

RAPPORT d'ETUDE
INTERMEDIAIRE
27/07/2006

**Les biocarburants à partir de
ressources lignocellulosiques :**

**Présentation des filières
et
identification des risques**

Les biocarburants à partir de ressources lignocellulosiques :

Présentation des filières et identification des risques

Laboratoire d'Evaluation des Matières Dangereuses

INERIS
Direction de la Certification

Rédaction :

Vincent GRAMMONT - direction DCE

Relecture :

Guy MARLAIR - direction DCE

PREAMBULE

Le présent rapport présente l'avancement des recherches menées par Vincent Grammont au cours du remplacement de Patricia Rotureau. Pour des raisons de temps, il n'a pas été finalisé dans sa forme et ne prétend pas être complet dans son contenu.

Le but est de permettre la continuation des recherches sur le sujet.

	Rédaction	Relecture
NOM	V.GRAMMONT	G. MARLAIR
Qualité	Ingénieur au Laboratoire d'Evaluation des Matières Dangereuses	Responsable du projet Sécurité des biocarburants
Visa		

TABLE DES MATIERES

1. Introduction	7
1.1. Situation et enjeux	7
1.2. Glossaire	7
1.3. Présentation des deux voies de transformation	8
1.4. Objectif du rapport	9
2. Les ressources lignocellulosiques	9
2.1. Origines et potentiels	9
2.2. Caractéristiques	10
2.3. Risques lors du stockage et de la manipulation des biomasses lignocellulosiques	10
2.3.1. Explosions ATEX	11
2.3.2. Incendies	11
2.3.3. Allergies	11
3. La voie biochimique	12
3.1. Les différentes étapes	12
3.2. Le prétraitement	12
3.2.1. Les procédés physiques	13
3.2.2. Les procédés physico-chimiques	13
3.2.3. Les procédés chimiques	13
3.3. L'hydrolyse	14
3.3.1. L'hydrolyse à l'acide dilué	14
3.3.2. L'hydrolyse à l'acide concentré	14
3.3.3. L'hydrolyse enzymatique	14
3.4. La fermentation éthanolique	15
3.5. Présentation des principaux procédés commercialisés	15
3.6. Identification des risques pour la filière biochimique	16
3.6.1. Liés aux procédés	16
3.6.2. Liés aux matières biologiques	17
3.6.3. Liés aux produits finaux	17
3.6.4. Liés aux co-produits	17
3.6.4.1. Les résidus solides de l'hydrolyse	17
3.6.4.2. Les effluents liquides	17
3.6.4.3. Les sous-produits issus de la neutralisation des acides	17
4. La voie thermochimique	18
4.1. Présentation	18
4.2. La pyrolyse	18
4.2.1. Principes	18
4.2.2. La pyrolyse rapide	19
4.2.3. Caractéristiques des huiles de pyrolyse	20
4.2.4. Les applications des huiles de pyrolyse	21
4.2.4.1. Applications directes	21
4.2.4.2. Hydrotraitements catalytiques	21
4.2.4.3. Intermédiaire pour la gazéification	21
4.2.4.4. Extraction de molécules valorisables	21

4.3. La liquéfaction directe	22
4.4. La gazéification	22
4.4.1. Principe et objectifs	22
4.4.2. Les procédés	23
4.4.3. Les difficultés	24
4.4.4. Les applications du gaz de synthèse	24
4.4.5. Les procédés de conversion catalytique selon Fischer-Tropsch	25
4.4.6. Les unités industrielles existantes	25
4.5. Identification des risques dans la voie thermochimique	25
4.5.1. Liés à l'alimentation des réacteurs	25
4.5.2. Liés aux poussières	26
4.5.3. Liés aux autres matières premières et aux catalyseurs	26
4.5.4. Liés aux produits	27
4.5.4.1. Bio-oil (et bio-crude)	27
4.5.4.2. Gaz de synthèse	27
4.5.4.3. Carburants	27
4.5.5. Liés aux effluents et sous-produits	27
4.5.5.1. Eaux usées	27
4.5.5.2. Goudrons	28
4.5.5.3. Cendres	28

1. Introduction

1.1. Situation et enjeux

La production de biocarburants est aujourd'hui en plein essor, et est devenu un sujet à la mode. Les volontés politiques sont encourageantes, et les industriels de différents secteurs (agriculture, pétroliers...) ont abandonné leurs réticences devant les perspectives promises.

Les biocarburants restent cependant minoritaires face au pétrole, et les objectifs politiques, pourtant très ambitieux : 8% de la consommation de carburants en 2020 en Europe, 20% en 2030 aux Etats-Unis, montrent que cela le restera pour encore quelques décennies.

Pour atteindre puis dépasser ces objectifs, plusieurs obstacles devront être surmontés:

- Il subsiste de nombreux verrous technologiques pour une production massive, rentable et sûre.
- La mise en place de nouvelles filières de grande ampleur demandent des investissements, en recherche et en infrastructures, très importants.
- Elle exige aussi une bonne collaboration entre les acteurs - fournisseurs, transformateurs, distributeurs, politiques - pour franchir ensemble les différentes étapes.
- Les ressources actuelles, dérivées de l'agriculture alimentaire, sont limitées, par les surfaces et la concurrence avec les utilisations premières.

Le développement des biocarburants passera nécessairement par l'exploitation de nouvelles ressources, massives, disponibles, peu coûteuses. Les ressources lignocellulosiques répondent à ces exigences. Il s'agit :

- de résidus agricoles
- de résidus d'exploitation forestières
- de déchets de l'industrie du bois et du papier
- d'autres déchets organiques, solides ou liquides
- de cultures dédiées.

1.2. Glossaire

Biomasse lignocellulosique : matière végétale constituée de lignocellulose : bois, paille, écorces, herbes, feuilles.... Par opposition aux biomasses amylacées et saccharifères, respectivement composées de saccharose et d'amidon.

Lignocellulose : constituant principal de la matière végétale. Elle est constituée de cellulose, d'hémicellulose et de lignine intimement liées dans une structure semi-cristalline. Voir §2.2

Ethanol cellulosique : éthanol issu de la transformation (hydrolyse + fermentation) de la lignocellulose.

Syn-biodiesel = BTL(biomass to liquid) : carburant très proche du gasoil produit par conversion du gaz de synthèse issu de la gazéification de la biomasse.

Bio-oil = Huile de pyrolyse : liquide combustible issu de la pyrolyse de la biomasse.

Bio-crude : liquide combustible issu de la liquéfaction directe de la biomasse.

Gaz de synthèse = syn-gas : mélange gazeux de CO et H₂ principalement, issu de la gazéification et/ou de la transformation de la biomasse, du charbon ou du gaz naturel.

Tableau 1 : Overview of biofuels and the feedstock and processes used in their production.
Second generation biofuels
[Biofuels in the European Union A VISION FOR 2030 AND BEYOND]

Biofuel type	Specific name	Biomass feedstock	Production process
Bioethanol	Cellulosic bioethanol	Lignocellulosic material	Advanced hydrolysis & fermentation
Synthetic biofuels	Biomass-to-liquids (BTL) Fischer-Tropsch (FT) diesel Synthetic (bio)diesel Biomethanol Heavier (mixed) alcohols Biodimethylether (Bio-DME)	Lignocellulosic material	Gasification & synthesis
Biodiesel (hybrid between 1 st and 2 nd generation)	NExBTL	Vegetable oils and animal fat	Hydrogenation (refining)
Biogas	SNG (Synthetic Natural Gas)	Lignocellulosic material	Gasification & synthesis
Biohydrogen		Lignocellulosic material	Gasification & synthesis or Biological process

Tableau 2: Transportation fuels from biomass
[<http://www.ecn.nl/en/bkm/rd-programme/biofuels-and-refinery-processes>]
Advanced biofuels

Name biofuel	Name EU directive	Production process
Fischer-Tropsch (FT) diesel	Synthetic biofuel	gasification, wgs, synthesis, hydrocracking
Methanol	Biomethanol	gasification, wgs, synthesis
MTBE	Bio-MTBE	synthesis methanol + isobutylene
DME	Biodimethylether	gasification, wgs, synthesis
Alcohols from syngas	Synthetic biofuel	gasification, synthesis ("Ecalene")
SNG from syngas	Biogas, synthetic biofuel	gasification, wgs, synthesis, CO ₂ /H ₂ O-removal
Hydrogen from syngas	Biohydrogen	gasification, wgs, CO ₂ -removal
Ethanol from celluloses	Bioethanol	advanced hydrolysis, fermentation, distillation
HTU-diesel	Synthetic biofuel	HTU, HDO, refining
Pyrolysis-diesel	Synthetic biofuel	pyrolysis, HDO, refining
SNG from wet materials	Biogas, synthetic biofuel	super/subcritical gasification
Hydrogen from wet materials	Biohydrogen	supercritical gasification
Hydrogen from wet materials	Biohydrogen	dark & photofermentation

Gasification = conversion, gas clean-up and gas conditioning. HTU: hydro-thermal-upgrading; HDO: catalytical hydro-de-oxygenation.

