000 | | 1,000 | |
| | 1 | 15,809 | 1,0 | 0,596 | 3,56 | 90 | 2,3 | <1 | - | 51 | 1,8 | 3150 | 1,1 | 1,481 | | 0,748 | |
| | 2 | 14,938 | 1,1 | 0,456 | 4,39 | 94 | 1,6 | <1 | - | 56 | 1,0 | 5084 | 0,4 | 1,648 | | 1,208 | |
| | 3 | 15,517 | 1,0 | 0,603 | 2,52 | 86 | 1,7 | <1 | - | 54 | 5,7 | 5000 | 0,3 | 1,589 | | 1,188 | |
| | 4 | 15,969 | 3,5 | 0,703 | 6,19 | 88 | 2,7 | <1 | - | 48 | 3,5 | 4922 | 0,7 | 1,400 | | 1,170 | |
| | 5 | 14,708 | 0,8 | 0,727 | 4,99 | 66 | 1,5 | <1 | - | | | 4765 | 1,2 | | | 1,132 | |
| | 6 | 15,101 | 1,5 | 1,056 | 4,17 | 65 | 0,4 | <1 | - | 50 | 2,0 | 4573 | 1,7 | 1,463 | | 1,087 | |
| | 7 | 16,036 | 1,7 | 1,262 | 1,35 | 64 | 3,6 | <1 | - | 61 | 1,2 | 4334 | 0,6 | 1,773 | | 1,030 | |
| | 8 | 15,472 | 1,4 | 1,015 | 1,29 | 67 | 1,5 | <1 | - | 61 | 1,4 | 4029 | 1,1 | 1,782 | | 0,957 | |
| | 9 | | | | | | | <1 | - | | | | | | | | |
| # | | | | | | | <1 | - | | | | | | | | | |

Tableau 46 Vieillessement forcé à 40 °C des huiles natives et estérifiées

| | | Méthode 40°C 75% humidité | | | | | | | | | | | | | | | |
|------------------|----|---------------------------|-------|------------|-------|----------------|-------|------------|-------|-----------|-------|------------|-------|--------------------------|-------|------------|-------|
| | | Teneur en eau | | | | Nombre d'acide | | | | Viscosité | | | | Indice de vieillissement | | | |
| | | Native | | Esterifiée | | Native | | Esterifiée | | Native | | Esterifiée | | Native | | Esterifiée | |
| | | Average | STDEV | Average | STDEV | Average | STDEV | Average | STDEV | Average | STDEV | Average | STDEV | Average | STDEV | Average | STDEV |
| Mois équivalents | 0 | 16,55 | 2,71 | 0,33 | 1,43 | 56 | 2,49 | <1 | - | 34 | 6,84 | 4208 | 9,93 | 1 | | 1 | |
| | 1 | 15,46 | 2,19 | 0,55 | 5,40 | 67 | 8,44 | <1 | - | 46 | 9,80 | 3281 | 4,68 | 1,34 | | 0,78 | |
| | 2 | 15,77 | 1,49 | 0,61 | 2,54 | 78 | 2,83 | <1 | - | 68 | 2,37 | 4438 | 0,45 | 1,98 | | 1,05 | |
| | 3 | 16,56 | 1,86 | 0,91 | 1,72 | 97 | 1,64 | <1 | - | 67 | 3,35 | 4533 | 1,09 | 1,97 | | 1,08 | |
| | 4 | 16,27 | 0,30 | 0,92 | 2,85 | 96 | 0,61 | <1 | - | 65 | 2,24 | 4439 | 2,54 | 1,89 | | 1,05 | |
| | 5 | | | | | | | <1 | - | | | | | | | | |
| | 6 | | | | | | | <1 | - | | | | | | | | |
| | 7 | 17,52 | 1,76 | 1,30 | 0,76 | 100 | 2,35 | <1 | - | 66 | 2,74 | 4251 | 2,65 | 1,92 | | 1,01 | |
| | 8 | | | | | | | <1 | - | | | | | | | | |
| | 9 | | | | | | | <1 | - | | | | | | | | |
| | 10 | 17,88 | 1,12 | 1,29 | 1,65 | 107 | 1,69 | <1 | - | 54 | 3,24 | 4198 | 1,77 | 1,59 | | 1,00 | |

Tableau 47 Vieillessement forcé à 80 °C des huiles natives et estérifiées

| | | Méthode 80°C | | | | | | | | | | | | | | | |
|------------------|----|---------------|-------|------------|-------|----------------|-------|------------|-------|-----------|-------|------------|-------|--------------------------|-------|------------|-------|
| | | Teneur en eau | | | | Nombre d'acide | | | | Viscosité | | | | Indice de vieillissement | | | |
| | | Native | | Esterifiée | | Native | | Esterifiée | | Native | | Esterifiée | | Native | | Esterifiée | |
| | | Average | STDEV | Average | STDEV | Average | STDEV | Average | STDEV | Average | STDEV | Average | STDEV | Average | STDEV | Average | STDEV |
| Mois équivalents | 0 | 16,55 | 2,71 | 0,33 | 1,43 | 56 | 2,49 | <1 | - | 34 | 6,84 | 4208 | 9,93 | 1 | | 1 | |
| | 1 | 17,11 | 0,67 | 1,46 | 3,43 | 77 | 0,95 | <1 | - | 54 | 2,93 | 2920 | 3,31 | 1,57 | | 0,69 | |
| | 2 | 17,00 | 1,26 | 2,00 | 4,29 | 100 | 2,59 | <1 | - | 67 | 4,22 | 3524 | 2,23 | 1,95 | | 0,84 | |
| | 3 | 18,35 | 1,83 | 1,89 | 0,64 | 95 | 2,23 | <1 | - | 60 | 1,26 | 4667 | 1,70 | 1,75 | | 1,11 | |
| | 4 | 19,36 | 0,48 | 2,13 | 1,12 | 90 | 0,93 | <1 | - | 65 | 0,77 | 4830 | 4,24 | 1,90 | | 1,15 | |
| | 5 | | | | | | | <1 | - | | | | | | | | |
| | 6 | | | | | | | <1 | - | | | | | | | | |
| | 7 | 18,86 | 1,21 | 2,34 | 2,73 | 95 | 0,98 | <1 | - | 200 | 2,24 | 13167 | 4,17 | 5,86 | | 3,13 | |
| | 8 | | | | | | | <1 | - | | | | | | | | |
| | 9 | | | | | | | <1 | - | | | | | | | | |
| | 10 | 18,51 | 1,00 | 2,42 | 3,20 | 101 | 0,59 | <1 | - | 199 | 3,91 | 13764 | 1,10 | 5,81 | | 3,27 | |

« *Testing a Novel, Mechanically Fluidized Bed Pilot Unit Intended for the Production of Bio-Oil and Biochar from Forest Biomass* » C. VILLEMONT, O. REZAZGUI, B. DELCROIX, S. BARNABÉ, D. MONTPLAISIR, et P. MANGIN dans le Journal of Industrial Biotechnology, Volume 15, issue 3, Juin 2019.

