
Bioraffineries de deuxième génération utilisant la voie thermochimique

Note de synthèse (28 août 2013)

Jean-Luc WERTZ



Document ValBiom – Gembloux Agro-Bio Tech

Document FARR-Wal – Avec le soutien de la Région Wallonne – DGO3/4





ValBiom soutient le développement durable et harmonieux des filières de valorisation non-alimentaire de la biomasse :

Rôle de vulgarisateur :

- en structurant et diffusant des informations scientifiques, neutres et objectives auprès de différentes audiences privées et publiques, notamment via son site Internet, la diffusion électronique de son magazine mensuel « ValBiomag », des articles publiés par des tiers et lors des différents évènements qu'elle organise.

Rôle de catalyseur :

- en favorisant / organisant la rencontre entre tous les acteurs des filières existantes, en cours de développement ou potentielles ;
- en accompagnant la structuration des nouvelles filières.

Rôle de guichet :

- en apportant un support direct aux porteurs de nouveaux projets et aux acteurs établis ;
- en répondant aux questions des agriculteurs, des sylviculteurs, des entreprises, des autres acteurs économiques, de l'administration ou du pouvoir politique et en les sensibilisant aux enjeux des filières ;
- en exerçant le rôle de facilitateur pour les industriels, les acteurs de la distribution et/ou les consommateurs de certaines filières.

Rôle d'interface :

- en jouant le rôle d'interface entre les acteurs de terrain et les acteurs de la recherche ;
- en entretenant des relations avec d'autres institutions belges ou internationales poursuivant des objectifs identiques ou complémentaires et en suivant quelques filières européennes.

La valeur ajoutée, tant économique qu'environnementale, visée par ValBiom repose essentiellement sur son positionnement indépendant, sa rigueur scientifique et sur son approche intégrée des filières, de la production à la valorisation non-alimentaire sous forme d'énergie ou de produits biobasés.

Date d'édition	28/08/2013
Version	0.1
Auteur	Jean-Luc Wertz
Comité de relecture	28/08/2013

ValBiom produit ses meilleurs efforts pour que les informations contenues dans ce document soient le plus actuelles, complètes et correctes possible. Cependant, ValBiom ne peut en aucun cas être tenu responsable des conséquences qui découleraient de toute utilisation des informations contenues dans ce document et les inexactitudes éventuelles ne peuvent en aucun cas donner lieu à un quelconque engagement de sa responsabilité.

Table des matières

1. Introduction	3
2. Procédés	5
2.1 Combustion	5
2.2 Gazéification	5
2.2.1 Gazéification suivie d'une synthèse Fischer-Tropsch	
2.2.2 Gazéification suivie d'une fermentation	
2.3 Pyrolyse	7
2.3.1 Pyrolyse rapide	
2.3.2 Biohuile	
2.3.3 Conversion catalytique de la biohuile et du tall oil	
2.3.4 Fermentation de la biohuile	
2.4 Traitements hydrothermiques	11
2.4.1 Liquéfaction hydrothermique	
2.4.2 Gazéification hydrothermique	
2.4.3 Carbonisation hydrothermique	
3. Production de carburants et de produits chimiques : étude de cas	12
3.1 Gazéification	12
3.1.1 Range Fuels	
3.1.2 Choren	
3.1.3 Coskata	
3.1.4 INEOS	
3.1.5 Fulcrum Bioenergy	
3.1.6 InEnTec	
3.1.7 Enerkem	
3.2 Pyrolyse	14
3.2.1 Changing World Technologies	
3.2.2 Ensyn	
3.2.3 Avello Bioenergy	
3.2.4 Anellotech	
3.2.5 Dynamotive	
3.3 Technologies apparentées	16
3.3.1 Green Power	
3.3.2 AVA-CO2	
3.3.3 EnerTech	
4. Conclusions et tendances	17
4.1 Gazéification	17
4.2 Pyrolyse	17
4.3 Technologies apparentées	17

1 Introduction

Le bioraffinage est le processus durable de transformation de la biomasse en produits biobasés (alimentation, produits chimiques et matériaux) et en bioénergie (biocarburants, électricité et chaleur). Il vise la valorisation optimale de tous les composants de la plante. On peut distinguer les bioraffineries axées sur la bioénergie et celles axées sur les produits biobasés.

Les bioraffineries de première génération sont celles qui emploient la biomasse alimentaire (sucre de canne, grains de maïs, huile végétale...) comme matière première tandis que celles de deuxième génération emploient la biomasse non alimentaire constituée principalement de cellulose, d'hémicelluloses et de lignine comme matière première. Les bioraffineries de deuxième génération, encore appelées lignocellulosiques, partent d'une biomasse lignocellulosique qui inclut les résidus agricoles et forestiers, une fraction des déchets municipaux et les cultures énergétiques.

Deux voies principales existent pour convertir la biomasse lignocellulosique dans une bioraffinerie : la voie biochimique dans laquelle on peut inclure la conversion catalytique directe, et la voie thermochimique. Ce rapport est consacré à la voie thermochimique. Les étapes primaires pour la conversion thermochimique sont schématisées à la **Figure 1**.^{1, 2} Ces étapes primaires sont (1) la combustion qui produit de la chaleur, (2) la gazéification qui produit des gaz et (3) la pyrolyse ou les traitements hydrothermiques qui produisent des liquides.

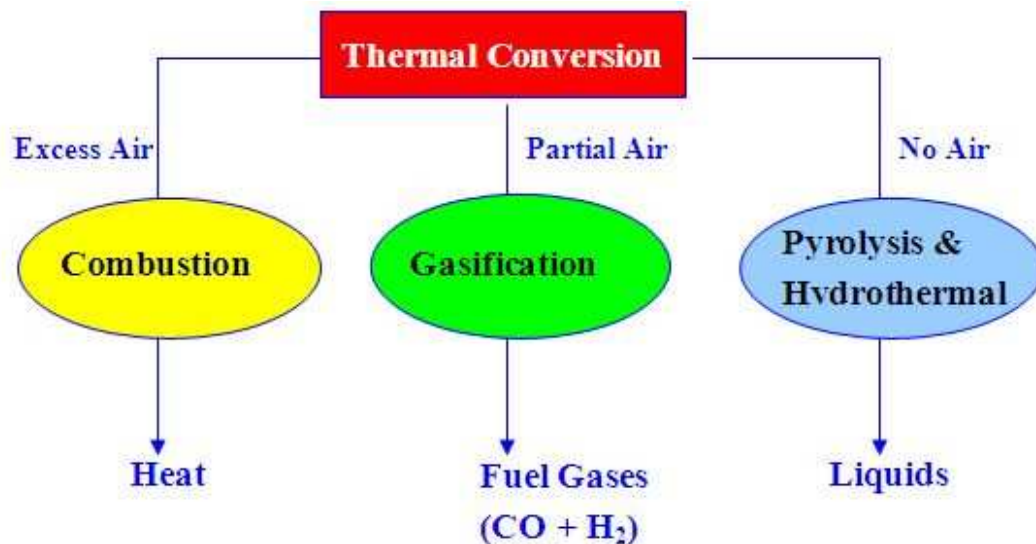


Figure 1 Les trois étapes primaires de la conversion thermochimique

Ces étapes primaires sont suivies d'étapes de catalyse chimique ou biochimique qui conduisent à la formation de biocarburants et/ou de produits biobasés.