1.3. Présentation des deux voies de transformation

Deux voies se dessinent pour transformer ces ressources en biocarburants :

- La voie biochimique, qui produit essentiellement de l'éthanol par hydrolyse puis fermentation de la lignocellulose.
- La voie thermochimique qui permet la liquéfaction ou la gazéification de la biomasse, puis de convertir les intermédiaires en produits valorisables (combustibles liquides, carburants, produits chimiques)

Voir les chaînes de valorisation globales en annexe

Tableau 3: présentation des deux voies de transformation de BLC en biocarburants

Voie	Biochimique	Thermochimique
Ressources	Lignocellulose (paille, bois...)	Lignocellulose et autres organiques
Produits	Ethanol (mélange ABE)	Combustibles liquides, Syndiesel (BTL), Produits chimiques
Procédés	Pré-traitement Hydrolyse Fermentation	Pyrolyse ou liquéfaction Gazéification Conversion catalytique
Avantages	Produit pur déjà exploité	Syndiesel utilisable directement dans moteurs diesel
Inconvénients	Modifications moteurs nécessaires	Procédés lourds
Progrès nécessaires	Enzymes et fermentation	Conversion des huiles et du gaz

Ces filières utilisent des procédés connus et maîtrisés séparément, mais qu'il faut combiner et adapter. Plusieurs centres de recherche et sociétés privées se sont lancés dans le développement de ces filières, avec l'encouragement financier des gouvernements. On compte aujourd'hui quelques unités de démonstration (Ethanol par logen au Canada, BTL par Choren en Allemagne).

1.4. Objectif du rapport

Dans ce rapport, nous présenterons ces filières : ressources, procédés, acteurs... et nous mettrons l'accent sur les risques rencontrés à chaque étape. Le but est la compréhension globale des filières et une prise de conscience de l'aspect sécuritaire pour l'ensemble de la filière. La plupart des études délaissent en effet cet aspect au profit des enjeux techniques et économiques.

Or, la sécurité est une exigence non négligeable du principe de développement durable.

2. Les ressources lignocellulosiques

2.1. Origines et potentiels

La lignocellulose est le premier constituant de la matière végétale. L'énergie que l'on pourrait tirer des ressources lignocellulosiques est considérable. On estime que seule la moitié de la biomasse végétale récupérable est effectivement utilisée. Ainsi, plus de 30 gigatonnes de matières sèches supplémentaires pourraient idéalement être valorisées, pour un potentiel énergétique de 13,5 Gtep. C'est plus que la consommation annuelle mondiale d'énergie primaire. [Ballerini].

Les ressources exploitables proviennent:

- des déchets agricoles : pailles de céréale, tiges, bagasse de cannes à sucre, etc...
La part de résidus dans les cultures est très variable. Globalement, une tonne de résidus est produite pour une tonne pour l'alimentation.
- des déchets d'exploitation forestière
Il s'agit des branches, rameaux, feuilles et troncs abîmés qui sont laissés en forêt. Pour une tonne de bois exporté hors forêt, une tonne de déchets est laissée sur place.
- des déchets de l'industrie du bois (sciures, rebuts) et du papier (papiers usagés, liqueurs noires)
Ces industries ont déjà l'habitude de valoriser énergétiquement leurs déchets.
- de cultures dédiées
Pour compléter les ressources, on peut imaginer des cultures dédiés à fort rendement : plantes annuelles (triticale), cultures pérennes à rotation rapide (miscanthus, peuplier, eucalyptus, saule).

Tableau 4: production annuelle de biomasse lignocellulosique (tonnes matière sèche) et potentiel énergétique (tonnes équivalent pétrole) [Ballerini]

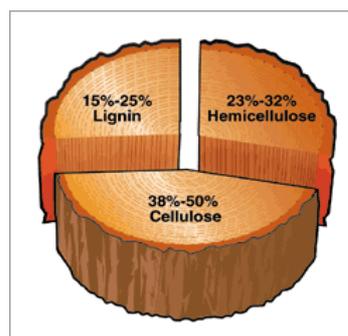
Ressources	Production France	Production Monde	Potentiel énergétique Monde
Résidus agricoles	116 Mt m.s.	5700 Mt m.s.	1,8 Gtep
dont pailles	95 Mt m.s.	3000 Mt m.s.	0,9 Gtep
Résidus forestiers	29 Mt m.s.	2700 Mt m.s.	1 Gtep
Résidus bois (industrie)	18 Mt m.s.	916 Mt m.s.	0,3 Gtep
Maximum récupérable supplémentaire		31 Gt m.s.	13,5 Gtep

2.2. Caractéristiques

La biomasse lignocellulosique est composée de cellulose, d'hémicellulose et de lignine dans des quantités variables. Elle contient aussi jusqu'à 10 % de substances minérales (cendres, silice) et son taux d'humidité varie de 10% à 80%.

Tableau 5: Composition de biomasse lignocellulosiques [Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production : a review; Ye Sun, Jiayang Cheng; Bioresource Technology 83 (2002) 1-11

	Cellulose	Hémi-cellulose	Lignine
Bois dur	40-55%	24-40%	18-25%
Bois tendre	45-50%	25-35%	25-35%
Pailles	30-43%	22-35%	15-23%
Herbes	25-40%	35-50%	10-30%



- La cellulose est composée de chaînes linéaires de glucose. Son hydrolyse donne donc des glucoses facilement fermentables en éthanol. Mais ses fibres sont protégées par l'hémicellulose et la lignine.
- L'hémicellulose est composée de chaînes de différents sucres à 5 carbones (xylose, arabinose) ou 6 carbones (glucose, galactose, mannose). Elle est facilement hydrolysable. Par contre, les sucres à 5 carbones ne sont pas assimilables par les bactéries habituelles.
- La lignine est formé d'alcools aromatiques et d'autres molécules organiques liés et fortement réticulés. Ses composants ne sont donc pas fermentables.

2.3. Risques lors du stockage et de la manipulation des biomasses lignocellulosiques

Biblio

- *Silos bois - Prévention des risques d'incendie et d'explosion de poussières dans les installations de stockage - Fiche INRS PIN-103 ED842*

Les risques d'incendies et d'explosion dans les silos et stockage de bois et de pailles sont connus. Les accidents sont fréquents.

[ACCIDENT PAILLE.doc](#) : 13 incendies de stocks de paille en 2005,

[doc\aria silo bois 2005.pdf](#) : 27 incendies de silos de copeaux ou sciures de bois en 2005

L'INRS a publié un guide (PIN-103, ED 842) qui explicite ces risques et donne des indications pour leur prévention. [doc\dangers silos INRS.pdf](#)

Voir l'article de R. Lodel dans Préventique-Sécurité, n°21, 95, p.3-7. [doc\préventique bois Lodel.pdf](#)
+ site VTT

Ces risques sont reconnus de tous et les moyens de prévention et de protection existent. Cependant les accidents restent nombreux et souvent graves. Le développement de la filière biocarburant pour les déchets de bois et agricoles va impliquer une augmentation considérable des volumes de stockage (moins de la moitié des résidus de récoltes et de coupes forestières est ramassée). D'où une augmentation d'autant des accidents si des efforts supplémentaires ne sont pas faits en terme de prévention.

2.3.1. Explosions ATEX

La préparation du bois et des autres biomasses nécessite plusieurs opérations : broyage, séchage, compactage, stockage, transport... A chaque étape, il se forme des nuages de poussières et des accumulations de charges électrostatiques qui engendrent des risques propres aux atmosphères explosives (ATEX) :

- inflammation de poussières par étincelles (énergie minimale d'inflammation de l'ordre de qqz dizaines de mJ)
- explosion de nuages de poussières (limite inférieure d'explosivité de l'ordre de qqz dizaines g/m³)

Les risques d'explosion de poussières augmentent lorsque la biomasse est plus sèche et plus fine. Or, la conversion thermique est plus pratique et efficace pour des matières fines et sèches.

2.3.2. Incendies

Les biomasses ont en outre des propriétés auto-échauffantes qui peuvent menées à l'auto-inflammation en cours de stockage. Le risque d'incendie est encore renforcé par le développement de champignons et de micro-organismes. Dans le milieu agricole, les feux de granges sont assez courants.