Testing a Novel, Mechanically Fluidized Bed Pilot Unit Intended for the Production of Bio-Oil and Biochar from Forest Biomass

Cle'ment Villemont, Olivier Rezazgui, Benoit Delcroix, Simon Barnabé, Daniel Montplaisir, and Patrice Mangin

Université du Québec à Trois-Rivières, Trois-Rivières, Canada

Abstract

Forest biomass is an attractive alternative resource to fossil ones, renewable and without environmental impacts as long as forest residues are considered. Collecting and transforming forestry residues into value-added products is a challenge as they are usually scattered over a large area. To reduce the economic and environmental cost of forestry residues transformation, in-situ energy densification is a powerful solution. To achieve efficient energy densification of forestry residues and transformation for industrial use, a new pyrolysis unit designed by the University of Western Ontario is used to produce low water content pyrolysis oil and high-quality bio-char. Bio-oil with 8 %wt water content is produced. Energy density of the bio-oil is compared to other densification methods, showing the interest of pyrolysis to increase the energy density of biomass. High quality and free of sand biochar is also produced. Various properties of the bio-oil and biochar are explored to determine its potential for various industrial applications in the scope of a major biorefinery project in La Tuque, Québec.

Keywords: pyrolysis, bio-oil, bitumen, fluidized bed, energy densification, biochar

Introduction

Forest biomass is an attractive alternative resource to fossil feedstocks, being renewable and without environmental impacts, as long as forest residues are considered.¹⁻³ To successfully convert forestry biomass into drop-in, quality fuels, several technology pathways exist.⁴ All of them require significant biomass quantities to be economically viable. In Québec (Canada), such quantities exist, with 1.2 million Green Metric Tons (GMT) per year available for the Mauricie region alone.⁵ However, these residues are scattered. Therefore, their collection and transformation raise technical and economic challenges—long-distance transportation being one of the higher costs.

One possibility to reduce these transportation costs is to perform on-site energy densification. Doing so enables the

transport of a densified product instead of tree tops and branches back to a biorefinery.⁶⁻⁹ Pyrolysis is perceived as a promising candidate with various technologies under development in the lab and being scaled up. This process yields charcoal and volatile matter. The latter consists of condensable vapors called bio-oil (also known as pyrolysis oil or biocrude) at room temperatures and non-condensable (permanent) gases called syngas (i.e., carbon monoxide, hydrogen, methane).¹⁰ Another complementary approach to balance the costs is to find high added-value applications for the bio-oil.¹⁰ Both approaches can be combined.

Bio-oil, which is a mixture of oxygenated hydrocarbons with a high amount of water (~25%wt), is the most interesting pyrolysis product. This liquefied biomass is more easily pumped, stored, and fed to useful processes, and is more compatible to chemical modification.¹⁰ The main applications for bio-oil are currently for direct energy uses, co-refining, or for upgrading towards diesel or other types of ready-to-use fuels.^{11,12} However, other applications can be of interest, such as bitumen and asphalt, that are gaining in popularity mostly due to a higher demand and market evolution.¹³⁻¹⁹

For both strategies, one of the main challenges faced by the pyrolysis oil option is its high water and acidity contents.²⁰⁻²² The unit also needs to be compact and mobile enough to be operated close to the harvesting areas and to follow them as they change each year, minimizing transportation of raw residues.

To tackle this, researchers at the University of Western Ontario have developed a technology called Mechanically Fluidized Reactor (MFR).^{23,24} Lab-scale tests have shown very low water content in the pyrolysis oil, under 1%wt. Such results are highly interesting, but need to be validated at pilot scale. An upscaled version of the MFR system has therefore been built, called the JUMBO MFR.

The JUMBO MFR is nested in the so-called intermediate pyrolysis category, in the middle range between slow pyrolysis and fast or flash pyrolysis. Slow pyrolysis provides very low bio-oil yield and is therefore more centered on the production of biochar, whereas flash pyrolysis leads to high bio-oil yield and very low biochar yield, which is usually directly burned for energy efficiency of the system. Flash pyrolysis is harder to implement in practice because significant heat transfer is required, resulting in higher costs. Intermediate pyrolysis offers a nice mixed offer that allows significant production of both biochar and bio-oil while, being technically more feasible.²⁵

In Québec, AE Energie Côte nord uses a fast pyrolysis technology proposed by ENSYN to produce pyrolysis oil from

wood for energy application whereas Abritech sells pyrolysis solution results in a completely sand-free char comparative to traditional for medium scale projects and offer a more intermediate technology fluidized bed reactor, allowing for new high value applications. developed by Dr Peter Fransham whom work follow a similar path to A char-removal system placed at the top of the reactor extracts the what is undergone in this study.^{26,27}

In this work, the JUMBO MFR is used to produce a heavy fraction of water-cooled to avoid char auto-ignition. The char is collected in a pyrolysis oil. The bio-oil is analyzed and treated to reach suitable barrel.

characteristics for asphalt and bitumen applications. The char is also The vapors exit the reactor from the top through an insulated pipe. analyzed, and its main properties are discussed. It is a valuable and An adjustable speed rotating screw helps control the flow of vapors. dense coproduct that can be used for multiple applications, including The pipe is maintained at 500°C to avoid any condensation of the vapors in this section. The vapors then reach an electrostatic precipitator (ESP). The ESP is also maintained at 500°C for the same reason. The ESP extracts small particles of char entrained by the vapor flow. The char is collected down the ESP in a barrel. Two vibrators placed on the wall of the ESP prevent the char accumulation on the ESP wall. To be efficient, the ESP needs to stay at a voltage above 10 kV.

Materials and Methods

PILOT-SCALE PYROLYSIS UNIT

The JUMBO MFR is a semi-mobile, mechanically fluidized bed reactor pyrolysis unit (Fig. 1). The maximum capacity is around 80 kg/h (input). It is composed of a feeder, a reactor, an induction system, a char removal system, a condensation train and other peripheric systems.

The biomass storage has a capacity of about 200 kg. The biomass is supplied to the reactor through a rotating screw. The screw is cooled with a water-cooling system to prevent heat excess that could lead to biomass auto-ignition in the storage. The storage is also equipped with a compressed air powered piston that prevents biomass bridging. It has been designed to allow a range of biomass to be fed in the reactor, up to pellet size (1 cm length, 6 mm diameter) particles.

The stainless-steel reactor is insulated and heated via an induction system. The latter is not realistic for industrial purposes as it requires high amperage (200 A) when starting the operations and then around 50 A to maintain the temperature. However, the fast heating of the reactor—up to 550°C in around 15–30 min—is a significant benefit and convenient for research purposes. The bed inside the reactor is composed of the char produced by the pyrolysis reaction and is fluidized via a mechanically powered impeller. This innovative technique

The vapors then pass into a dual condensation system. The first condenser (C1) is operated at around 150°C with an ESP for aerosol collection. The second condenser (C2) is set around 100°C. The temperature is maintained using a water nozzle producing a mist at the exit of the first ESP. The mist provides a good mixing with the vapors while cooling them. Remaining (non-condensable) vapors exit through a chimney. In the future, recycling these vapors to provide heat to the reactor would be ideal.