Ce rapport est divisé en trois grandes parties :

- Les procédés employés dans la plateforme thermochimique.
- Des études de cas pour la production de biocarburants et de produits biobasés par (1) la gazéification, (2) la pyrolyse et (3) des technologies apparentées.
- Des conclusions et tendances s'appliquant à la plateforme thermochimique.

¹ R. L. BAIN, *An Introduction to Biomass Thermochemical Conversion*, NREL, 2004, in www.nrel.gov/docs/gen/fy04/36831e.pdf

² R.L. BAIN, *Biomass gasification*, NREL, 2006 in <http://www.ars.usda.gov/sp2UserFiles/Program/307/biomassstoDiesel/RichBainpresentationslides.pdf>

2 Procédés

2.1 Combustion

La combustion est la conversion thermique de la matière organique à l'aide d'un oxydant (généralement l'oxygène) pour produire essentiellement de l'eau, du dioxyde de carbone et de la chaleur. L'oxydant est en excès stœchiométrique, ce qui permet une oxydation complète. La chaleur produite par la combustion de la biomasse peut être utilisée pour la génération de vapeur et/ou d'électricité.³

Chaque type de biomasse a des propriétés spécifiques qui déterminent sa performance comme combustible.⁴ Les propriétés les plus importantes de la biomasse en matière de conversion thermique sont :

- le degré d'humidité ;
- la teneur en cendres ;
- la teneur en composés volatils ;
- la composition élémentaire ;
- le pouvoir calorifique ;
- la densité apparente.

2.2 Gazéification

La gazéification de la biomasse est un procédé à haute température (600-1000 °C) qui décompose les composants complexes de la biomasse en molécules gazeuses plus simples : principalement l'hydrogène et le monoxyde de carbone, et accessoirement le dioxyde de carbone (mélange appelé gaz de synthèse ou syngas).⁵ Dans la plupart des cas, du charbon et des goudrons sont aussi formés de même que du méthane, de l'eau et d'autres constituants.

Le prétraitement de la biomasse est généralement la première étape de la gazéification.⁶ Le prétraitement inclut le séchage, la pulvérisation, le tamisage ou la torréfaction. La gazéification optimale requiert un combustible sec de taille uniforme avec un degré d'humidité inférieur à 15-20%.

L'hydrogène et le monoxyde de carbone sont les deux gaz produits désirés parce que, contrairement aux gaz de combustion, ils peuvent être directement envoyés dans une turbine à gaz, ou utilisés en synthèse chimique.

La gazéification de la biomasse peut être décrite comme un procédé à deux stades.⁷

³ A. PANDEY, C. LARROCHE, S.C. RICKE, C.G. DUSSAP, E. GNANSOUNOU *Biofuels: Alternative feedstocks and Conversion Processes*, Elsevier Science and Technology, 2011

⁴ P. QUAACK, H. KNOEF and H. STASSEN, *Energy from Biomass, A Review from Combustion and Gasification Technologies*, World Bank Technical Paper N° 422, 1999 in <http://www.burner.su/gasifier/3119957-Energy-from-Biomass-A-Review-of-Combustion-and-Gasification-Technologies.pdf>

⁵ Wisconsin Biorefining Development Initiative, Biomass gasification, <http://www.biorefine.org/proc/biomassgas.pdf>

⁶ Oregon Department of Energy, *Biomass Energy Technology*, 2010 in <http://www.oregon.gov/ENERGY/RENEW/Biomass/bioenergy.shtml>

⁷ M. NIAOUNAKIS and C.P. HALVADAKIS, *Olive Processing Waste Management: Literature Review and Patent Survey*, Pergamon, 2011 in <http://www.amazon.com/Olive-Processing-Waste-Management-Second/dp/0080448518>

- Dans le premier stade appelé pyrolyse, la chaleur vaporise les composants volatils de la biomasse en absence d'oxygène à des températures comprises entre 450 et 600 °C. Les vapeurs de pyrolyse consistent en monoxyde de carbone, hydrogène, méthane, dioxyde de carbone, goudrons volatils et eau. Le résidu qui représente environ 10-25 % de la masse originale de combustible est du charbon.⁸
- Le deuxième stade de la gazéification est appelée la conversion du charbon. Ceci se produit à des températures comprises entre 700 et 1200 °C. Le résidu de charbon provenant du stade pyrolyse réagit avec de l'oxygène pour produire du monoxyde de carbone (**Equation 1**) :



2.2.1 Gazéification suivie d'une synthèse Fischer-Tropsch

La gazéification de la biomasse est généralement suivie d'une synthèse Fischer-Tropsch qui est un procédé chimique où intervient la catalyse du syngas en vue de le convertir en hydrocarbures liquides. Le procédé produit un substitut du pétrole à partir de charbon, de gaz naturel ou de biomasse en vue d'une utilisation comme carburants - tels que l'essence et le diesel - et comme produits chimiques.

Le procédé inclut généralement les étapes suivantes :

- Lavage du syngas après gazéification.
- Synthèse Fisher –Tropsch qui emploie des catalyseurs comme le cobalt, le zinc, le chrome, le fer, le cuivre et le molybdène. Chaque catalyseur est spécifiquement sélectif pour certains carburants liquides, et sensible à différents contaminants et poisons.
- Conversion du liquide obtenu en carburants et produits chimiques.

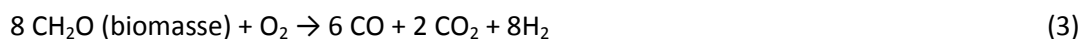
La réaction chimique suivante décrit le procédé Fischer-Tropsch original (**Equation 2**) :



où n est un nombre entier positif qui peut être ajusté en fonction des conditions de la réaction (température, pression, catalyseur).⁹ Outre la formation d'alcane, des réactions compétitives conduisent à la formation d'alcènes, d'alcools et d'autres hydrocarbures oxygénés.