Tableau 6: Comparaison des paramètres d'autoéchauffement de différentes biomasses :

Poussières	Température d'emballement	Dimension critique à Patm et 50 °C
<i>Remarques</i>	<i>Très réactifs si <250 °C</i>	<i>½ arête du cube</i>
de bois	248 °C	8 m
d'écorces	223 °C	1.3 m
de résidus forestiers	219 °C	3.2 m
de pin	253 °C	4 m
de paille d'orge	228 °C	9 m
de miscanthus	222 °C	10 m
de sorgho	224 °C	10 m
de paille de colza	228 °C	10 m

2.3.3. Allergies

Les poussières de biomasses végétales présentent aussi des risques pour la santé, du fait de la présence de microspores allergènes. (Storage and drying of wood fuel; R.Jirjis; biomass and bioenergy, vol.9 N° 1-5; pp.181-190;1995). voir Allergies respiratoires professionnelles provoquées par les poussières de bois (INRS TR 32 2003 [doc\allergies bois.pdf](#))

3. La voie biochimique

Biblio

Les Biocarburants (Ballerini) chap.6

La Chimie Verte, J.Pourquié, chap.14 (bioéthanol: comparaison des sources amidon, saccharose et lignocellulose) chap 2: fractionnement de la biomasse lignocellulosique en synthons,

Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production : a review, Ye Sun, Jiayng Cheng; Bioresource Technology 83 (2002) 1-11

Doc sociétés

3.1. Les différentes étapes

Le principal produit de transformation biochimique de la biomasse ligno-cellulosique (BLC) est l'éthanol obtenu par hydrolyse puis fermentation éthanolique.

La fabrication de ce qu'on appelle cellulose-éthanol (similaire au bio-éthanol produit à partir de sucre ou d'amidon) se fait en quatre étapes, qui répondent chacune à un objectif et comportent des difficultés technico-économiques spécifiques :

Tableau 7: les étapes de transformation de la lignocellulose en éthanol

Etapes	Objectifs	Difficultés
Prétraitement	Libérer la fraction hydrolysable de la BLC	Rompre la structure de la BLC, sans dégrader les sucres
Hydrolyse	Transformer hémicellulose et cellulose en sucres	Obtenir le meilleur rendement sans dégrader les sucres
Fermentation	Transformer les sucres en éthanol	Transformer à la fois le glucose et les sucres en C5
Distillation Déshydratation	Séparer l'éthanol du moût	Obtenir la meilleure pureté Traiter les co-produits

3.2. Le prétraitement

Le prétraitement vise à séparer et rendre accessible les constituants intimement liés et cristallisés de la BLC : lignine, hémicellulose et cellulose. Par action thermique et/ou chimique, la structure de la lignine est détruite, l'hémicellulose est plus ou moins hydrolysée, et la structure de la cellulose est modifiée. On retrouve ainsi dans la phase liquide la lignine solubilisée et les produits d'hydrolyse de l'hémicellulose, et dans la phase solide la cellulose et les résidus de lignine et d'hémicellulose. Selon le procédé retenu, ces phases sont, ou non, séparées.

Les enjeux sont de préparer l'hydrolyse de la cellulose, sans dégrader les sucres de l'hémicellulose. Cette dégradation conduit à une baisse du rendement et à la formation d'inhibiteurs (furfural surtout) de la fermentation.

Il existe plusieurs procédés, présentés dans le tableau suivant et décrits plus loin. Le choix dépend en grande partie du substrat (paille, bois) et du procédé d'hydrolyse choisi.

Les procédés qui ont bénéficié des développements les plus prometteurs sont indiqués en gras.

Tableau 8: les principaux procédés de prétraitement (en gras, les procédés exploités à l'échelle industrielle)

Procédés physiques	Prétraitement mécanique Thermolyse
Procédés physico-chimique	Thermohydrolyse Explosion à la vapeur Variantes : avec acides ou ammoniacale ou CO ₂
Procédés chimiques	Préhydrolyse à l'acide dilué ou en conditions

	alcalines Procédé Organosolv, ACOS Oxydation chimique ou biologique
--	---

3.2.1. Les procédés physiques

Le prétraitement mécanique consiste au **broyage** de la BLC en fragments de moins de 2 mm. Un broyage suffisamment intense pour rompre la structure de la lignocellulose consommerait trop d'énergie pour une application industrielle, mais un broyage moins poussé peut être effectué avant une hydrolyse acide.

La **thermolyse**, prétraitement à 250-300°C, offre d'assez bons rendements mais ne connaît pas non plus de développement industriel.

3.2.2. Les procédés physico-chimiques

La **thermohydrolyse** consiste en une cuisson à l'eau (200-230°C) sous forte pression (50 bar) pendant 15 à 60 minutes. Elle offre de bons rendements et quelques attraits, mais la forte pression rend les applications industrielles difficiles.

L'**explosion à la vapeur** consiste à chauffer rapidement (180-270°C pendant quelques minutes) le substrat par injection de vapeur saturée à haute pression (10-50 bar) puis à l'amener à pression atmosphérique par une détente brutale, qui désintègre la matière.

Ce procédé a été développé industriellement (procédés Iotech et Stake) mais une partie des pentoses et de la lignine est dégradée, d'où perte de rendement et formation d'inhibiteurs de fermentation.

Conditions	Avantages	Inconvénients	Développé par
180-270°C; 10-50 bar qqm	Déstructuration intense Rapide	Coûts d'équipements et de l'énergie production d'inhibiteurs	Iotech, Stake (SunOpta)

Des variantes ont été développées pour augmenter les rendements et éviter la formation d'inhibiteurs : ajout d'acide, d'ammoniaque ou de CO₂. La plus prometteuse est l'**explosion à la vapeur en condition acide**. L'acide permet une hydrolyse de l'hémicellulose à des conditions moins fortes (150-200°C, 16 bar, 2,5 minutes, 0,1N d'H₂SO₄) qui évitent la dégradation des sucres. Ce procédé offre est adapté avant une hydrolyse enzymatique et est utilisé à l'usine de logen à Ottawa.

3.2.3. Les procédés chimiques

La **préhydrolyse à l'acide dilué** vise à déstructurer la matière lignocellulosique. Les conditions sont variables : 100°C à + de 200°C, 0.3 à 2 % d'acide sulfurique, jusqu'à 20 minutes. L'hémicellulose est plus ou moins hydrolysée (jusqu'à 90%) et la formation de furfural possible mais maîtrisable.

Ce prétraitement est bien adapté pour l'hydrolyse enzymatique, et peut constituer la première étape d'une hydrolyse acide.

Conditions	Avantages	Inconvénient s	Développé par
100-150°C; P 10-15 min H ₂ SO ₄ dilué	Réacteurs simples Conditions douces Production d'inhibiteurs limitée	Durée Corrosion	NREL

Le **prétraitement en condition alcaline** (8-12% de NaOH à 80-120°C pendant 30 à 60 minutes) est également efficace sur les résidus agricoles. Cependant, une part importante de la masse sèche est perdue et la récupération des co-produits est assez onéreuse.

Le procédé **Organosolv** consiste à l'extraction de la lignine et de l'hémicellulose par des solvants organiques (éthanol, acétone). A 150-200°C et en conditions acides, la cellulose et l'hémicellulose sont également hydrolysées (procédé ACOS (Acid Catalyzed Organosolv Saccharification) développé par Dr Paszner). Ce procédé est prometteur mais son développement est freiné par le coût et les difficultés liés au solvant.

Des procédés d'oxydation notamment par l'ozone sont également développés, mais restent onéreux.

3.3. L'hydrolyse

Si l'hémicellulose est facilement hydrolysable, parfois dès le prétraitement, l'hydrolyse de la cellulose en glucose est une opération difficile, qui doit être catalysée soit par un acide, soit par des enzymes.

3.3.1. L'hydrolyse à l'acide dilué

L'hydrolyse à l'acide dilué se fait généralement en deux étapes, la première faisant également office de prétraitement. L'hydrolyse en 2 étapes évite la dégradation des sucres, augmente le rendement et réduit les temps de réaction. Ainsi, on peut hydrolyser successivement l'hémicellulose et la cellulose. Les sucres sont ensuite fermentés séparément ou ensemble.

Le NREL (National Renewable Energy Laboratory (USA)) a développé ce procédé (pilote avec circulation à contre-courant) et Cellunol (BCI) exploite commercialement un tel procédé, avec hydrolyse et fermentation séparées des hémicellulose et cellulose..

Conditions	Avantages	Inconvénients	Développé par
190-215°C 5-10 min H2SO4 <1%	Réacteurs simples	Risque de dégradation des sucres	NREL Cellunol

3.3.2. L'hydrolyse à l'acide concentré

L'avantage par rapport à l'acide dilué est le rendement (90%) de la réaction, à des températures moindres. La formation de co-produits nuisibles est aussi réduite. Les inconvénients viennent de la corrosion des réacteurs et de la nécessité de recycler l'acide.