The peripheric systems include nitrogen to purge the unit before starting, compressed air systems for the piston and vibrators, control panel to monitor the temperatures, and a water tank and pump for water cooling.

BIOMASS PROPERTIES

The biomass used for the tests is torrefied wood pellets from AIREX Energy.²⁸ Table 1 presents the main properties. Torrefaction is considered a promising pre-treatment to produce high-quality pyrolytic products. The rationale for using torrefied

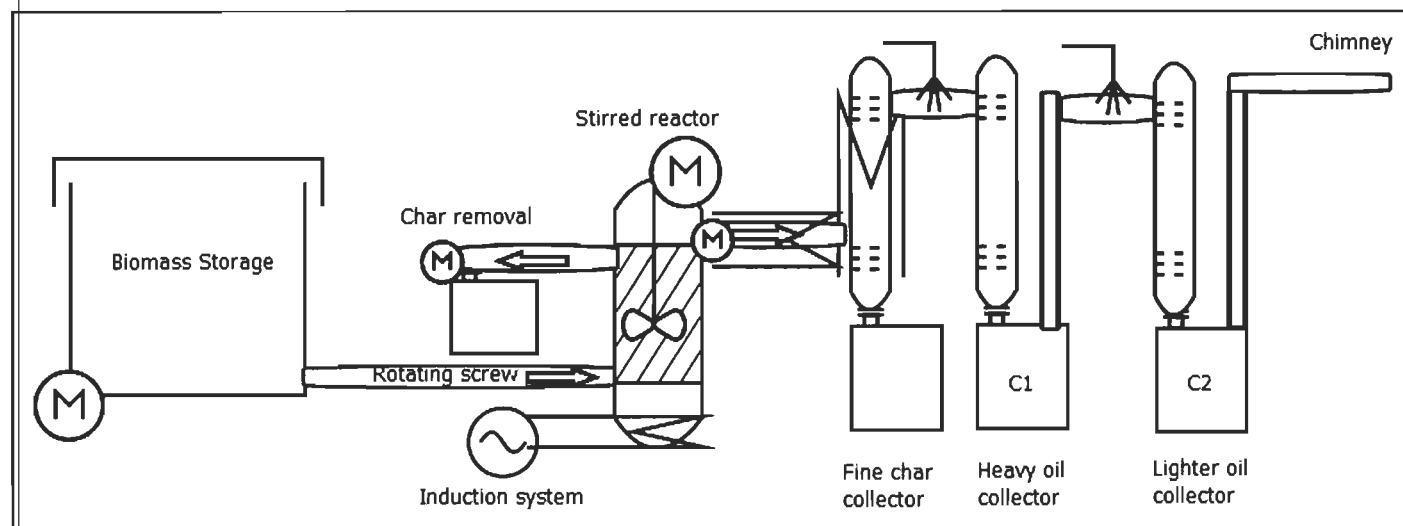


Fig. 1. Schematic representation of the JUMBO MFR.

Table 1. Torrefied Wood Pellet Properties

| PROPERTY | VALUE |
|-------------------------------------|-----------------------|
| Net calorific value (GJ/m.t.) | 20–22 |
| Bulk density (kg/m ³) | 700–750 |
| Energy density (GJ/m ³) | 14–16.5 |
| Diameter, length (mm) | 5 £ D £ 7; 3 £ L £ 40 |
| Moisture content (wt) | <4 |
| Ash content (wt) | <1.5 (dry) |
| Fines (wt) | <2 |

pellets is to minimize water content, leading to a higher quality bio-oil. In the future, non-condensable gases from the pyrolysis unit could be used to carry out a preliminary drying or torrefaction of the forest residues. Torrefied biomass is also more brittle, which should help facilitate the mechanical fluidization and heat transfer inside the MFR.^{29–32} In the future, various biomass are considered, with or without torrefaction as pre-treatment, and centered on forestry residues such as perturbation wood or unloved wood.

PYROLYSIS PRODUCTS ANALYSIS

Sampling is done by homogenizing the total amount of products recovered after the run. A run average length is around 2–3 h, enough so a steady state is reached with around 60–80 kg of biomass being fed to the reactor. It is important to note that the unit is relatively new and therefore work is still ongoing to help smooth the operation and the runs.

All the pyrolysis oil analyses are performed according to established standards and protocols. Chemical and physical analyses were performed as stated by *Tables 2–3*.^{33–35}

Results and Discussion

The products obtained from the MFR, e.g., bio-oil and bio-char, are characterized to determine the industrial possibilities offered for biorefinery and bitumen applications.

Table 3. Standards for Physical Analyses

| PROPERTY | STANDARD |
|---------------------|---|
| Kinematic Viscosity | ASTM D445 |
| Density | ASTM D4052 |
| Flash point | ASTM D93 |
| Calorific value | DIN 51,900 |
| TGA | Ramp 10°C/min to 600°C; Isothermal 30 min; gas: air |

BIO-OIL CHARACTERIZATION

Physicochemical properties. *Table 4* presents results obtained with two samples of bio-oils. As shown, water content differs from one condenser to another. It is relatively low for the oil coming from the first condenser C1 (* 8%wt), while it is higher in the second C2 (* 25%wt). This difference is expected and due to the lower condensing temperature of the second condenser. We can also observe that even though the first condenser was run above 100–150°C, a significant water fraction was collected. This result is not surprising, and consistent with what can be found in other fractional condensation train in the literature.^{24,36–38} Part of this fraction could be explained by a transitory state at the beginning of the trial, as well as interference during the trial as a pilot unit makes it more difficult to have smooth control over the condensation temperatures.

Acidity was measured in terms of total acid number (TAN) and not with pH due to the predominantly organic nature of the bio-oil. Values were obtained using a modified protocol of Elliot et al., and thus are given in milligrams of KOH per gram of bio-oil.³⁹ The first condenser shows a lower acidity (around 69 mg/g) than the second one (87 mg/g), as shown in *Table 4*. This result can be explained by a higher content in acids, particularly in acetic acid, caused by the lower temperature of the second condenser.

The bio-oils viscosity has been measured at a temperature of 75°C. At this temperature, the bio-oils are fluid enough to obtain accurate measurements. The viscosities of bio-oils coming from the two condensers are relatively close, at 34 cP and 16 cP, respectively. The viscosity of C1 bio-oil is higher, which is in agreement with a lower water content compared to C2.

Table 4 shows no major differences between C1 and C2 bio-oils in terms of ash content, density, and insoluble matter content. In the other hand, the solid fraction shows a significant variation with 7.6%wt for the C1 bio-oil and 0.3%wt for the C2 bio-oil. This can be explained by the design of the pyrolysis unit. Even though there is a hot ESP to collect biochar from the vapors, it is not efficient enough to prevent the contamination of the bio-oil by the biochar. Adding a cyclone collector and improving the design of the ESP should help to prevent such contamination.