2.2.2 Gazéification suivie d'une fermentation

Les gaz de synthèse consistant généralement en H₂, CO et CO₂ peuvent être produits à partir de la biomasse suivant l'**Equation 3** approximative :



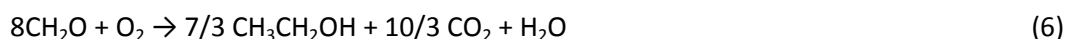
⁸ M. NIAOUNAKIS and C.P. HALVADAKIS, *Olive Processing Waste Management: Literature Review and Patent Survey*, Pergamon, 2011 in <http://www.amazon.com/Olive-Processing-Waste-Management-Second/dp/0080448518>

⁹ B.H. BOWEN and M.W. IRWIN, *Coal-to-Gas and Coal-to-Liquids*, Purdue University, 2007 in <http://www.purdue.edu/discoverypark/energy/assets/pdfs/cctr/outreach/Basics3-CTG-CTL-Aug07.pdf>

Les composants du gaz de synthèse peuvent être convertis en éthanol (CH₃CH₂OH) par certaines bactéries anaérobies¹⁰ suivant les **Equations 4** et **5**. Parmi ces organismes anaérobies, plusieurs bactéries acétogéniques (produisant de l'acétate) sont capables de métaboliser le syngas en éthanol. Les deux espèces les plus prometteuses sont les bactéries *Butyribacterium methylotrophicum* and *Clostridium ljungdahlii*.



L'**Equation 6** théorique peut alors être obtenue en combinant les équations 4 et 5 avec l'équation 3 :



Comme quasi toute la biomasse (y compris la lignine) peut être convertie en gaz par l'équation 3, des rendements en éthanol d'environ 50 % de la biomasse totale sont possibles (135 gallons/tonne, c.-à-d. 540 litres/tonne).

La conversion biologique du syngas en produits chimiques offre plusieurs avantages par rapport aux techniques catalytiques :

- La conversion biologique se produit à des températures et pressions douces tandis que les réacteurs catalytiques sont opérés à de hautes températures et pressions
- La spécificité réactionnelle des enzymes est en général plus élevée que celle des catalyseurs inorganiques.
- La plupart des catalyseurs biologiques sont tolérants aux gaz soufrés, ce qui réduit le coût du nettoyage du gaz avant l'étape de conversion.
- La conversion biologique ne nécessite pas un ratio CO/H₂ fixe.

2.3 Pyrolyse

La pyrolyse est la décomposition thermique des matières organiques en absence d'oxygène.^{11, 12} Il est important de différencier la pyrolyse de la gazéification. La gazéification décompose la biomasse lignocellulosique en syngas en contrôlant soigneusement la quantité d'oxygène présent. La pyrolyse de la biomasse donne naissance à des produits solide (le charbon), liquide (la biohuile) et gazeux.^{13, 14} Dans la littérature ancienne, la pyrolyse est généralement équivalente à la carbonisation, où le principal produit est un charbon solide. Aujourd'hui, le terme pyrolyse a trait souvent à des procédés où les huiles sont les produits préférés.

¹⁰ M. KOPKE, C. HELD, S. HUJER, H. LIESEGANG, A. WIEZER, A. WOLLHERR, A. EHRENREICH, W. LIEBL, G. GOTTSCHALK and P. DURRE, Proc. Natl. Acad. Sci. **107**, 13087, 2010 in <http://www.pnas.org/content/107/29/13087.full>

¹¹ D. MOHAN, C.U. PITTMAN and P.H. STEELE, Energy & Fuels 20, 848, 2006 in <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ef0502397>

¹² European Biomass Industry Association, *Pyrolysis*, <http://www.eubia.org/211.0.html>

¹³ BABU, *Biomass pyrolysis: a state-of-the-art review*, Biofuels, Bioprod. Bioref. **2**, 393, 2008 in <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/bbb.92/abstract>

¹⁴ G. SAN MIGUEL, J. MAKIBAR and A.R. FERNANDEZ-AKARREGI, *New Advances in the Fast Pyrolysis of Biomass*, Proceedings of the 12th International Conference of Environmental Science and Technology, Rhodes, Greece, 2011 in <http://www.srcosmos.gr/srcosmos/showpub.aspx?aa=15168>

2.3.1 Pyrolyse rapide

Les procédés de pyrolyse peuvent être la pyrolyse lente (conventionnelle) ou la pyrolyse rapide suivant les conditions opératoires utilisées (**Tableau 1**). Le but de la pyrolyse lente est de produire principalement du charbon tandis que la pyrolyse rapide a pour but de produire un maximum de liquide.

Tableau 1 Principaux types de pyrolyse^{11, 12}

Type de pyrolyse	Temps de séjour	Vitesse de chauffe	Température (°C)	Produits principaux
Lente	5-30 min	faible	400-500	charbon, gaz, huile
Rapide	0,5-5 s	très élevée	450-650	biohuile

La pyrolyse rapide se caractérise par une vitesse rapide de chauffage de la biomasse en absence d'oxygène (**Figure 2**).¹⁵

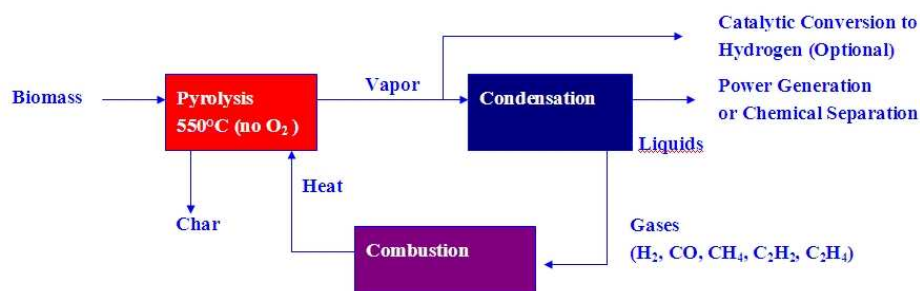


Figure 2 Liquéfaction de la biomasse via la pyrolyse rapide

Les rendements maxima en huiles sont obtenus pour des vitesses de chauffage supérieures à 100 °C/s, à des températures de réactions proches de 500 °C et des temps de séjour des vapeurs inférieures à 2 s. Ces conditions permettent de réduire au maximum les réactions secondaires et d'obtenir des rendements massiques en biohuile typiquement supérieurs à 70%. Les principales caractéristiques des procédés de pyrolyse rapide sont donc :

- Une vitesse de chauffage et de transfert thermique élevée qui impose l'utilisation d'une matière première de faible granulométrie pour la plupart des procédés.
- Une température de réaction bien maîtrisée autour de 500°C avec une température des vapeurs voisine de 400-450°C.
- Un court temps de séjour des vapeurs de pyrolyse dans le réacteur (inférieur à 2 s) pour minimiser les réactions secondaires.
- Un refroidissement rapide des vapeurs pour les mêmes raisons.

