

## La pyrolyse rapide du bois et la conversion catalytique de ses vapeurs

**Résumé** Cet article résume les grandes lignes de la conversion rapide du bois par la pyrolyse et l'apport de la catalyse hétérogène dans ce domaine. En effet, ce procédé ancestral qui peut être appliqué à de multiples charges, y compris les déchets, nécessite d'être repensé afin de trouver de nouvelles applications durables pour la valorisation de la biomasse lignocellulosique. Du fait de la complexité des charges obtenues après pyrolyse, la mise en œuvre de techniques analytiques diverses et complémentaires est indispensable pour parvenir à les caractériser. La stabilisation de ces huiles peut être réalisée grâce à l'implémentation d'une étape catalytique *ex situ*. Selon le catalyseur utilisé, la conversion catalytique des vapeurs de pyrolyse peut conduire à des produits aromatiques désoxygénés en une étape.

**Mots-clés** Bois, lignocellulose, pyrolyse rapide, caractérisation de mélanges complexes, catalyse hétérogène.

**Abstract** Fast pyrolysis of wood and catalytic conversion of its vapors

This article summarizes the main features of wood conversion by fast pyrolysis and the contribution of heterogeneous catalysis in this field. Indeed, this ancestral process which can be applied to multiple feedstocks, including wastes, needs to be rethought in order to find new sustainable applications for the valorization of lignocellulosic biomass. Due to the complexity of the liquids obtained after pyrolysis, the implementation of various and complementary analytical techniques is essential to achieve their characterization. The bio-oils contain hundreds of oxygenated compounds which give them acidic and corrosive properties. The stabilization of these oils can be achieved through the implementation of an *ex-situ* catalytic step. By selecting the appropriate catalyst, the catalytic conversion of pyrolysis vapors can lead to deoxygenated aromatic products in one step.

**Keywords** Wood, lignocellulose, fast pyrolysis, characterization of complex mixtures, heterogeneous catalysis.

### La pyrolyse du bois

La pyrolyse du bois est un procédé mature qui consiste à chauffer le bois sous une atmosphère inerte de façon à le décomposer thermiquement en gaz, liquide et solide (biochar). La composition des différentes fractions varie bien entendu selon le type de bois, mais aussi selon la température et la durée de chauffe appliquées. Il faut notamment distinguer la pyrolyse lente, flash ou rapide, et la pyrogazéification qui favorisent respectivement la formation de solide (biochar), de liquide (bio-huile) ou de biogaz [1]. La pyrolyse lente, ou carbonisation, était autrefois utilisée pour faire le charbon et conduit à de fortes quantités de biochar. Elle se déroule à une température assez modérée d'environ 300-400 °C et sur plusieurs heures ou jours. La pyrogazéification est un procédé qui permet d'optimiser la production de gaz à haute température (750-950 °C). La pyrolyse rapide ou flash permet d'accéder à une plus grande quantité de liquide avec un temps de résidence de 1 s et des températures autour de 500-550 °C. La pyrolyse flash est optimale pour obtenir un bon rendement en liquide, qui peut atteindre 75 % en poids selon la biomasse utilisée. Cette huile est composée de multiples produits chimiques tels que des acides carboxyliques, hydroxycétones, hydroxyaldéhydes, dérivés de sucres et phénoliques et de l'eau, issus de la décomposition thermique des trois composantes principales du bois : la cellulose, l'hémicellulose et la lignine [2].

### Les mécanismes de décomposition lors de la pyrolyse du bois

#### Mécanismes primaires et secondaires

La décomposition de ces polymères peut se réaliser via deux types de mécanismes : primaires et secondaires. Dans le

premier cas, il y a trois voies principales : la dépolymérisation, la fragmentation et la formation de charbon, dont les proportions dépendent du type de liaisons chimiques présentes. La dépolymérisation consiste à briser les liaisons entre les monomères dans les biopolymères, conduisant à la formation de molécules volatiles, dont la plupart sont condensables à température ambiante et présentes dans la fraction liquide. La fragmentation, d'autre part, implique la rupture des liaisons au sein des unités monomères elles-mêmes, formant de petits hydrocarbures condensables et des gaz non condensables. La formation de charbon se produit en raison de réactions intra- et intermoléculaires qui augmentent la réticulation, formant un résidu thermiquement stable (char). Les mécanismes secondaires impliquent les substances produites au cours du mécanisme primaire qui peuvent subir des réactions telles que le craquage et la recombinaison, conduisant à la formation de composés de poids moléculaire inférieur et supérieur, respectivement [3].