Des procédés ont été développés aux Etats-Unis par Masada Resource Group et Arkenol. Ce dernier se fait en deux étapes à l'acide sulfuriques : 40% à 60°C puis 20-30% à 100°C. L'acide est séparé du sucre par chromatographie (sur résines échangeuses d'ions) et recyclé.

Conditions	Avantages	Inconvénients	Développé par
50-100°C Qqs min à 4h H2SO4 20-40%	Rapide, conditions faciles Peu d'inhibiteurs formés	Corrosion des matériaux Recyclage de l'acide Procédé complexe	Masada Arkenol

3.3.3. L'hydrolyse enzymatique

L'hydrolyse enzymatique offre des perspectives plus prometteuses, des points de vue technologique et économique, qui dépendent du développement d'enzymes spécifiques, appelées cellulases. Les conditions réactionnelles (50°C, pH 5) sont beaucoup moins rudes qu'en hydrolyse acide, mais les enzymes restent chères et sont difficilement récupérables.

Les cellulases sont produites grâce à la culture de bactéries ou de champignons cellulolytiques, tels *Trichoderma reesi*. Les biotechnologies, telles que les modifications génétiques, promettent des progrès importants dans le coût et l'efficacité des cellulases. Les leaders du marché des enzymes sont Genencor (USA), Novozymes (Danemark) et logen (Canada).

Conditions	Avantages	Inconvénients	Développé par
50 °C; Patm Qqs min pH 4-5	Réacteurs simples Conditions douces	Coût des enzymes	Iogen Abengoa/Novozymes

3.4. La fermentation éthanolique

La fermentation de glucose en éthanol est une réaction exploitée depuis des siècles. Elle se fait grâce à la traditionnelle levure du boulanger : *Saccharomyces cerevisiae*. D'autres levures ou bactéries peuvent également être utilisées.

Cependant, l'utilisation de la BLC comme substrat initial implique des difficultés spécifiques. D'une part, toutes les levures et bactéries ne peuvent pas convertir les pentoses en éthanol. D'autre part, des inhibiteurs (furfural surtout) de fermentation peuvent être formés lors de l'hydrolyse. Le développement de la filière exige de plus des rendements élevés.

Les biotechnologies génétiques ont permis de créer des micro-organismes capables de convertir à la fois le glucose et les pentoses avec de bons rendements, et de résister aux inhibiteurs. On a par exemple créé des souches efficaces de *Zymomonas mobilis* et de *Escherichia coli*.

De nombreux développements sont encore attendus, afin de convertir au maximum la BLC, avec de hauts rendements, et des coûts réduits. Une autre voie de progrès est d'effectuer l'hydrolyse enzymatique et la fermentation dans le même réacteur (procédé SSF). Il est même envisagé, à plus long terme, d'utiliser des micro-organismes capables de réaliser la fermentation et de produire en même temps les enzymes nécessaires à l'hydrolyse.

3.5. Présentation des principaux procédés commercialisés

Tableau 9: présentation des principaux procédés commercialisés de transformation de la BLC en éthanol

Société	Iogen	Abengoa-SunOpta	Cellunol (BCI)	Arkenol	Paszner ACOS
Pays	Canada	USA-Canada	USA	USA	Canada
PROCEDES					
Pré-traitement	Explosion à la vapeur + acide dilué	Explosion à la vapeur	Mécanique	-	Mécanique
Hydrolyse	Enzymatique	Enzymatique	Par acide dilué en 2 étapes	Acide concentré en 2 étapes	Organosolv
Fermentation	C6-C5 ensemble	C6-C5 simultanée /hydrolyse (SSF)	C6-C5 séparés par <i>e.coli</i> modifié	C6-C5 ensemble par <i>zymomonas</i>	C6-C5 successivement
Stade d'avancement	Usine 4 Ml/an	Pilotes	Pilote	Pilote	Pilote
Projets	Usines	Usine 5Ml/an	Usines	Usines	Pilotes

En gras : les procédés pour lesquels les sociétés sont expertes ou innovantes.

3.6. Identification des risques pour la filière biochimique

3.6.1. Liés aux procédés

Les conditions de réaction (température, pression) sont relativement douces. Il n'y a donc pas de risque en dehors de ceux communs à toute production industrielle.

Les étapes les plus agressives sont les procédés de pré-traitement : températures > 200°C, pressions > 10bar, conditions acides.

Cependant, l'utilisation d'acide sulfurique concentré devrait faire l'objet de précautions importantes : risques de dispersion, d'intoxication par les vapeurs, de corrosion des matériaux.

3.6.2. Liés aux matières biologiques

Les enzymes sont des protéines produites par des micro-organismes utilisées pour leur pouvoir catalytique. Les solutions enzymatiques ne sont pas toxiques mais peuvent être à l'origine de réactions allergiques après inhalation. La sensibilisation respiratoire se manifeste par des rhinites et de l'asthme. Selon l'intensité et la durée de l'exposition, ces réactions sont plus ou moins graves et persistantes.

Plusieurs cas ont été observés avec la cellulase, enzyme de décomposition de la cellulose. La cellulase (CAS: 9012-54-8) est classée nocive (R42: Peut entraîner une sensibilisation par inhalation).

Voir : *Fiche INRS 29 TR 4 "Rhinite et asthme professionnels aux enzymes"*

Occupational asthma caused by cellulase; Losada, Hinojosa, Moneo, Dominguez, Luz Diez Gomez, Ibanes; J.of Allergy and Clinical Immunology Vol.77 Issue 4 4/ 1986 p.635-639

Fiche Cellulase (CAS: 9012-54-8) du Services du répertoire toxicologique (CSST) www.reptox.csst.qc.ca

Des risques infectieux sont aussi possibles lors de la manipulation des microorganismes de fermentation. Aucun cas d'infection n'a été relevé, à notre connaissance.

3.6.3. Liés aux produits finaux

Le produit final est l'éthanol, le même que celui produit par la fermentation à partir de plantes sucrières ou amylacées. → rapport JB Boudin.

3.6.4. Liés aux co-produits

La voie biochimique génère relativement peu de co-produits. On distingue :

- les résidus solides de l'hydrolyse (composés insolubles de la lignine principalement)
- les effluents liquides (aqueux issus de la distillation)
- les co-produits issus de la neutralisation des acides (utilisés lors de l'hydrolyse)

Aucune étude n'a été trouvée sur la caractérisation des effluents solides et liquides issus de la transformation biochimique de la biomasse lignocellulosique.

3.6.4.1. Les résidus solides de l'hydrolyse

Après le prétraitement et l'hydrolyse, la fraction insoluble est isolée. Elle comprend essentiellement les constituants insolubles de la lignine. C'est donc une matière organique généralement valorisée par combustion, pour de l'énergie au process. Aucun constituant toxique majeur n'a été identifié à notre connaissance.

3.6.4.2. Les effluents liquides

L'étape qui génère le plus d'effluent liquide est la distillation finale. On extrait en effet la phase aqueuse, qui contient la plupart des composés solubles mais non fermentables de la biomasse. Ce sont essentiellement des composés organiques probablement facilement biodégradables. Le seul composé toxique identifié est le furfural, dont on soupçonne en outre la caractéristique cancérigène. Le furfural est issu de la décomposition des sucres lors de l'hydrolyse trop poussée. On cherche justement à éviter cette décomposition car les produits inhibent la fermentation. On peut donc supposer que les quantités de furfural produites sont négligeables.

3.6.4.3. Les sous-produits issus de la neutralisation des acides

Pour séparer l'acide utilisé lors de l'hydrolyse à l'acide concentré, on utilise des résines échangeuses d'ions, qu'il faut parfois régénérer. Cette opération ne présente pas, a priori, de risques particuliers, outre ceux liés à la manipulation d'acides et de bases.

Pour la neutralisation, on utilise de la chaux et on extrait après réaction du gypse. La chaux est un solide corrosif basique qu'il faut manipuler avec beaucoup de précaution. Son usage est courant. Les instructions de prévention sont donc bien définies. Le gypse est un solide inerte sans danger.

4. La voie thermochimique

Biblio

Les biocarburants, Ballerini, chap.5

Biomass gasification - CDROM (ed. Lior)

Structural analysis of biooils from sub and supercritical water liquefaction of woody biomass - Energy

Yields of oil products from thermochemical biomass conversion processes (Demirbas)

www.choren.de

Fast pyrolysis of biomass : a handbook vol 2-3, Bridgewater, PyNe

Etc...

4.1. Présentation

Les procédés thermochimiques permettent dans un premier temps de transformer la biomasse, solide et hétérogène, en combustibles gazeux ou liquides plus faciles à manipuler et à transporter. Ces matériaux (huiles de pyrolyse ou de liquéfaction, gaz de synthèse) sont soit utilisés directement pour la production de chaleur et d'électricité, soit converti en biocarburants liquides.