¹⁵ D. BALLERINI, Les biocarburants : état des lieux, perspectives et enjeux du développement, Ophrys, 2006

2.3.2 Biohuile

Les biohuiles sont des liquides organiques foncés, bruns qui sont constitués de composés hautement oxygénés.¹⁶ Des synonymes de la biohuile sont notamment les huiles de pyrolyse ou les liquides de pyrolyse. La biohuile est formée par chauffage rapide de la biomasse et refroidissement rapide des vapeurs. Elle est typiquement caractérisée par un contenu en eau élevé (<35%) et un bas pH (environ 2). La biohuile peut être convertie (c.-à-d. désoxygénée et stabilisée) en un produit plus intéressant pour usage notamment comme carburant dans les transports.

La biohuile contient de nombreux composés réactifs qui contribuent à des propriétés inhabituelles. Les composés contenant de l'oxygène dans la biohuile comprennent l'eau, des hydroxyaldéhydes, des hydroxycétones, des sucres, des acides carboxyliques et des phénoliques.¹⁷ La biohuile peut être considérée comme une microémulsion où la phase continue est une solution aqueuse de produits issus de la décomposition de la cellulose et des hémicelluloses et de petites molécules provenant de la décomposition de la lignine.¹⁶ La phase liquide continue stabilise une phase discontinue qui est composée principalement de polymères pyrolytiques de lignine.

Il est possible de modifier la chimie des biohuiles en changeant les conditions thermiques dans lesquelles elles sont produites ou en réalisant la pyrolyse en présence de catalyseurs.¹⁸

2.3.3 Conversion catalytique de la biohuile et du tall oil

Conversion de la biohuile

La biohuile est un mélange complexe de composés oxygénés qui est instable au stockage à long terme. Elle peut être stabilisée et convertie en un carburant hydrocarboné conventionnel en enlevant l'oxygène par hydrotraitement typiquement suivi d'un hydrocraquage.¹⁹ L'hydrotraitement et l'hydrocraquage sont communément employés dans l'industrie pétrolière pour enlever les composés non désirés du pétrole brut et pour casser les grandes molécules hydrocarbonées.

L'hydrotraitement est un procédé exothermique employé pour enlever sélectivement les impuretés telles que soufre et azote qui pourraient affecter l'équipement en aval. Il prend place dans un environnement riche en hydrogène. Des conditions de process typiques pour l'hydrotraitement sont des pressions de 7-10 MPa et des températures de 300-400 °C en utilisant un catalyseur cobalt-molybdène.

L'hydrocraquage casse les molécules lourdes en chaînes plus courtes. Par exemple, des hydrocarbures lourds de 30 atomes de carbone ou plus peuvent être scindés en chaînes de gamme diesel (C12) ou essence (C8). Les conditions de process sont légèrement plus sévères que pour l'hydrotraitement avec des pressions de 10-14 MPa et des températures de 400-450 °C en employant un catalyseur nickel-molybdène.

Conversion du tall oil

Le tall oil, aussi appelé rosine ou tallol, est un liquide visqueux odorant jaune-noir obtenu comme coproduit du procédé Kraft de fabrication de pâte à papier principalement lors

¹⁶ D. MOHAN, C.U. PITTMAN and P.H. STEELE, *Energy & Fuels* 20, 848, 2006 in

<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ef0502397>

¹⁷ J. FREDERICK and K. LISA, *Biomass Pyrolysis*, LUT/Environmental Engineering/Summer 2012 in

https://noppa.lut.fi/noppa/opintojakso/bh50a2000/materiaali/bio_lecture_4_pyrolysis_slides_for_lut.pdf

¹⁸ J.G. SPEIGHT Ed., *The Biofuels Handbook*, RSC Energy Series, 2011 in

<http://www.rsc.org/shop/books/2011/9781849730266.asp>

¹⁹ M.W. WRIGHT, J.A. SATRIO, R.C. BROWN, D.E. DAUGAARD and D.D. HSU, *Techno-Economic*

Analysis of Biomass Fast pyrolysis to Transportation Fuels, 2010 in

<http://www.nrel.gov/docs/fy11osti/46586.pdf>

d'une fabrication à partir de conifères.²⁰ Le tall oil est le troisième plus important coproduit chimique dans un procédé Kraft après la lignine et les hémicelluloses. Le rendement de tall oil brut est de l'ordre de 30-50 kg/tonne de pâte. Le tall oil a trois composants majeurs : des acides résiniques, des acides gras et des insaponifiables (aussi appelés éléments neutres).²¹ Le tall oil, comme les huiles pyrolytiques, peut être converti catalytiquement via un hydrotraitement en carburants de transport et en produits chimiques.²²

En 2012, la société papetière finlandaise UPM a annoncé qu'elle investirait dans une bioraffinerie produisant des biocarburants à partir du tall oil en Finlande.²³ L'investissement à l'échelle industrielle est le premier de ce genre au niveau mondial. La bioraffinerie produira annuellement environ 100.000 tonnes de biodiesel de seconde génération. La construction de la bioraffinerie devrait être achevée en 2014.

Le procédé d'UPM basé sur le bois comprend cinq étapes majeures (**Figure 2**) :

- Fabrication du tall oil brut.
- Prétraitement du tall oil brut.
- Hydrotraitement catalytique sous pression.
- Purification de gaz recyclé.
- Fractionnement : distillation et obtention de biodiesel.²⁴

2.3.4 Fermentation de la biohuile en éthanol

En absence de contaminants inorganiques, la dépolymérisation thermique de la cellulose et des hémicelluloses par pyrolyse rapide conduit à des sucres fermentescibles et des anhydrosucres, qui peuvent être hydrolysés en sucres fermentescibles (**Figure 3**).²⁵