NMR and IR analysis. Bio-oils are the complex result of an assembly of hundreds of active molecules. These compounds

Table 2. Standards for Chemical Analyses

| PROPERTY | STANDARD |
|------------------------------|------------------------------|
| Ash content | ASTM D482 |
| Water content (Karl-Fischer) | ASTM E203 |
| TAN | ASTM D664 |
| Insoluble matter content | Pollard et al. ³⁵ |
| Solid content | Pollard et al. ³⁵ |

Table 4. Bio-Oils Acidity

| BIO-OIL | TAN (mg/g) | VISCOSITY AT 75°C (cP) | WATER CONTENT (%wt) | ASH CONTENT (%wt) | DENSITY (kg/m ³) | SOLID FRACTION (%wt) | INSOLUBLE MATTER CONTENT (%wt) |
|------------|-------------|------------------------|---------------------|-------------------|------------------------------|----------------------|--------------------------------|
| C1 Bio-oil | 68.9 (–0.9) | 33.6 (–0.2) | 8.34 (–0.29) | 1.1 (–0.01) | 1185 | 7.6 (–0.26) | 89 (–2.65) |
| C2 Bio-oil | 86.8 (–0.2) | 15.5 (–0.3) | 25.10 (–0.76) | 1.2 (–0.03) | 1178 | 0.3 (–0.04) | 85 (–8.27) |

are very varied, and a wide range of chemical families are re- Aliphatic functions (CH, CH₂ and CH₃) appear around 2,800– 2,900 presented (i.e., ketones, carboxylic acids, carbohydrates).⁴⁰ In cm^{–1}, while ester and carboxylic acid functions are ob- served at addition, chemical composition of bio-oils tends to change over time 1,711 and 1,635 cm^{–1} respectively.

due to aging phenomena. Although it is impossible to know precisely

the composition of an oil without going through var- ious processes *Thermal degradation*. Thermogravimetric Analysis (TGA) have been of extractions and/or purification, Nuclear Magnetic Resonance performed with air to simulate the bio-oils thermal degradation (NMR) and IR can provide a general idea. The results are detailed in (Figs. 3–4). Mass losses of around 66%wt and 34%wt are observed *Tables 5–6*, and are valid for both C1 and C2 oils. Moreover, there is for the first condenser, respectively before and after 350°C. As to a perfect overlap between C1 and C2 spectra, both in NMR and IR. the second condenser, mass losses of around 82%wt and 16%wt are For NMR analysis, all spectra are recorded in CDCl₃ as deuterated measured. The mass loss before 350°C is related to the degradation solvent. Spectra recorded are in agreement with previous analyses of cellulosic and hemi- cellulosic derivatives compounds, whereas (Table 5), acidity values measured being mainly due to acetic acid lignin derivatives start degrading at around 350°C.^{42,43} These results 2.10 ppm (Table 5). show that the first condenser gathers heavier compounds than the

For the acetone peak at 2.17 ppm—contrary to what we originally second one, which was expected due to the condensing temperatures thought its origin—is not due to contamination of the glassware dif- ference. The strong mass loss below 100°C in the second con- used, but due to biomass decomposition during py- rolysis.³² For IR denser can easily be explained by the higher water content. spectra (Fig. 2), all samples are analyzed di- rectly on a Fourier- Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) apparatus.⁴¹ The huge signal observed at *3,400 cm^{–1} is due to water content as alcohol functions, in agreement with Karl- Fischer analyses (Table 4).

CHAR CHARACTERIZATION

Biochar is the second main compound obtained by pyrolysis. As for bio-oil, a full characterisation was performed (Table 7). For moisture and ash contents, experiments were achieved according to literature.⁴⁴ As expected, moisture and ash contents are very low.

Moreover, the elemental analysis shows a very high carbon percentage (85%wt), which is in agreement with the internal temperature in the reactor during pyrolysis.⁴⁴ For TAN, the protocol chosen uses the same general principle as for bio- oils, with some adjustments due to the nature of the compound

Table 5. ¹H NMR Results for La Tuque Bio-Oil, with C2 Oil Sample

| ¹ H NMR | |
|---|----------------------------|
| Assignments | Chemical shift range (ppm) |
| Carboxylic acids/aldehydes | 11.0–8.2 |
| Aromatics/conjugated | 8.2–6.0 |
| Alcohols/aliphatic alkenes | 6.0–4.2 |
| Ether/methoxy | 4.2–3.0 |
| Aliphatics in α to heteroatom or unsaturation | 3.0–1.5 |
| Acetone | 2.17 |
| Acetic acid | 2.10 |
| Alkanes | 1.5–0.0 |

Table 6. ¹³C NMR Results for La Tuque Bio-Oil, with C2 Oil Sample

| ¹³ C NMR | |
|-------------------------|----------------------------|
| Assignments | Chemical shift range (ppm) |
| Ketones/aldehydes | 220–180 |
| Carboxylic acids/esters | 180–160 |
| Aromatics | 160–100 |
| Alcohols/carbohydrates | 100–55 |
| Aliphatics | 55–0 |

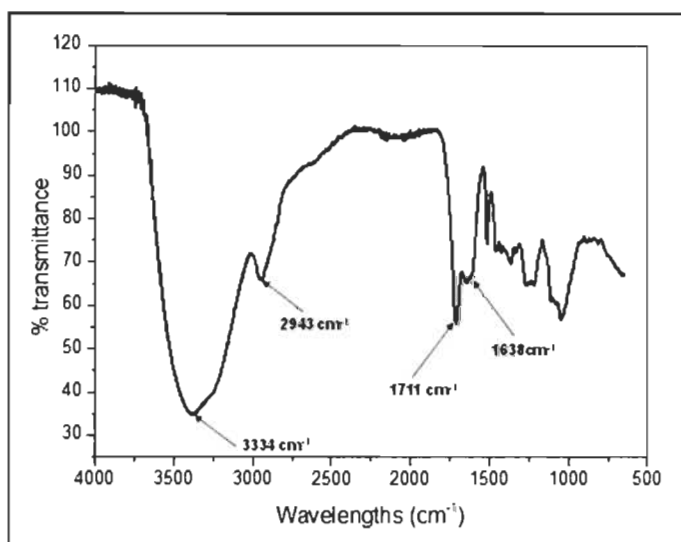


Fig. 2. IR spectra of La Tuque bio-oil.

analyzed (fine particles). Due to the absence of sulfur (elemental analysis, Table 7), this acidity observed is mainly due to carboxylic acid functions. An electron microscopy study was also conducted. The results obtained allowed us to determine that we had very fine particles (on the order of a micrometer). In addition, as shown in Fig. 5, the pyrolysis process has preserved the porous structure of the wood, opening up a range of possible applications, such as acidic catalyst or activated carbon.^{45,46}

The bitumen industry has seen a growing interest for bio-oil applications in recent years,^{13,14,47-49} driven by increasing cost of raw petroleum-based materials and by the decreasing share of bitumen coming from more and more efficient petroleum refineries.