On distingue quatre types de conversions thermochimiques de la biomasse solide:

Procédé	Conditions	Réactifs, Catalyseurs	Produits principaux
Gazéification	800-1200 °C 1-40 bar	O ₂ ou vapeur	Gaz de synthèse
Pyrolyse (rapide)	350-500 °C 1 bar	sans gaz oxydant	Huile de pyrolyse, bio-oil
Liquéfaction directe (hydrothermale, HTU)	300 °C 100-200 bar	H ₂ O Cata NaCO ₃ ou NaOH	Huile de liquéfaction, biocrude
Extraction par fluide supercritique	250 °C 50 bar (supercritique)	Solvant (acétone, éthanol, eau...)	

Actuellement, des installations de pyrolyse et de gazéification sont exploitées, mais principalement pour la production directe de chaleur ou d'électricité. La conversion en biocarburant connaît encore des difficultés techniques et économiques mais fait l'objet de développements prometteurs.

4.2. La pyrolyse

4.2.1. Principes

La pyrolyse permet la conversion d'un combustible solide en trois phases valorisables: solide (charbon végétal), liquide (huile contenant des composés organiques condensables) et gazeuses (constitué de CO, CO₂, H₂, CH₄...). Cette conversion s'effectue en l'absence de gaz de réaction (air, oxygène), et ce sont les conditions de chauffage qui l'orientent vers une phase privilégiée.

Phase privilégiée	Conditions	Rendements
Gaz	Pyrogazéification Chauffage rapide	Gaz : 70-80 % en masse énergétique : 80%

	(>100° C/s) T° élevée (>800° C)	
Liquide (huiles)	Pyrolyse rapide Chauffage (>100° C/s) T° faible (500° C)	rapide Huiles : 50-80% en masse énergétique : 75%
Solide (charbon)	Pyrolyse carbonisation Chauffage (<50° C/min) T° faible (500° C)	lente, lent Solide : 25-35% en masse énergétique : 60%

La pyrolyse rapide est la plus appliquée car elle offre de bon rendement et la phase liquide est la plus facile à manipuler. La conversion en gaz se fait plutôt par gazéification avec gaz de réaction. La carbonisation est utilisée pour la fabrication de charbon végétal, qui n'est pas intéressante dans la cadre de notre étude.

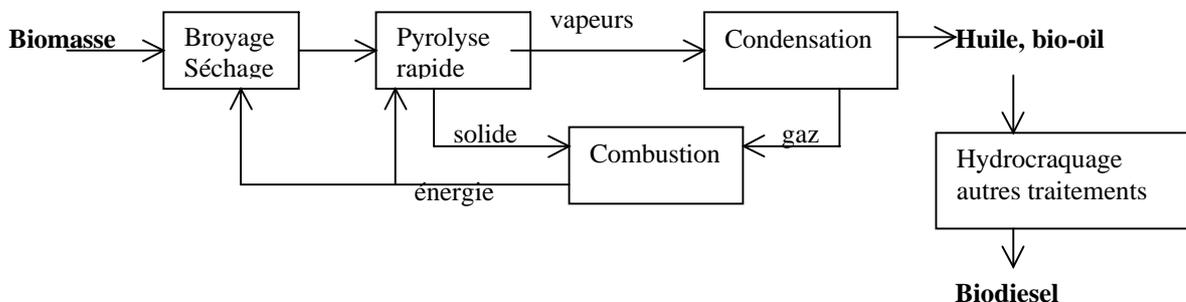
4.2.2. La pyrolyse rapide

La phase liquide est favorisée par les conditions suivantes, relatives au paramètres réactionnels et aux caractéristiques de la biomasse:

- chauffage rapide (100-500 °C/s)
- température modérée (500 °C)
- temps de séjour des vapeurs court (<2s)
- pression faible (<1bar)

Les caractéristiques de la biomasse est aussi importante. Pour obtenir de bons rendements et une bonne qualité d'huile, on préfère une biomasse fine (granulométrie <6 mm) et sèche (humidité <10%). Pour cela, des étapes de broyage et de séchage sont généralement nécessaires.

Le schéma réactionnel général est le suivant :



La biomasse, préalablement broyée et séchée, entre dans le réacteur de pyrolyse. La vapeurs, contenant les gaz et les composés volatiles, sont récupérées et condensées. On obtient ainsi l'huile de pyrolyse, qui peut être stockée, brûlée ou convertie pour d'autres applications. Les sous-produits que sont les solides (suie et charbon de bois) et les gaz non condensables sont brûlés pour fournir la chaleur nécessaire au procédé, ou valorisés en externe.

Il existe plusieurs types de réacteurs de pyrolyse rapide. Le facteur prépondérant est la possibilité de flux thermiques important (50W/cm2). Les réacteurs à lit fluidisés (bouillonnants ou circulants) restent aujourd'hui les plus adaptés à l'échelle industrielles.

Tableau 10: les types de réacteurs de pyrolyse

Réacteurs	Vecteur chauffage	de	- Avantages - Inconvénients
Ablatif	Surface chaude		- granulométrie importante possible

		- conception complexe, apport d'énergie problématique
Lit fluidisé (bouillonnant ou circulant)	Sable chaud	- transfert thermique important, conception simple - granulométrie limitée (3mm)
Sous vide	Surface chaude	- granulométrie importante possible, peu de fines dans l'huile - faible transfert thermique, rendement plus faible

4.2.3. Caractéristiques des huiles de pyrolyse

Les huiles de pyrolyses sont typiquement des liquide brun foncé (du rouge au vert) plutôt opaque (dépendante de la teneur en cendres et suspensions). Leur densité est élevée (1.2 kg/litre) et leur viscosité très variable (de 25 à 1000 cSt). Les huiles sont fortement acides (pH 3)

Les huiles contiennent une grande variétés de composés chimiques, tant au niveau de leurs fonctions (acides, aldéhydes, alcools...) que de leurs poids moléculaires (du formaldéhydes aux sucres complexes). Elles ont un taux d'oxygène important, qui les rend non miscible dans les hydrocarbures. Leur composition élémentaire est proche de celle de la biomasse utilisée.

2 tableaux d'après ballerini

Tableau 11: Principaux composants organiques identifiés dans des bio-oils

Familles chimiques présentes dans les huiles de pyrolyse		
	Teneur minimale (%m/m)	Teneur maximale (%m/m)
Acides	2,8	8,8
Alcools	0	0,6
Aldéhydes	1,4	7,0
Aromatiques	0	0,4
Furannes	1,1	3,0
Guaiacols	0,5	8,1
Cétones	2,7	5,8
Phénols	0,2	2,3
Pyranes	0	0,7
Sucres	1,1	13,1
Syringols	0	3,3

Tableau 12: Caractéristiques physico-chimiques moyennes comparées

		Biomasse	Huiles de pyrolyse	D'après Sandia	Gazole	Fioul lourd
Masse volumique	Kg/m ³ , à 15 °C	-	1220		850	960
Composition	%C	50	49	55-64	86	86
	%H	6	6	5-9	13	12
	%O	44	43	28-39	0	0
	%S	0	0	0	1	2
Viscosité	cSt à 50 °C	-	13	12-67	2,5	350
Point éclair	°C	-	66		70	100
Point de congélation	°C	-	-27		-20	21
Cendres	% m/m	<5	0,13		<0,01	0,03
Eau	% m/m	20-60	20		0,1	0,1
Pouvoir calorifique	MJ/kg	18	18	16-18	43	41

Les huiles forment avec l'eau une phase homogène stable jusqu'à 30% d'eau. Elles en contiennent généralement de 15 à 25%. Elles ne peuvent plus être vaporisées (elles se décomposent vers 100°C), et sont relativement instable dans le temps (évolution de la composition chimique et de la viscosité).

4.2.4. Les applications des huiles de pyrolyse

4.2.4.1. Applications directes

Aujourd'hui, les fabricants et développeurs proposent leur utilisation comme combustibles de substitution dans les chaudières, les turbines à gaz et les moteurs diesel fixes, pour produire de la chaleur et de l'électricité.

Ces applications rencontrent encore des difficultés pour différentes raisons :

- haute viscosité
- acidité, d'où corrosion
- instabilité physico-chimique au cours du stockage
- allumage plus difficile
- polluants et particules dans les fumées
- encrassement, obstruction des injecteurs
- variabilité selon biomasse et procédé

Des hydrotraitements doux permettent une désoxygénation partielle, qui élimine entre autres les problèmes d'instabilité et de viscosité. Les huiles ainsi améliorées peuvent être stockées plus longtemps et utilisées plus largement comme combustible de substitution.