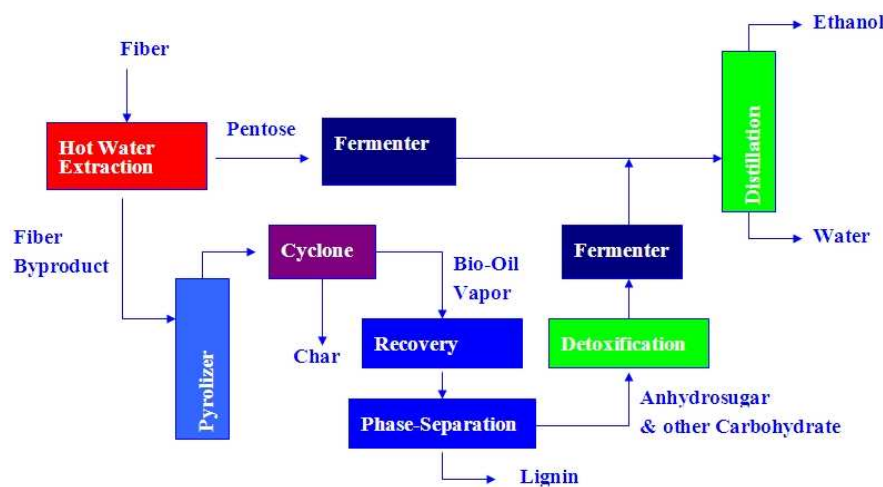


Figure 3 Procédé de fermentation de la biohuile²⁶

²⁰ http://en.wikipedia.org/wiki/Tall_oil

²¹ H. WANSBROUGH, *Tall Oil Production and Processing*, Grant and Hockh's Chemical Dictionary (5th ed.) McGraw-Hill Book Company, 1987 in <http://nzic.org.nz/ChemProcesses/forestry/4G.pdf>

²² R.K. SHARMA and N.N. BAKSHI, *Can. J. Chem. Eng.* 69, 1071, 1991 in <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/cjce.5450690505/abstract>

²³ UPM, 2012 in <http://www.upmpaper.com/en/Papers/paper-news/Pages/UPM-to-build-the-world's-first-biorefinery-producing-wood-based-biodiesel.aspx>

²⁴ UPM, 2012 in <http://www.upm.com/EN/ABOUT-UPM/Businesses/Biofuels/biorefinery-investment/process-and-raw-material/Pages/default.aspx>

²⁵ R.C. BROWN, *Thermochemical Processing of Biomass: Conversion into Fuels, Chemicals, and Power*, 2011 in <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/9781119990840.ch1/summary>

²⁶ R.C. BROWN and J. HOLMGREN, *Fast Pyrolysis and Bio-Oil Upgrading*, Iowa State University and UOP in <http://www.ascension-publishing.com/BIZ/HD50.pdf>

La fermentation de la biohuile est similaire sous de nombreux aspects à la production biochimique d'éthanol cellulosique, si ce n'est que l'hydrolyse acide ou enzymatique est remplacée par la pyrolyse. L'utilisation par fermentation de la biohuile est confrontée à deux grandes difficultés. La première réside dans le fait que la plupart des sucres associés à la biohuile sont présents sous une forme anhydre. La deuxième difficulté réside dans le fait que la biohuile est riche en inhibiteurs microbiens.

2.4 Traitements hydrothermiques

Dans la nature, des millions d'années sont nécessaires pour convertir des boues liquides de matériau organique en hydrocarbures, et cette conversion nécessite de la chaleur et de la pression.

La réplique de ce processus hydrothermique dans un procédé industriel signifie en particulier :²⁷

- L'évaporation de l'eau n'est pas nécessaire.
- La température est haute (p.ex. 250-400 °C) et la pression est haute pour maintenir l'eau dans un état liquide (p.ex. 30-300 bars) ou dans un état supercritique
- La durée du traitement peut être variable en fonction du type de carburant souhaité, tel que biohuile, gaz ou charbon (p.ex. 5 min à plusieurs heures).
- Des catalyseurs peuvent être éventuellement employés pour favoriser l'obtention d'un carburant spécifique.

Dans les conditions décrites ci-dessus, de nombreuses réactions chimiques différentes interviennent conduisant à des structures complexes. Globalement, la technologie par traitement hydrothermique présente de nombreux intérêts :

- Le traitement hydrothermique peut traiter de manière continue de grands volumes de déchets organiques.
- Le procédé évite l'étape de séchage/évaporation, conduisant à une plus grande efficacité énergétique.
- La liquéfaction hydrothermique produit des biohuiles qui ont une basse humidité résiduelle et une haute valeur calorifique.

2.4.1 Liquéfaction hydrothermique

Le procédé HTU (« hydrothermal upgrading ») est un procédé thermochimique qui convertit la biomasse en biocarburant.²⁸ Initialement étudié par Shell Recherche, il est maintenant développé par un consortium comprenant Shell, Stork, Biofuel, TNO-MEP et Biomass Technology Group.²⁹ Une usine de démonstration n'a jamais été construite. Un

²⁷ M. CROCKER, *Thermochemical Conversion of Biomass to Liquid Fuels and Chemicals*, (Royal Society of Chemistry) 532pp, 2010 in

<http://www.springer.com/energy/renewable+and+green+energy/book/978-1-84973-035-8>

²⁸ Joanneum Research, *HTU technology for the production of a transportation fuel from biomass*, 2007 in

[http://energy-in-industry.joanneum.at/energy-in-industry/index.php/HTU technology for the production of a transportation fuel from biomass](http://energy-in-industry.joanneum.at/energy-in-industry/index.php/HTU%20technology%20for%20the%20production%20of%20a%20transportation%20fuel%20from%20biomass)

²⁹ R. L. BAIN, *Thermochemical Technologies for Conversion of Biomass to Fuels and Chemicals*, NREL, 2006 in <http://www.nrel.gov/docs/gen/fy04/36831e.pdf>

procédé similaire appelé TCP (Thermal Conversion Process) a été développé par Changing World Technologies pour produire du diesel renouvelable à partir de déchets.^{30, 31}

Dans le procédé HTU, la biomasse est soumise à l'eau liquide à une température de 300-350 °C, une pression de 120-180 bars et en temps de séjour de 10-30 minutes.

Le procédé HTU est capable de convertir tous les types de biomasse et particulièrement les matières premières humides telles que les déchets organiques municipaux, la pulpe de betterave, l'herbe de bordure avec des contenus en humidité de typiquement 80%.

2.4.2 Gazéification hydrothermique

Du gaz peut être obtenu à partir de biomasse humide : principalement du méthane à basse température (300-500 °C) et de l'hydrogène à plus haute température (400-600 °C). Pour obtenir des rendements raisonnables, le développement de catalyseurs performants solides est nécessaire, et jusqu'à présent tous les essais demeurent au stade laboratoire.³²

2.4.3 Carbonisation hydrothermique

Dans des conditions de teneur en eau élevée, la dégradation hydrothermique de la biomasse est initiée par hydrolyse, qui montre une énergie d'activation plus basse que la plupart des réactions de décomposition pyrolytiques. Les hémicelluloses, la lignine et la cellulose se décomposent à des températures se situant entre 180 et 220 °C. Mais progressivement, les oligomères et monomères de polysaccharides, de même que les composés aromatiques de lignine tendent à se recombinaison/s'agréger/condenser pour former des structures carbonées, identifiées comme bio-charbon. Le procédé est mentionné dans la littérature comme HTC (hydrothermal carbonization).²⁷

3. Production de carburants et de produits chimiques : étude de cas

3.1 Gazéification

3.1.1 Range Fuels

La société américaine Range Fuels utilisait un procédé thermo-chimique à deux étapes pour convertir différents types de biomasse lignocellulosique en biocarburants et en électricité renouvelable. Les deux étapes consistaient en une gazéification (passage solide à gaz) et une synthèse catalytique (passage gaz à liquide).