There are many different applications for bitumen, including asphalt or industrial bitumen, used for example for roof insulation and piping.⁵⁰ It is therefore difficult to define a precise list of properties that are required for a bio-oil to be used as bitumen replacement. Such a list would rely on the targeted application. However, some key points can be targeted as the most general and fundamental requirements. The first is the water content. Bitumen is processed at high temperatures, so the presence of water is a threat to the process stability and should be kept below 1%wt. Second, the acidity, expressed with the TAN, should be kept as low as possible to prevent extra corrosion and damages on the equipment. Third, viscosity should be high enough so that the product is not fluid at usage temperature, which can rise depending on the application such as pavement under summer heat. Fourth, thermal degradation should be minimal at usage and operation temperatures (usually up to 200°C). Finally, other parameters of the oil can have an impact depending on the applications and are also briefly discussed.¹⁹

Both C1 and C2 bio-oil show interesting properties while C1 is the most interesting bio-oil based on its lower water content and therefore higher viscosity. Even though this bio-oil is promising, the remaining water, high acidity, and low viscosity prevent it from being used for most of bitumen applications. Furthermore, the remaining water content and high acidity combined with the high presence of solid residues is a strong indicator of powerful

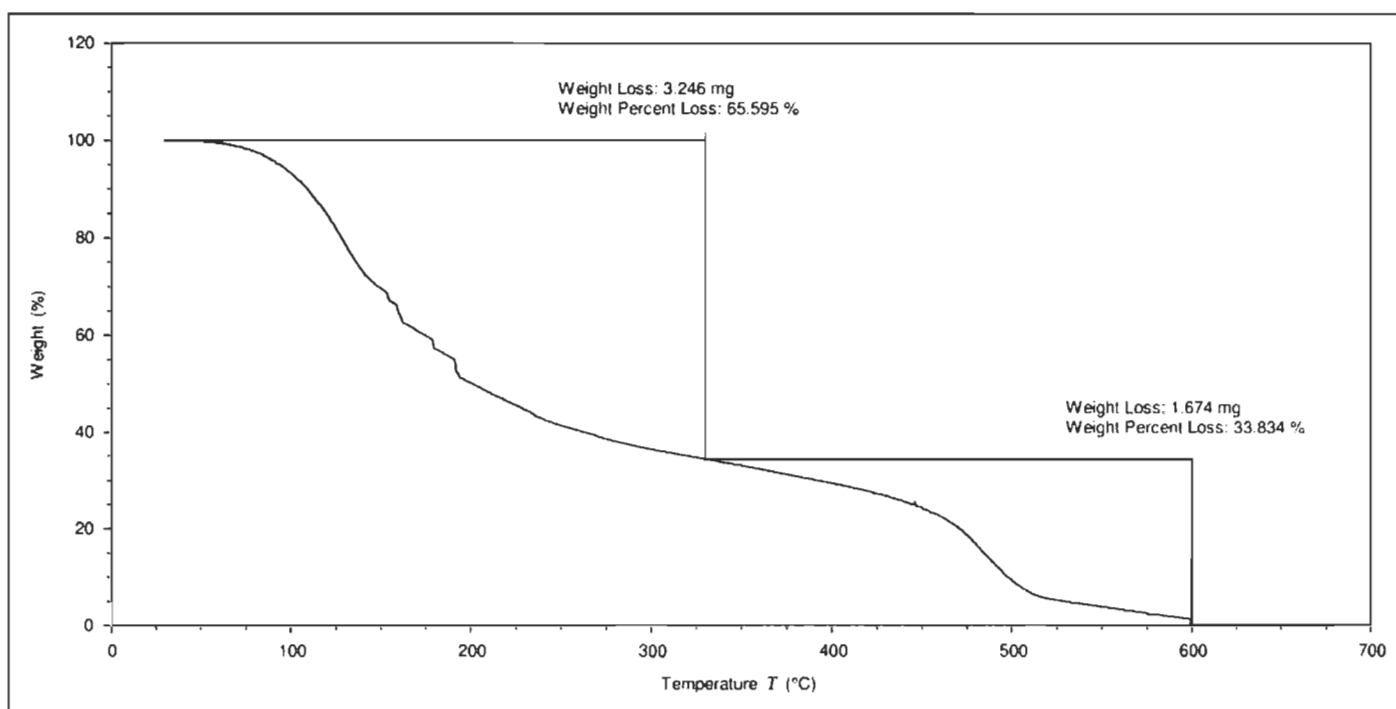


Fig. 3. TGA of C1 bio-oil.