4.2.4.2. Hydrotraitements catalytiques

L'utilisation des huiles de pyrolyse dans les moteurs d'automobiles n'est aujourd'hui envisagée qu'à longs termes. Elle nécessite un hydrotraitement pour éliminer totalement l'oxygène et hydrocraquer les molécules lourdes. Les conditions opératoires sont proches de celles employées pour le raffinage du pétrole (450°C, haute pression d'H₂, catalyseurs métalliques ou souffrés sur alumine). Cependant, il subsiste des verrous technologiques et économiques et la qualité des bio-oils produits doit être sensiblement améliorée.

Un autre traitement catalytique (K₂SO₄ sur alumine) est également étudié pour produire des éthers aryliques méthyliques (MAE), utilisables dans les carburants comme augmenteur d'octane.

4.2.4.3. Intermédiaire pour la gazéification

L'option qui semble la plus prometteuse reste la gazéification des huiles, ainsi que du charbon végétal, pour la production de gaz de synthèse, puis de biocarburants (syndiesel, méthanol...). Les huiles de synthèse feraient ainsi office d'intermédiaires, produits à proximité des sites de production des biomasses, et facilement transportables vers les usines de gazéification. Cette option permettrait le regroupement de grandes quantités de la biomasse liquéfiée vers les bioraffineries, en évitant les coûts énormes liés au transport et au stockage de la biomasse dispersée et diversifiée. Les huiles de pyrolyse résolvent en outre les difficultés d'alimentation des réacteurs de gazéification. La concrétisation de cette idée nécessite encore des efforts pour améliorer la qualité des huiles et une synergie avec les développeurs de procédés de gazéification et de conversion du syngaz.

4.2.4.4. Extraction de molécules valorisables

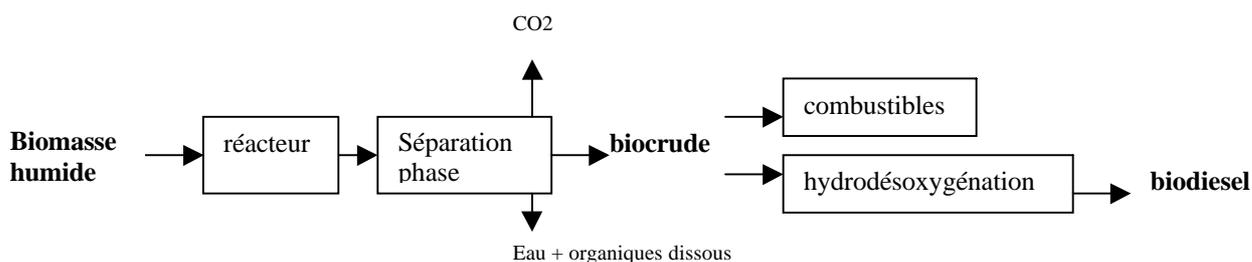
Certains préconisent aussi la co-valorisation chimique, par extraction de molécules à forte valeur ajoutée. Cependant, la viabilité de cette solution n'est pas certaine, surtout à long terme.

4.3. La liquéfaction directe

Les procédés de liquéfaction directe de biomasses humides ont plusieurs avantages :

- utilisation de biomasse humide, sans séchage
- obtention de "biocrude" à haute valeur énergétique (jusqu'à 35 MJ/kg)
- bio-crude peu oxygéné (10-18%) donc plus stable que bio-oil
- conversion possible en substitut du diesel

Par contre, les pressions sont élevées, pour maintenir l'eau liquide. Les conditions de réaction sont : 120-180 bar, 300-330°C, 5-15 minutes. L'utilisation de catalyseurs alcalins (carbonate) et/ou de métaux alcalins permet d'augmenter l'efficacité et la qualité.



Le procédé HTU (Hydrothermal upgrading) est en phase de développement labo-pilote aux Pays-Bas. Le biocrude est un liquide de bonne qualité, à haute valeur énergétique, dont la conversion en biocarburant type biodiesel est plus facile qu'avec le bio-oil. Une usine de démonstration est prévue pour 2007, aux Pays-Bas.

Enertech commercialise un procédé proche aux Etats-Unis. Le biocrude, non converti, est utilisé comme combustible.

Des développements sont aussi en cours sur la liquéfaction par fluides supercritiques (acétone, éthanol ou eau). Avec l'eau, les conditions sont plus sévères mais le produit serait de meilleure qualité. L'utilisation de solvants implique de plus faibles pressions mais aussi un système de régénération.

4.4. La gazéification

4.4.1. Principe et objectifs

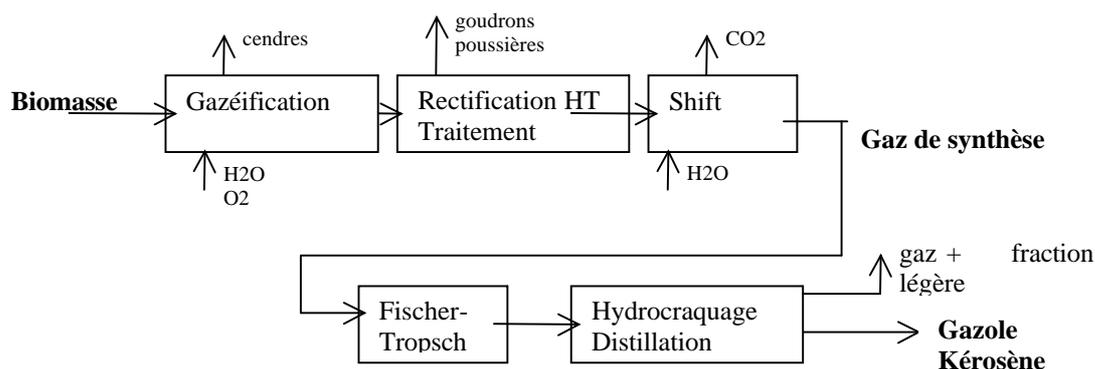
La gazéification est la transformation thermique d'un combustible solide, en présence d'un réactif gazeux, en vue de la formation d'un gaz, dit de synthèse, formé principalement de CO et de H₂, utilisable comme combustible gazeux ou intermédiaire de réaction.

On distingue trois types d'applications du gaz de synthèse:

- la combustion pour la co-génération de chaleur et d'électricité, dans des turbines à gaz en particulier,
- la conversion catalytique en carburants : méthanol, diméthyléther (DME), hydrocarbures (syn-diesel ou BTL par conversion de Fischer-Tropsch)
- la production de dihydrogène

La deuxième application nécessite un degré de pureté supérieur et une composition favorable (rapport H₂/CO=2), obtenus grâce à des traitements supplémentaires (purification, conversion haute température, réaction de shift).

Schéma d'ensemble gazéification + conversion Fischer-Tropsch



4.4.2. Les procédés

La gazéification se fait en trois étapes :

1. La combustion

L'apport d'énergie nécessaire à la gazéification se fait le plus souvent par la combustion d'une partie de la biomasse (procédés autothermiques). Dans la zone de combustion, la température est de l'ordre de 1000-1300°C, voire plus. Cette gamme de température est favorable car elle favorise la formation de CO et de H₂, au détriment de CH₄ et de goudrons et augmente la vitesse de réaction. L'énergie peut aussi être apportée par une combustion externe. Les procédés dits allothermiques sont plus complexes mais offrent de meilleurs rendements.

2. La gazéification

Lorsque la température diminue dans le réacteur, la gazéification se fait vers 850-1000°C. Les gaz réactifs, ou oxydants, sont l'air, l'oxygène, la vapeur d'eau, ou un mélange.

3. La rectification haute température

Une rectification à haute température (1300°C) permet de convertir les goudrons vaporisés et le méthane en CO et H₂. Elle peut avoir lieu dans le réacteur de gazéification mais aussi en sortie pour des économies d'énergie.

Tableau 13: différents types de réacteurs de gazéification :

Type	Conditions	- Avantages - Inconvénients	Débit de biomasse maximal
Lit fixe à contre-courant	1200°C puis 800°C	- simple - gaz riche en goudrons	4 t/h
Lit fixe à co-courant		- simple, peu de goudrons - instable, débit faible	500 kg/h
Lit fluidisé bouillonnant	uniforme 800-900°C	débits et taux de goudrons moyens	10-15 t/h
Lit circulant	uniforme 800-900°C	- plus rapide - plus complexe	15-20 t/h
Lit circulant à double corps	comb : 1000°C gazéif : 800-900°C	- séparation des gaz de combustion - complexe	> 10t/h
Courant fluide ou flux entraîné	1300-2000 °C	- rapide, gaz CO/H ₂ pur - préparation de la biomasse (broyée ou huile)	15 t/h

Les gaz formés doivent ensuite être nettoyés des cendres, condensables (ZnS, NaCl, KCl...) et gaz indésirables (H₂S, HCl...).