La société se lança dans la construction d'une usine d'une capacité de 100 millions de gallons d'éthanol par an à partir de copeaux de bois après avoir réuni 100 millions de dollars de financement. Faisant face à des problèmes techniques et nécessitant plus d'argent, l'usine ferma début 2011 après avoir produit à peine un batch d'éthanol.³³ Range Fuels a fait faillite officiellement fin 2011.³⁴

3.1.2 Choren

³⁰ Changing World Technologies, 2011 in <http://www.changingworldtech.com>

³¹ Pure Energy Systems Wiki, *Directory: Waste to Energy, Waste to Energy Technologies and Resources*, 2011 in http://peswiki.com/index.php/Directory:Waste_to_Energy

³² D.KNEZEVIC Hydrothermal conversion of biomass., Thesis, 2009 in http://doc.utwente.nl/67359/1/thesis_D_Knezevic.pdf

³³ "Range Fuels hit financial technical roadblocks"

<http://coloradoenergynews.com/2011/01/range-fuels-hits-financial-technical-roadblocks/>

³⁴ http://en.wikipedia.org/wiki/Range_Fuels

Depuis 2003, la société allemande Choren a développé avec le groupe pétrolier Shell une technologie de gazéification étagée suivie d'une synthèse Fischer-Tropsch. En 2007, Choren était une des sociétés leaders au niveau mondial dans la technologie de gazéification de la biomasse. La société a inauguré en 2008 son premier pilote industriel. Cependant, en 2009 Shell a vendu sa participation dans Choren et en 2011 Choren a entamé une procédure de faillite.

3..1.3 Coskata

La société américaine Coskata est spécialisée dans les biocarburants et les produits biobasés.³⁵ Son procédé de conversion produit FlexEthanol™ ou éthanol à partir de matière première flexible. Il comprend trois étapes principales :

- Conversion en gaz de synthèse à partir de matières premières gazeuses (gaz naturel ou gaz d'aciérie) ou solides (biomasse, déchets ou charbon)
- Fermentation du gaz de synthèse en éthanol
- Séparation et récupération de l'éthanol.³⁶

Coskata a démontré l'efficacité de son usine pilote en convertissant avec succès de la biomasse de bois et des déchets solides municipaux en éthanol. L'objectif de Coskata était de produire un grade commercial d'éthanol pour moins de 1,00 dollar par gallon avec une capacité prévue de 55 millions de gallons par an.³⁷

En juin 2012, Coskata a annoncé un changement fondamental dans sa stratégie. Les plans immédiats de la société n'impliquent plus la conversion du bois en éthanol mais, à la place, celle du gaz naturel en éthanol.³⁸

3.1.4 INEOS

Le groupe suisse INEOS est un acteur majeur de la filière chimique mondiale.³⁹ Son réseau de production comprend 60 unités de production dans 13 pays.

INEOS Bio est un des secteurs globaux chez INEOS. INEOS Bio a développé une technologie thermochimique et biochimique pour la production de biocarburant avancé et d'énergie renouvelable à partir de nombreuses matières carbonées à bas coût.⁴⁰

Le procédé inclut comme étapes : la gazéification, la fermentation et la purification. Au cœur du procédé se trouvent les bactéries brevetées d'INEOS Bio.

En octobre 2012, INEOS Bio a annoncé que son projet d'entreprise conjointe, INEOS New Planet Energy, produisait de l'électricité renouvelable en utilisant la technologie d'INEOS Bio. L'usine située en Floride devrait produire 8 millions de gallons d'éthanol cellulosique et 6 mégawatts d'électricité renouvelable en employant de la biomasse telle que déchets ménagers, forestiers et agricoles.

3.1.5 Fulcrum Bioenergy

La société américaine Fulcrum Bioenergy convertit les déchets solides municipaux en éthanol. Elle transforme des déchets municipaux triés après recyclage en éthanol en utilisant un procédé en deux étapes qui consiste en un système de gazéification suivi d'un procédé catalytique de synthèse d'alcool.

³⁵ Coskata Company website in <http://www.coskata.com/>

³⁶ Costaka Flexthanol Process in <http://www.coskata.com/process/index.asp?source=7E352957-657F-44D4-8CEC-3FCA8BBB2D7C>

³⁷ X-economy, 2011, in <http://www.xconomy.com/detroit/2011/08/22/coskata-lands-series-d-funding>

³⁸ R. RAPIER, Consumer Energy Report, *Analyzing Kostaka's Major Strategy Shift*, 2012 in <http://www.consumerenergyreport.com/2012/07/30/analyzing-coskatas-major-strategy-shift>

³⁹ INEOS in http://www.ineos.com/abo_pro.html

⁴⁰ INEOS Bio in <http://www.ineosbio.com/57-Welcome to INEOS Bio.htm>

Fulcrum prévoit de construire sa première unité à l'échelle commerciale au Nevada. Dans cette unité, la société devrait produire environ 10 millions de gallons d'éthanol par an.

3.1.6 InEnTec

La société InEnTec est un leader mondial dans les systèmes avancés pour la gazéification des déchets.⁴¹ Sa technologie brevetée Plasma Enhanced Melter (PEM, fondeur activé par plasma) peut transformer virtuellement tout déchet en produits énergétiques propres et en produits industriels. Le procédé PEM trouve son origine dans deux technologies : la technologie du plasma et celle de la fusion du verre.⁴²

En 2010, InEnTec forma une société commune avec Waste Management Inc. pour construire et opérer des unités de gazéification au plasma employant la technologie d'InEnTec.⁴³ Une unité dans l'Oregon convertit maintenant les déchets solides municipaux en syngas.

3.1.7 Enerkem

La société canadienne produit des carburants et des produits chimiques à partir de déchets. Basé sur la production du syngas, le procédé d'Enerkem utilise des réacteurs catalytiques pour convertir le syngas en alcool. Le procédé d'Enerkem nécessite d'abord la production de méthanol pour l'obtention de l'éthanol cellulosique final. Par conséquent, Enerkem peut soit vendre son méthanol comme produit final, soit l'utiliser comme intermédiaire pour fabriquer d'autres produits.