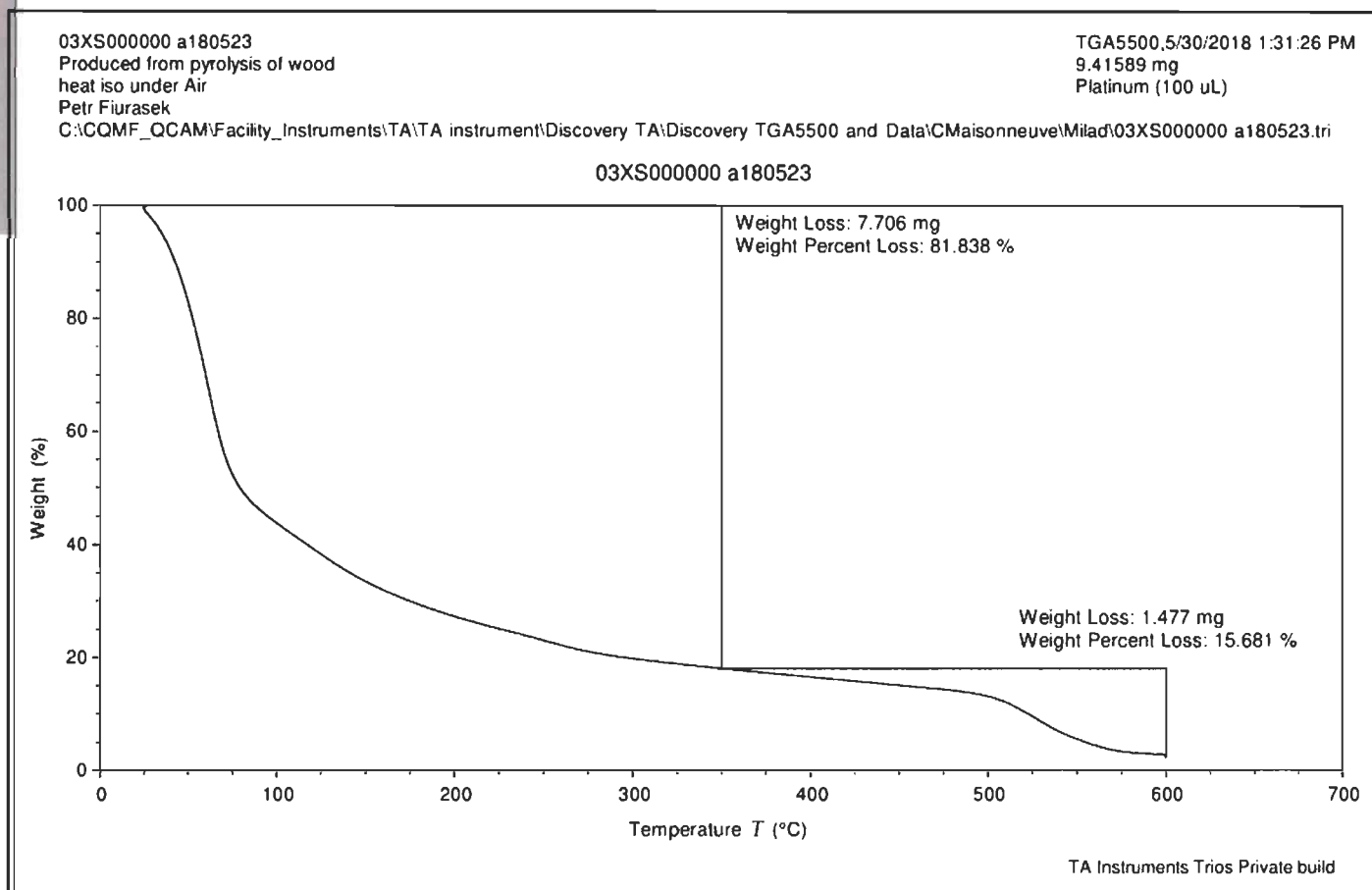


Fig. 4. TGA of C2 bio-oil.

aging reactions potential.⁵¹ Aging of C1 and C2 bio-oil is not covered needed (Fig. 6).⁸ Therefore, it contributes to strengthening the by this paper, but should be investigated, as should up- grading environmental and economic viability.

pathways to make bio-oils more suitable for most bitu- men applications and therefore increase its value.

BIO-OIL QUALITY FOR BIOMASS DENSIFICATION

Biomass densification means that for a cubic meter of biomass transported in a truck, one needs to maximize the energy content to minimize the volume transported and the amount of transport

Table 8 shows the differences in energy efficiency between raw green forestry residues, wood pellets, torrefied wood pellets, and pyrolysis oil. Data for forestry residues, wood pellets and torrefied wood pellets come from the literature while pyrolysis oil data were measured from the bio-oil produced for this study.^{9,15,28} Raw, unprocessed forest residues are very low in carried energy per m³ with 0.4 GJ/m³ to 0.6 GJ/m³. This low value is caused by

Table 7. Biochar Main Physicochemical Properties

| TOTAL ACID NUMBER (mg KOH/g) | ACID POTENTIAL H ⁺ (mmol/g) | MOISTURE CONTENT (wt%) | ASH CONTENT (wt%) | ELEMENTARY ANALYSIS (%) | |
|---------------------------------|---|---------------------------|----------------------|-------------------------|--------------|
| 85 – 3 | 2.2 – 0.1 | 2.1 – 0.1 | 3.5 – 0.2 | C | 85 – 3 |
| | | | | H | 2.5 – 0.5 |
| | | | | O | 10 – 2 |
| | | | | N | 0.60 – 0.05 |
| | | | | S | 0.05 – 0.02* |

Results are obtained from 6–9 independent experiments from samples taken during the same run; *For sulfur, values are below the detection limit.

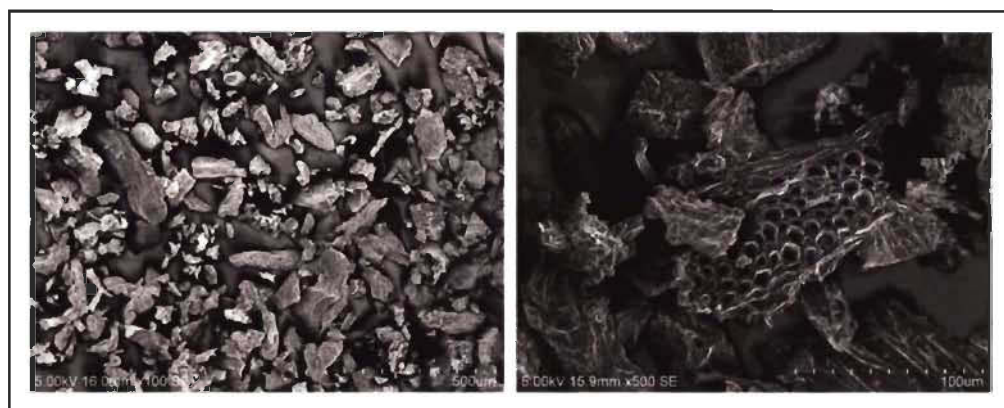


Fig. 5. Electron microscopy of biochar; (left) magnification · 100 and (right) magnification · 500.

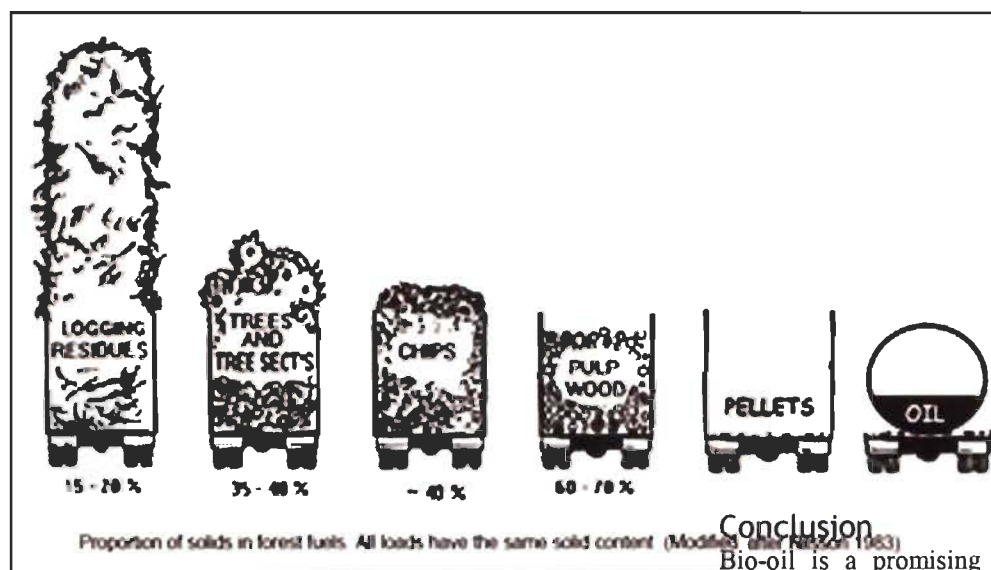


Fig. 6. Proportion of solids in forest fuels.⁸

the high water and oxygen contents in forestry residues. Wood pellets have considerably higher values: from 7.7 GJ/m³ to 9.9 GJ/m³ and from 11 GJ/m³ to 15 GJ/m³ (when torrefied). Pyrolysis oil enables an even higher densification with values ranging from 22 GJ/m³ to 29 GJ/m³. As expected, the stronger the thermal treatment is, the higher the energy value is. Gains are the results of

improving the intrinsic fuel energy density by reducing the water and oxygen contents and improving the proportion of solid by enabling a more compact layout.