Pour le gaz de synthèse destiné à la conversion, une étape de gas shift (ou gaz à l'eau) est encore nécessaire. Il s'agit de convertir d'augmenter le ratio H₂/CO (idéalement 2) par ajout de H₂O (CO+H₂O -> CO₂ + H₂).

4.4.3. Les difficultés

1. Alimentation en biomasse solide :

Afin de diminuer la taille des réacteurs, et faciliter les réactions ultérieures de gas shift et de conversion, les réacteurs peuvent être mis sous pression. L'alimentation en biomasse solide pose alors de gros problèmes de maintenance et de sécurité. Le pré-traitement par pyrolyse rapide résoudrait ce problème.

2. Génération et destruction de goudrons :

Selon le procédé, de 0,1 à 100 g/Nm³ de goudrons sont formés dans les gaz. Or, les réactions de conversion nécessitent un taux de l'ordre de 10⁻⁴ g/Nm³. Plusieurs méthodes permettent l'élimination des goudrons :

- la conversion à haute température (1300-1500 °C)
- l'utilisation de catalyseurs (olivine, dolomite) dans les lits de fluidisation ou en aval
- condensation et lavage à basse température

3. Agglomération des lits fluidisés par des cendres fondues :

4. Corrosion à hautes températures, causées par des espèces inorganiques volatiles (NaCl, KCl, HCl, H₂S, métaux)

5. Nettoyage des gaz :

L'élimination de gaz (H₂S, HCl), de condensables (ZnS, NaCl, KCl), de goudrons et de cendres dans le gaz de synthèse nécessite des dispositifs complexes.

4.4.4. Les applications du gaz de synthèse

A l'heure d'aujourd'hui, les développeurs de technologies de gazéification de la biomasse mettent en avant la production d'énergie, en particulier par des turbines à gaz ou des piles à combustibles.

Cependant, les procédés de conversion du gaz de synthèse en carburants existent et sont déjà exploités pour produire en particulier du GTL à partir de gaz naturel (projets au Qatar) et du CTL (Sasol). L'adaptation de ces technologies au gaz issu de la biomasse est tout à fait possible. Aujourd'hui, Choren le fait dans son usine de Freiberg.

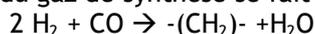
Tableau 14: les procédés de conversion du gaz de synthèse

Produit de conversion	Conditions	Acteurs	Applications
Méthanol	180-270 °C 75-100 bar catalyseur au cuivre	ICI, Lurgi ...	MTBE - menacé car toxique H ₂ -
Ethanol	Fermentation	Bioengineering Resources Inc. Syntec biofuel	Bioethanol
Diméthyléther (DME)	Catalyseurs : oxydes de cuivre, aluminosilicate		Type GPL pour diesel
Syn-diesel, BTL	Catalyseur au cobalt ou au fer	CTL: Sasol GTL: Sasol, Shell... BTL: Choren	Gazole, kérosène

4.4.5. Les procédés de conversion catalytique selon Fischer-Tropsch

La conversion de la biomasse gazéifiée en carburants de synthèse (gazole, kérosène) selon le procédé de Fischer-Tropsch est l'application la plus prometteuse et viable économiquement car le syndiesel, ou BTL, peut être utilisé dans les moteurs diesel habituels, en mélange ou pur, avec les réseaux de distribution existants. En Afrique du sud, 40% du carburant consommé vient du procédé FT (CTL et GTL par Sasol). Ailleurs, le GTL est introduit par Shell dans ses gazoles haute-performance "V-Power".

La synthèse d'hydrocarbures à partir du gaz de synthèse se fait selon la réaction :



Les radicaux alkyles CH₂ se forment sur un catalyseur, à base de fer ou de cobalt, puis se lient pour former des chaînes paraffiniques ou oléfiniques plus ou moins longues. Les catalyseurs bénéficient de développements qui visent à :

- adoucir les conditions de réaction (catalyseurs au cobalt dits "basses températures")
- produire sélectivement de longues chaînes paraffiniques (catalyseurs au cobalt)
- augmenter la durée de vie et réduire le coût des catalyseurs

Le tableau suivant présente les principales installations de production de syndiesel :

Société	Sasol	Shell	Qatar Petr + Sasol	Choren
Pays	Afrique du Sud	Malaisie	Qatar	Allemagne
Capacité	22500 barils/j	12500 barils/j	33000 barils/j	15.000 t/an
Début	1992	1993	2006	2003-2007
Matière première	Gaz naturel	Gaz naturel	Gaz naturel	BLC
Catalyseur	Au fer	Au cobalt	Au cobalt	?
Réacteur	Lit circulant	Lit fixe	Catalyseur en suspension	Lit circulant

4.4.6. Les unités industrielles existantes

Des installations industrielles de gazéification et de production de carburants à partir de charbon et de gaz naturel existent (Sasol, Shell, Exxon). Des réacteurs de gazéification à partir de biomasse ont été construits pour des applications de co-génération (Varnamö, Batelle, FICFB, PRME...).

Des développements d'installations de gazéification de biomasse pour la production de biocarburants ont eu lieu dans les années 80 (ASCAB en France, ainsi qu'en Allemagne de l'Est) et ont repris ces dernières années, à l'image de Choren en Allemagne qui a construit la première installation industrielle à Freiberg.

Choren a produit ces premiers litres de "Sundiesel" en avril 2003. Sa nouvelle usine devrait tourner en 2007 avec une capacité de 15000 t/an.

4.5. Identification des risques dans la voie thermo-chimique

4.5.1. Liés à l'alimentation des réacteurs

Feeding biomass into pressure and related safety engineering, A.Rautalin, C.Wilen, Technical Research Center of Finland, 1992-1428

Dans ce type de réacteurs, la première cause de pannes et de problèmes de sécurité, est l'alimentation et la manipulation de la biomasse. En effet, l'alimentation sous forme solide est beaucoup plus difficile que sous forme liquide. Elle est rendue encore plus délicate si la biomasse est hétérogène, fibreuse ou collante. On observe des phénomènes de blocage, de collage, d'usure (valves, pièces mécaniques), etc... Les dysfonctionnements (arrêts, échauffements mécaniques) et les fuites (retour de gaz chauds) qui s'en suivent génèrent des conditions propices aux explosions et auto-inflammations.

Les risques d'autoinflammation de la biomasse et d'explosion de poussières sont en plus amplifiés par la proximité de sources de chaleur, de gaz chauds et inflammables, et par la pression (baisse de la température d'emballement, augmentation de la violence d'explosion). Or, les procédé de gazéification se font souvent sous pression pour augmenter les débits et rendements. Des précautions particulières sont donc à prendre pour les système d'alimentation des réacteurs sous pression.

Tableau 15: Influence de la pression et de la température sur l'explosion de poussières de bois

	1bar, 20°C	1bar, 150°C
Pmax (bar)	10	7
Kst (bar.m/s)	170	130
	4bar, 20°C	4bar, 150°C
Pmax (bar)	39	32
Kst (bar.m/s)	570	560

4.5.2. Liés aux poussières

Lors de la gazéification et de la pyrolyse, des poussières sont formées lors de la préparation, du stockage, et de la manipulation de la biomasse, et de l'alimentation des réacteurs (voir autres paragraphes). Mais d'autres poussières sont aussi formées :

- Cendres
- Charbon végétal
- Lit fluide inerte (sable...)
- Catalyseurs

Quelques soit leur nature, les poussières posent des problèmes de sécurité :

- ATEX
- Nocivité pour les poumons après inhalation
- Irritation des yeux et de la peau
- Inflammation des couches de poussières

Les poussières peuvent aussi être toxiques, par adsorption de composés chimiques à leur surface (notamment des PAH cancérigènes dans les cendres volantes). Les suies ont une grande surface spécifiques et peuvent adsorber des composés organiques apolaires jusqu'à 40% de leur poids. Il y a donc des risques de contamination au travail ou lors de dispersion accidentelles.

4.5.3. Liés aux autres matières premières et aux catalyseurs

Des catalyseurs métalliques sont utilisés à plusieurs étapes, en particulier pour le traitement et la conversion du gaz de synthèse. Le danger de ces catalyseurs (varié entre nocivité pour le système respiratoire et pyrophorique) est connu, et des valeurs limites d'exposition sont généralement établies. Au cours de l'exploitation normale, l'exposition aux catalyseurs est nulle.

Mais elle est très forte lors des opérations de maintenance à l'intérieur des réacteur et surtout lors du remplacement des catalyseurs usés (déchargement, criblage, chargement). Ces opérations sont généralement effectuées par des entreprises spécialisées au cours des arrêts de production. Une étude de l'INRS (ND 1896-140:92) montre que les valeurs limites sont très souvent et très largement dépassées. Les dispositifs de protection collective et individuelle existent (appareils respiratoires, cyclones de dépoussiérage...) mais ils ne sont pas toujours utilisés autant que nécessaires (par négligence, confort, précipitation...).