Enerkem mène trois projets de construction d'usine à l'échelle commerciale sur la base de sa technologie de transformation de déchets : une usine à Edmonton (Canada), une autre au Mississippi (Etats-Unis), et une troisième à Varennes (Canada).⁴⁴

3.2 Pyrolyse

3.2.1 Changing World Technologies

La société américaine Changing World technologies (CWT) a développé un procédé de pyrolyse hydraté, appelé « *Thermal Conversion Process* » (TCP) pour produire du diesel à partir de déchets.⁴⁵ Le procédé TCP imite le procédé géothermique naturel de la terre, en employant de l'eau, la chaleur et la pression pour transformer des déchets organiques et inorganiques en huile, gaz, carbones, métaux et cendres. Même les métaux lourds sont transformés en oxydes inoffensifs.⁴⁶ CWT emploie un procédé à deux stades : d'abord une pyrolyse hydratée à 200-300 °C sous pression suivie d'un craquage de l'huile pyrolytique en hydrocarbures légers à 500 °C.^{47, 48}

La première usine avec le procédé TCP, sise au Missouri, est depuis 2004 une unité opérationnelle produisant du diesel renouvelable à partir de déchets agricoles et

⁴¹ InEnTec, 2011 in <http://www.inentec.com>

⁴² InEnTec, *About InEnTec, History of the PEM®*, 2011 in <http://www.inentec.com/about-inentec/history-of-inentec-and-the-pemtm.html>

⁴³ Waste Business Journal, 2010 in <http://www.wastebusinessjournal.com/news/wbj20100928C.htm>

⁴⁴ <http://www.newswire.ca/fr/story/916875/enerkem-and-greenfield-ethanol-announce-quebec-s-first-waste-to-biofuels-production-facility>

⁴⁵ Changing World Technologies, 2011 in <http://www.changingworldtech.com>

⁴⁶ CalRecycle, Emerging Technologies, 2012 in <http://www.calrecycle.ca.gov/SWFacilities/TechServices/EmergingTech/>

⁴⁷ http://en.wikipedia.org/wiki/Hydrous_pyrolysis

⁴⁸ Patent publication number: US 2004/0192980 A1 in <http://www.google.com/patents?id=VrGfAAAAEBAJ>

animaux.^{49, 50} L'usine peut maintenant traiter 300 tonnes de déchets par jour pour produire 15 millions de gallons par an d'huile diesel renouvelable (RDO).^{51, 52}

En 2011, l'Agence de Protection de l'Environnement américaine (EPA) a désigné le diesel renouvelable de CWT comme un diesel issu de la biomasse et biocarburant avancé sous le Programme des Standards des Carburants Renouvelables (RPS).

3.2.2 Ensyn

La société américaine Ensyn est un producteur de carburants liquides renouvelables et de produits chimiques renouvelables.⁵³ La technologie RTP (*Rapid Thermal Processing*) d'Ensyn est un procédé qui utilise la chaleur pour craquer thermiquement les matières premières basées sur du carbone, telles que le bois, en un produit liquide à haute valeur. Avec le procédé RTP, la conversion prend place généralement en moins de deux secondes.

Les liquides RTP d'Ensyn peuvent être convertis en carburants pour le transport (tels que essence, diesel et kérosène) qui ne peuvent être distingués de leurs équivalents issus du pétrole.⁵⁴ Ensyn réalise son programme consacré aux carburants avec deux relations stratégiques, UOP LLC, une société d'Honeywell, USA et Chevron Technologies Ventures, une division de Chevron, USA. L'approche d'Ensyn et de ses partenaires stratégiques est un procédé à deux étapes :

1. D'abord, la biomasse non-alimentaire est convertie en liquide via le procédé non-catalytique d'Ensyn ;
2. Ensuite, les liquides RTP sont convertis en carburants de substitution pour le transport via des technologies conventionnelles utilisées dans le raffinage du pétrole.

La conversion en carburants des liquides RTP d'Ensyn a été démontrée dans des unités pilotes. L'installation RTP de Renfrew est maintenant l'usine commerciale d'Ensyn pour la production de carburants.⁵⁵ L'installation est située à Ontario au Canada. Ensyn y produit des quantités commerciales de carburants RTP. La principale unité RTP à Renfrew a une capacité démontrée de 100 tonnes sèches par jour.

3.2.3 Avello Bioenergy

La société américaine Avello Bioenergy commercialise une technologie exclusive dans le domaine de la pyrolyse rapide de la biomasse.⁵⁶ La société a transformé la pyrolyse rapide en une plateforme technologique polyvalente produisant une gamme de produits à partir de la biomasse. La plateforme fournit de multiples produits de substitution au pétrole pour usage dans des marchés existants ou émergents.

Avello™FRAC est le procédé d'Avello qui convertit la biomasse en plusieurs fractions d'huile de pyrolyse et en biocharbon. Le procédé inclut une technologie exclusive licenciée de l'Université d'Etat de l'Iowa.⁵⁷

En 2012, Avello bioenergy opérait une unité pilote à l'Université d'Etat de l'Iowa. Cette unité peut convertir un quart de tonne de biomasse par jour.⁵⁸

⁴⁹ <http://www.changingworldtech.com/who/index.asp>

⁵⁰ <http://www.changingworldtech.com/when/index.asp>

⁵¹ http://en.wikipedia.org/wiki/Changing_World_Technologies

⁵² Global Emerging Markets, 2012 in <http://www.gemny.com/investments/ri.shtml>

⁵³ Ensyn in <http://www.ensyn.com/about-ensyn/overview>

⁵⁴ Ensyn, Renewable Transport Fuels in <http://www.ensyn.com/products/fuel-products/transport-fuel>

⁵⁵ Ensyn, *Key RTP Facilities* in <http://www.ensyn.com/technology/key-rtp-facilities/>

⁵⁶ <http://www.avellobioenergy.com/>

⁵⁷ Avello Bioenergy, Technology, *Avello™FRAC*, 2012 in <http://www.avellobioenergy.com/en/technology/avellofrac>

3.2.4 Anellotech

La société américaine Anellotech a développé une plateforme technologique appelée *pyrolyse catalytique* pour produire des produits chimiques et des carburants à partir de biomasse non-alimentaire.⁵⁹ La production à bas coût est réalisée en opérant toutes les conversions chimiques en un seul réacteur avec un catalyseur bon marché. La première application de la technologie, *Biomass to Aromatics™* produira du benzène, toluène et xylènes (BTX) verts.

Biomass to Aromatics est basé sur la recherche en science fondamentale menée par le laboratoire du Prof. George Huber de l'Université du Massachusetts Amherst.

Le procédé breveté peut actuellement générer 50 gallons de BTX par tonne de biomasse.⁶⁰ En 2010, une unité pilote sur le campus de l'Université du Massachusetts Amherst était opérationnelle. Le BTX est un marché global de 100 milliards de dollars qui croît historiquement à des taux supérieurs au PNB global.