In terms of energy value, the low water content pyrolysis oil produced in this study is a good candidate for energy densification. However, standard and torrefied wood pellets might be stronger challengers when the economy is considered. This is because bio-oil transportation requires dedicated and more expensive truck; CAPEX and OPEX of pyrolysis plants are higher, compared to standard and torrefied wood pellets plants; the total mass/energy yield should be considered; the disposal of residual acidic water from pyrolysis plants should be considered; and the wood harvesting radius will impact on the final decision: the higher it is, the more adequate pyrolysis plants become.

Once all these factors considered and if economically competitive, low water content pyrolysis oil is an attractive option to create energy dense fuel from forestry residues that can be transported over long distances.

Conclusion

Bio-oil is a promising substitute to petroleum. However, it contains too much oxygen, which results in non-volatility, corrosiveness, immiscibility with fossil fuels, thermal instability, and a tendency to polymerize when exposed to air. Removing oxygen to upgrade oil appears as an elegant and simple solution, which would decrease water and/or acidity content. The JUMBO MFR pyrolysis unit enables the production of bio-oil with a low water content (8%wt). Nevertheless, the produced bio-oil is still too

Table 8. Energy Values of Woody Fuels

| FUEL TYPE | UNIT | FOREST RESIDUES (50%WT MOISTURE) | WOOD PELLETS | TORREFIED WOOD PELLETS | PYROLYSIS OIL |
|-----------------------------------|-------------------|-------------------------------------|--------------|---------------------------|---------------|
| Density | kg/m ³ | 400–425 | 600–650 | 700–750 | 1100–1200 |
| Heating value | MJ/kg | 7.0–9.0 | 16–17 | 20–22 | 20–24 |
| Energy density | GJ/m ³ | 2.8–3.8 | 9.6–11 | 14–16.5 | 22–28.8 |
| Solid content | % | 15 | 80–90 | 80–90 | 100 |
| Energy carried per m ³ | GJ | 0.4–0.6 | 7.7–9.9 | 11.0–15.0 | 22–29 |

wet and fluid to be considered adequate for industries. However, a high acidity and significant thermal degradation below 200°C still mean that an upgrading step should be made, for example, through chemical modification, to avoid this limitation. The JUMBO MFR itself could also be improved to obtain bio-oils with lower water contents, higher compound separations, and fewer char contamination—all key to obtaining upgraded bio-oils.

Regarding biomass densification, such low water content bio-oil is promising, offering a much better energy density than pellets or torrefied pellets. Economic viability is nevertheless a key condition so that such a solution could be implemented in industrial-scale projects. Pyrolysis projects already exist in Québec, including Bioenergy AE Côte-Nord and Abritech.

Overall, the JUMBO MFR is a promising technology to produce high-quality bio-oil and biochar. Improvements to the technology regarding the sequential condensation of the vapors should make it even more appealing. However, questions remain regarding the scale-up possibilities of the mechanical fluidization system.

Acknowledgments

The authors wish to thank the team of Pr. Franco Berruti and Pr. Cedric Briens (especially Dr. Stephano Tacchino) for designing and developing the JUMBO MFR pyrolysis unit. Special thanks are also given to the team of Centre d'Études des Procédés Chimiques du Québec du Collège de Maisonneuve (CE-PROQ). The authors also wish to acknowledge Dr. Agnès Lejeune for her expertise and work on the microscopy aspect of the project. Finally, the authors wish to thank all the financial partners including BioFuelNet, Economic Development Canada and Consortium de Recherche et d'Innovations en Bioprocédés Industriels au Québec (CRIBIQ).

Author Disclosure Statement

No competing financial interests exist.

REFERENCES

- Nurmi J, Hillebrand K. The characteristics of whole-tree fuel stocks from silvicultural cleanings and thinnings. *Biomass Bioenergy* 2007;31(6):381-392.
- ExxonMobil. 2012 The Outlook for Energy: A View to 2040.
- Canada Nr. Statistical DATA for the forest industry 2018 [cited 2012. statistical data of the forest industry]. Available at: <http://cfs.nrcan.gc.ca/stats/profile> (Last accessed May 2019).
- Briens C, Piskorz J, Berruti F. Biomass valorization for fuel and chemicals production—A review. *Int J Chem Reactor Eng* 2008;6(1).
- forestières Fqdc. Evaluation de la biomasse forestière, industrielle ou municipale dans l'agglomération de La Tuque aux fins de valorisation énergétique. Présenté à la Ville de La Tuque; 2013 July 2013.
- Petry JB. Etude de faisabilité technico-économique de densification énergétique de résidus forestiers par pyrolyse mobile (projet La Tuque): Grenoble INP Pagora; 2013.
- Ikonen T, Jahkonen M, Pasanen K, Sikanen L. Quality management of forest biomass supply for energy and biorefining. In: Leal Filho W (ed). *Handbook of Renewable Energy*: Springer Berlin Heidelberg; 2015. p. 1-17.
- Solomon B, Luzadis VA. *Renewable energy from forest resources in the United States*: Routledge; 2008.
- Alakangas E. Properties of wood fuels used in Finland—BIOSOUTH-project. Jyväskylä: Technical Research Centre of Finland, VTT Processes. 2005.
- Basu P. *Biomass gasification and pyrolysis: Practical design and theory*. Academic press; 2010.
- Mohan D, Pittman CU, Steele PH. Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: a critical review. *Energ Fuels* 2006;20(3):848-889.
- Czemik S, Bridgwater A. Overview of applications of biomass fast pyrolysis oil. *Energ Fuels* 2004;18(2):590-598.
- Peralta J, Williams RC, Rover M, Silva HMRDd. Development of Rubber-Modified Fractionated Bio-Oil for Use as Noncrude Petroleum Binder in Flexible Pavements. *Transportation Research Board*. 2012.
- Zabelkin S, Grachev A, Fayzrakhmanova G, Makarov A, Bashkirov V. Application of the water-insoluble pyrolysis oil fraction as an organic binder. *Construct and Building Materials* 2016;102(Part 1):59-64.
- Jacobson K, Maheria KC, Kumar Dalai A. Bio-oil valorization: A review. *Renew Sustain Energ Rev* 2013;23(0):91-106.
- Peralta J, Raouf M, Tang S, Williams RC. Bio-renewable asphalt modifiers and asphalt substitutes. In: Gopalakrishnan K, van Leeuwen J, Brown RC (eds). *Sustainable Bioenergy and Bioproducts*. Green Energy and Technology: Springer London; 2012. p. 89-115.
- Williams MARCR. General rheological properties of fractionated switchgrass bio-oil as a pavement material. *Road Materials Pavement Design* 2011;11:sup1:325-353.
- Research GV. Bitumen market analysis by application (roadways, waterproofing, adhesives, insulation) and segment forecasts to 2024. May 2016.
- Hunter RN. *The Shell Bitumen Handbook* Sixth edition. 2015.
- Oasmaa A, Kuoppala E, Solantausta Y. Fast Pyrolysis of Forestry Residue. 2. Physicochemical Composition of Product Liquid. *Energ Fuels* 2003;17(2):433-443.
- Oasmaa A, Kuoppala E. Fast pyrolysis of forestry residue. 3. Storage stability of liquid fuel. *Energ Fuels* 2003;17(4):1075-1084.
- Zhang Q, Chang J, Wang T, Xu Y. Review of biomass pyrolysis oil properties and upgrading research. *Energ Convers Manage* 2007;48(1):87-92.
- Lago V, Greenhalf C, Briens C, Berruti F. Mixing and operability characteristics of mechanically fluidized reactors for the pyrolysis of biomass. *Powder Technol* 2015;274(0):205-212.
- Gooty AT. Fractional Condensation of Bio-Oil Vapors [master's thesis]: University of Western Ontario; 2012.
- Bridgwater AV. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. *Biomass Bioenergy* 2012;38:68-94.
- Papari S, Hawboldt K, Fransham P. Study of selective condensation for woody biomass pyrolysis oil vapors. *Fuel* 2019;245:233-239.
- Bamabe S Jacques JP, Villemont C, et al. How industries and cities are seizing the opportunity of the bioeconomy to enable prosperous and sustainable regions: Cases from Quebec. *Ind Biotechnol* 2019;15(3).
- Lorenzo D. Biocharbon—Airex Energy 2018. Available at <http://www.airex-energy.com/fr/biocharbon> (Last accessed May 2019).
- Dai L, Wang Y, Liu Y, et al. Integrated process of lignocellulosic biomass torrefaction and pyrolysis for upgrading bio-oil production: A state-of-the-art review. *Renew Sustain Energ Rev* 2019;107:20-36.
- Xin S, Mi T, Liu X, Huang F. Effect of torrefaction on the pyrolysis characteristics of high moisture herbaceous residues. *Energ* 2018;152:586-593.
- Tsalidis GA, Tsekos C, Anastasakis K, de Jong W. The impact of dry torrefaction on the fast pyrolysis behavior of ash wood and commercial Dutch mixed wood in a pyroprobe. *Fuel Process Technol* 2018;177:255-265.
- Wigley T, Yip AC, Pang S. Pretreating biomass via demineralisation and torrefaction to improve the quality of crude pyrolysis oil. *Energ* 2016;109:481-494.