NB: les catalyseurs métalliques sont nommément mentionnés dans la liste ONU dans la classe 4.2 "autoéchauffants" (n°2881 GE làIII si secs, n°1378 GE II si humidifiés).

4.5.4. Liés aux produits

4.5.4.1. Bio-oil (et bio-crude)

Les deux premières propriétés dangereuses des huiles de pyrolyse sont son inflammabilité, comparable à celle du gasoil, et sa corrosivité (pH 2-3). Elles sont particulièrement irritantes pour les yeux, en pouvant causer des dommages irréversibles. Elles causent aussi des irritation au système respiratoire. Les effets sur la peau sont relativement moindres et il n'y a pas d'absorption cutanée. Des effets toxiques ont été observés par inhalation.

Du fait de la présence d'aromatiques (benzène, phénol) et de polyaromatiques (naphtalène, anthracène, perylene), des effets cancérigènes et mutagènes sont suspectés et vérifiés par certaines études.

Ces propriétés dangereuses devraient donc être indiquées sur les MSDS des bio-oils :

- inflammable
- corrosif
- irritant / corrosif pour la peau
- très irritant / corrosif pour les yeux
- irritant, légèrement toxique par inhalation
- potentiellement cancérigène et mutagène

Cependant, les risques restent comparables à ceux des carburants ordinaires comme le fuel lourd.

4.5.4.2. Gaz de synthèse

Les gaz produits lors de la pyrolyse ou de la gazéification présentent des risques d'inflammation et d'explosion dans des conditions de mélange avec l'air (Limites minimales et maximales explosives) en présence d'une source d'ignition :

- Electricité statique
- Etincelle
- Surface ou point chauds

Les situations où un mélange explosif peut se former :

- manque d'air dans le gasifieur (suite à la réduction de la température du four)
- fuite dans un lieu confiné.

Le gaz de synthèse contient majoritairement de l'hydrogène et du monoxyde de carbone qui ont une très large gamme d'explosibilité en mélange avec l'air (respectivement 4 à 76%, et 12.5 à 74 %). *Voir fiches CAS*

En outre, le monoxyde de carbone est toxique par inhalation (limite d'exposition : 50 ppm). Incolore et inodore, il n'est détectable que par des capteurs spéciaux.

Des dioxines et des furannes, très toxiques et cancérigènes, peuvent être formés en cas de mauvais fonctionnement.

4.5.4.3. Carburants

Comparables aux carburants existants : biodiesel pour les bioils converties, bioéthanol pour l'éthanol cellulosique, diesel ordinaire pour le BTL.

4.5.5. Liés aux effluents et sous-produits

4.5.5.1. Eaux usées

Des effluents liquides sont générés lors du refroidissement et du nettoyage des gaz. Ils comprennent une fraction soluble dans l'eau et une partie non-soluble en suspension : goudrons, cendres, phénols, huiles légères....

Pour 1 tonne de bois gazéifié, de 100 à 700 litres d'effluents sont rejetés [CD-Rom].

Ces effluents contiennent de l'acide acétique, des phénols (jusqu'à 17 g/l selon le réacteur), et beaucoup d'autres composés organiques.

Les eaux usées peuvent relativement facilement en plusieurs étapes :

- évapo-incinération (extraction et incinération des organiques (dont phénol) puis traitement biologique standard

ou

- oxydation par air humide puis traitement biologique et osmose inverse (plus performant et coûteux)

La fraction solide du traitement devra être enfouie comme un déchet dangereux CET classe 1).

4.5.5.2. Goudrons

[CD rom]

Les goudrons sont toxiques car ils contiennent de nombreux composés organiques, notamment (poly-)aromatiques (benzène, phénols, HAP...). Ils contiennent aussi des métaux (Fe, Zn...)

La quantité de goudron produite dépend de la nature et de l'humidité de la biomasse, du type de réacteur, de la température. Elle peut être réduite (10% à <1%) par craquage thermique ou catalytique (potassium, Ni) des gaz dans ou en sortie de réacteurs.

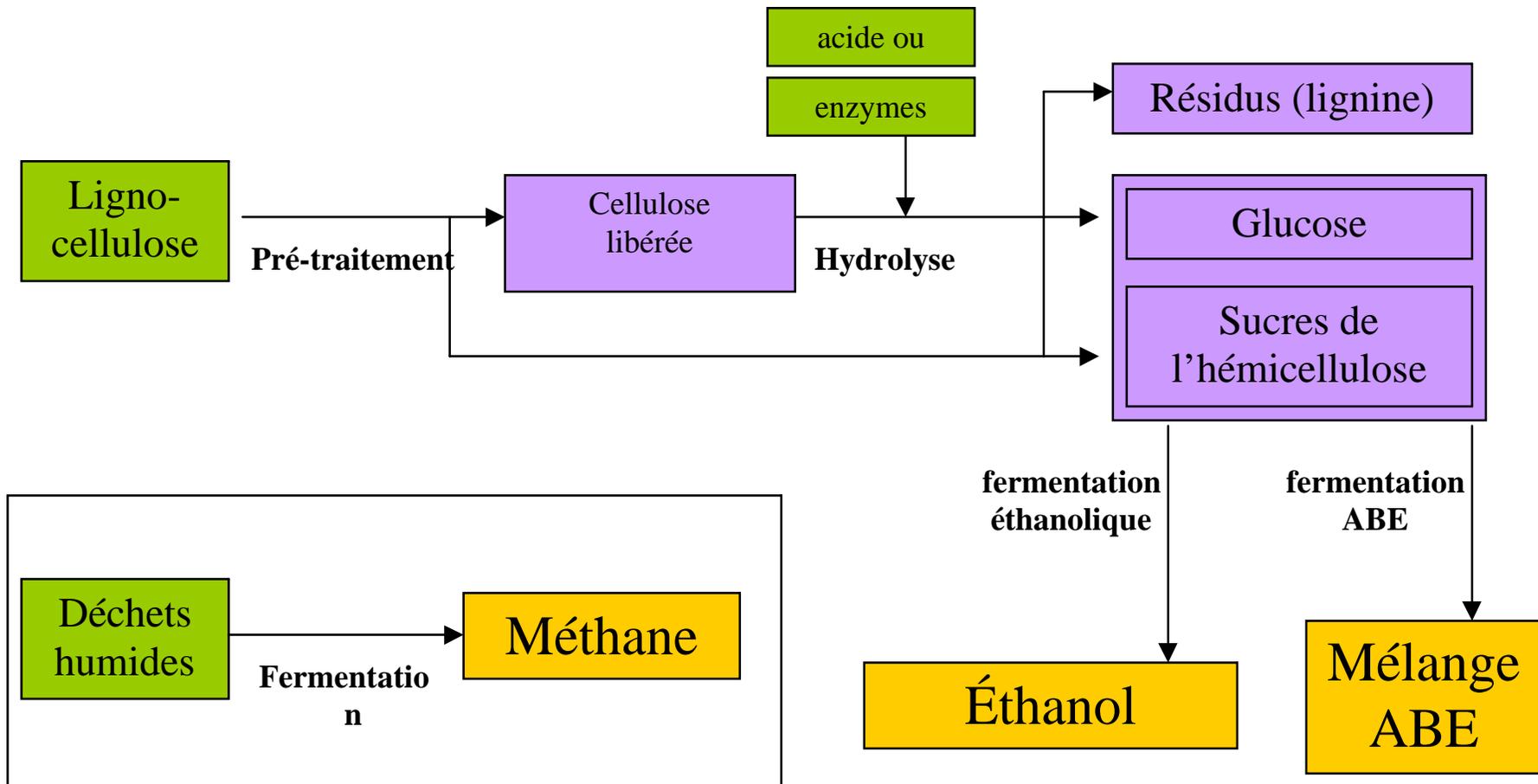
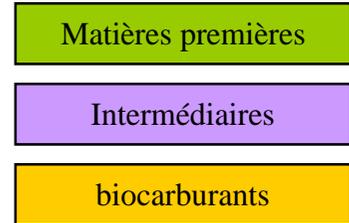
4.5.5.3. Cendres

Les cendres minérales présentent un double risque :

- inflammation des poussières (poussières fines de carbone (75%))
- toxicité et écotoxicité

Pour ces raisons, elles devront être stockées et transportées sous forme humide. Puis, dans des centres de traitements de déchets industriels, la fraction solide est séparée puis stockée en CET de classe 1 tandis que l'eau est traitée pour la décontaminer (selon un procédé ordinaire).

Chaîne de valorisation globale : voie biochimique



Chaîne de valorisation globale : voie thermochimique

Matières premières

Intermédiaires

biocarburants