3.2.5 Dynamotive

La société canadienne Dynamotive est un fournisseur de solutions énergétiques.⁶¹ Sa technologie de pyrolyse rapide utilise des températures moyennes et des conditions exemptes d'oxygène pour transformer des déchets de biomasse et des cultures énergétiques en BioOil® pour la génération d'électricité et de chaleur. Le BioOil® peut être converti à son tour en carburant pour véhicule et en produits chimiques.

Dynamotive a développé deux technologies innovantes dans les domaines de la pyrolyse rapide et de la conversion de l'huile de pyrolyse.⁶²

Dynamotive a commercialisé son procédé breveté de pyrolyse rapide, et a construit et fait fonctionner deux usines commerciales.⁶³ Ces deux usines, qui sont situées dans l'Ontario (Canada), ont des capacités de 130 et de 200 tonnes de biomasse par jour.

1.1 Technologies apparentées

3.3.1 Green Power

La technologie de la société américaine Green Power est basée sur un procédé à une seule étape connu sous le nom de *dépolymérisation catalytique* (CDP).⁶⁴ Les déchets déchetés et secs sont introduits dans un réacteur avec un catalyseur et un agent de neutralisation. Le procédé de craquage démarre en chauffant à environ 350 °C sous forte agitation et conduit à un mélange d'hydrocarbures huileux qui sont envoyés vers une colonne de distillation. Par distillation fractionnée, les différentes fractions d'hydrocarbures sont séparées en naphta, kérosène, diesel et huiles lourdes.

En 2008, Green Power terminait sa première usine prototype qui est capable de convertir 100 tonnes de déchets par jour.⁶⁵

58

http://www.canadianbiomassmagazine.ca/index.php?option=com_content&task=view&id=2553&Itemid=132

⁵⁹ Anellotech in <http://www.anellotech.com>

⁶⁰ <http://www.icis.com/cgi-bin/mt/mt-search.cgi?IncludeBlogs=148&search=anellotech>

⁶¹ Dynamotive in <http://www.dynamotive.com/about>

⁶² <http://www.cleantechdatabase.org/networks/250/index.html>

⁶³ http://www.dynamotive.com/assets/resources/2012/08/Dynamotive_Commercial_Case.pdf

⁶⁴ Green Power Inc. *About us*, 2012 in <http://www.cleanenergyprojects.com/About-Us.html>

⁶⁵ Pure Energy Systems Wiki, 2011 in

[http://peswiki.com/index.php/Directory:Green_Power_Inc's_NanoDiesel:Catalytic_Pressureless_De_polymerization_\(Oiling\)](http://peswiki.com/index.php/Directory:Green_Power_Inc's_NanoDiesel:Catalytic_Pressureless_De_polymerization_(Oiling))

3.3.2 AVA-CO2

La société suisse AVA-CO2 a lancé en 2010 la première usine au monde de carbonisation hydrothermique à l'échelle industrielle avec une capacité annuelle de 8.400 tonnes de biomasse. La matière organique en suspension aqueuse est transformée en un produit ressemblant au lignite à des températures de 180-220 °C et sous pression. Ce produit (le biocharbon) neutre par rapport au CO₂ peut être brûlé ou être employé dans les applications industrielles standards du lignite.

3.3.3 EnerTech

EnerTech est une société américaine dédiée à la protection de la santé publique et à l'environnement à travers le développement et la commercialisation de technologies énergétiques propres s'appliquant aux biosolides (boues d'épuration) et autres déchets organiques.⁶⁶

Le procédé breveté SlurryCarb™ d'Enertech convertit des déchets à humidité élevée en un carburant solide renouvelable.⁶⁷ Il comprend les caractéristiques suivantes :

1. Les biosolides sont soumis à de la pression et de la chaleur.
2. Une fois la température de réaction désirée atteinte, les biosolides se cassent en carbone (produit carboné) et en gaz légers.
3. Le résultat est une pâte avec des molécules beaucoup plus petites que les biosolides de départ et d'énergie très élevée.
4. L'humidité excédentaire est extraite de la pâte
5. Le produit final, un carburant renouvelable appelé E-fuel, est une alternative aux carburants fossiles.⁶⁸

Située en Californie, l'usine SlurryCarb™ Rialto est la première usine SlurryCarb™ commerciale au monde. Elle a une capacité de 270.000 tonnes humides de biosolides par an.⁶⁹

4. Conclusions et tendances

4.1 Gazéification

Les observations suivantes peuvent être tirées de la section sur la gazéification de la biomasse :

- Des sociétés telles INEOS et InEnTec opèrent déjà à l'échelle commerciale tandis que d'autres telles Fulcrum Bioenergy et Enerkem ont des projets commerciaux.
- Des fermetures d'usines de gazéification se sont produites en Europe et aux Etats-Unis.
- Plusieurs unités de démonstration ont été construites, particulièrement aux Etats-Unis.
- De nombreuses technologies de gazéification sont maintenant disponibles et font l'objet d'une augmentation d'échelle.
- La plupart des sociétés engagées dans la gazéification de la biomasse développent des carburants comme principaux produits.

4.2 Pyrolyse

Les observations suivantes peuvent être tirées de la section sur la pyrolyse de la biomasse :

⁶⁶ <http://enertech.com/about/index.html>

⁶⁷ EnerTech; 2010 in <http://enertech.com/technology/slurrycarb.html>

⁶⁸ <http://enertech.com/downloads/SlurryCarbOverview.pdf>

⁶⁹ <http://enertech.com/facilities/sitedevelopments/rcrf.html>

- La pyrolyse rapide a atteint l'échelle commerciale en plusieurs endroits d'Amérique du Nord.
- Des déchets organiques et de la biomasse de bois sont des matières premières favorites.
- La plupart des sociétés engagées dans la pyrolyse de la biomasse tentent de développer aussi bien des carburants que des produits chimiques.
- De nombreuses technologies de pyrolyse sont maintenant disponibles.

4.3 Technologies apparentées

Les observations suivantes peuvent être tirées de la section sur les technologies apparentées à la pyrolyse et à la gazéification :

- Le papetier finlandais UPM a décidé d'investir dans une bioraffinerie industrielle produisant des biocarburants à partir de tall oil via un procédé d'hydrotraitement. L'investissement est le premier de son espèce au monde.
- La carbonisation hydrothermique (HTC) est maintenant devenue une réalité commerciale.
- Les sociétés utilisant la dépolymérisation catalytique, la carbonisation hydrothermique et l'hydrotraitement du tall oil produisent des carburants comme principaux produits.