33. Kanaujia PK, Sharma YK, Agrawal UC, Garg MO. Analytical approaches to characterizing pyrolysis oil from biomass. *TrAC Trends Analyt Chem* 2013;42(0): 125-136.
34. Oasmaa A, Peacocke C. A guide to physical property characterisation of biomass-derived fast pyrolysis liquids: Technical Research Centre of Finland; 2001.
35. Pollard AS, Rover MR, Brown RC. Characterization of bio-oil recovered as stage fractions with unique chemical and physical properties. *J Analyt Appl Pyrolysis* 2012;93(0): 129-138.
36. Kim P, Weaver S, Noh K, Labbe N. Characteristics of bio-oils produced by an intermediate semi-pilot scale pyrolysis auger reactor equipped with multi-stage condensers. *Energ Fuels* 2014;28(11): 6966-6973.
37. Westerhof RJM, Brilman DWF, Garcia-Perez M, et al. Fractional condensation of biomass pyrolysis vapors. *Energ Fuels* 2011;25(4): 1817-1829.
38. Ma S, Zhang L, Zhu L, Zhu X. Preparation of multipurpose bio-oil from rice husk by pyrolysis and fractional condensation. *J Analyt Appl Pyrolysis* 2018;131: 113-119.
39. Elliott DC, Meier D, Oasmaa A, et al. Results of the international energy agency round robin on fast pyrolysis bio-oil production. *Energ Fuels* 2017;31(5): 5111-5119.
40. Hao N, Ben H, Yoo CG, Adhikari S, Ragauskas AJ. Review of NMR characterization of pyrolysis oils. *Energ Fuels* 2016;30(9): 6863-6880.
41. Stankovikj F, Garcia-Perez M. TG-FTIR Method for the characterization of bio-oils in chemical families. *Energ Fuels* 2017;31(2): 1689-1701.
42. Fahmi R, Bridgwater AV, Donnison I, Yates N, Jones J. The effect of lignin and inorganic species in biomass on pyrolysis oil yields, quality and stability. *Fuel* 2008;87(7): 1230-1240.
43. Nanda S, Mohanty P, Kozinski JA, Dalai AK. Physico-chemical properties of bio-oils from pyrolysis of lignocellulosic biomass with high and slow heating rate. *Energ Environ Res* 2014;4(3): 21.
44. Rafiq MK, Bachmann RT, Rafiq MT, et al. Influence of pyrolysis temperature on physico-chemical properties of corn stover (*Zea mays* L.) biochar and feasibility for carbon capture and energy balance. *PloS One* 2016;11(6): e0156894.
45. Tan Xf, Liu SB, Liu YG, et al. Biochar as potential sustainable precursors for activated carbon production: multiple applications in environmental protection and energy storage. *Bioresour Technol* 2017;227: 359-372.
46. Qian K, Kumar A, Zhang H, Bellmer D, Huhnke R. Recent advances in utilization of biochar. *Renew Sustain Energ Rev* 2015;42: 1055-1064.
47. Fayzakhmanova GM, Zabelkin SA, Grachev AN, Bashkurov VN. A study of the properties of a composite asphalt binder using liquid products of wood fast pyrolysis. *Polym Sci Series D* 2016;9(2): 181-184.
48. Lei Y, Wang H, Fini EH, et al. Evaluation of the effect of bio-oil on the high-temperature performance of rubber modified asphalt. *Construct Build Mater* 2018;191: 692-701.
49. Yang X, You Z, Dai Q, Mills-Beale J. Mechanical performance of asphalt mixtures modified by bio-oils derived from waste wood resources. *Construct Build Mater* 2014;51: 424-431.
50. Bitumen S. The Shell Bitumen Industrial Handbook, Thomas Telford; 1995.
51. Diebold JP. A review of the chemical and physical mechanisms of the storage stability of fast pyrolysis bio-oils. National Renewable Energy Lab., Golden, CO (US); 1999.

Address correspondence to:

Clément Villemont Université du Québec à Trois-Rivières
3351, boul. des Forges Trois-Rivières (Québec) G9A 5H7
Phone: 1 (819) 376 4500, extension 4500

E-mail: clement.villemont@uqtr.ca