#### Mécanismes de décomposition des composantes du bois

Chaque biopolymère réagira différemment, conduisant à des produits différents. Dans le but d'identifier le comportement de chaque composant de la biomasse, certains auteurs ont évalué la dégradation thermique d'échantillons individuels de cellulose, d'hémicellulose et de lignine. Ils rapportent que l'hémicellulose est le composant le moins stable thermiquement, commençant à se dégrader à 220 °C en atteignant une activité maximale à 260 °C. La dégradation de la cellulose commence à 315 °C avec une intensité plus élevée à 355 °C. Contrairement à la cellulose et à l'hémicellulose qui sont des polysaccharides (sucres), la structure de la lignine est basée sur des monomères aromatiques et de ce fait, sa dégradation thermique est différente de celle des deux premiers biopolymères. La lignine commence à se décomposer à basse

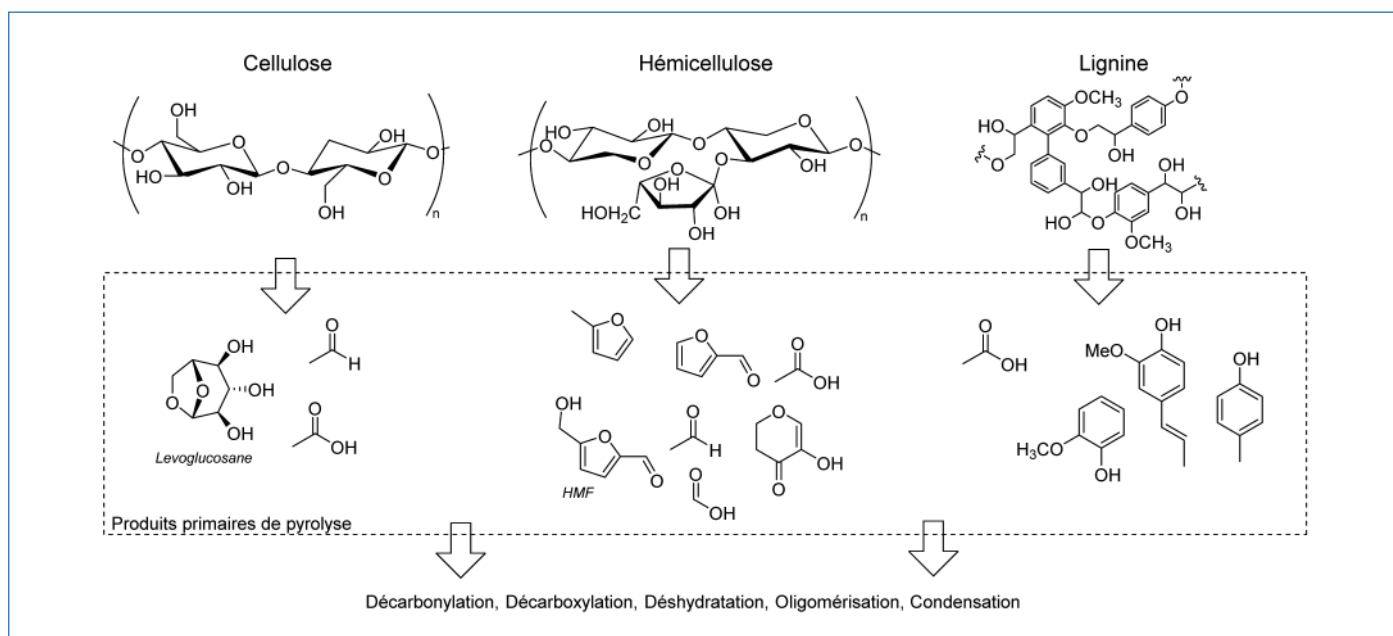


Figure 1 - Principaux produits primaires de la dégradation des trois composantes de la biomasse lignocellulosique lors de la pyrolyse (d'après [7]).

température à un rythme lent et présente une perte de masse progressive jusqu'à 900 °C. La lignine est donc plus stable thermiquement et contribue principalement à la formation de charbon en raison de sa structure aromatique complexe et des liaisons transversales entre les unités. La présence de métaux ou autres contaminants dans la biomasse initiale peut être source d'empoisonnement et d'effet catalytique, et peut largement influencer sur la dégradation de chaque composante et varier les compositions [4].

### Les produits de la pyrolyse de chaque composante

En ce qui concerne la distribution des produits, le levoglucosan (1,6-anhydro-β-D-glucopyranose) est le principal produit de la pyrolyse de la cellulose [5] (figure 1). D'autres réactions secondaires telles que la déshydratation, l'isomérisation, la fragmentation, la décarbonylation et la décarboxylation sont responsables de la conversion du levoglucosane en composés oxygénés plus petits, par exemple l'hydroxyméthylfurfural (HMF), le furfural, le méthylglyoxal, l'hydroxyacétaldéhyde et l'acide acétique. Enfin, le levoglucosane peut également contribuer à la formation de charbon et de coke par des réactions de repolymérisation [6].

L'hémicellulose a une structure plus complexe ; ainsi, trois groupes de produits peuvent être obtenus à partir de sa décomposition [8]. Le premier groupe rassemble des composés de faible masse moléculaire, contenant principalement jusqu'à trois carbones, comme le CO, le CO<sub>2</sub>, l'acide formique, l'acétaldéhyde et l'acide acétique. Le deuxième groupe rassemble les dérivés du cycle furane/pyrane tels que le 2-méthyl furane, le 2-furaldéhyde, et les composés dérivés du xylose. Le dernier groupe est constitué d'anhydrosucres. Enfin, la dégradation de la structure de l'hémicellulose génère des produits qui subissent éventuellement des réactions de déshydratation/repolymérisation, contribuant également à la formation de coke, de la même manière que les produits dérivés de la cellulose.

La dégradation de la lignine pourrait se produire par deux voies compétitives [9]. La première est le clivage thermique des liaisons inter-unités et alkyles, formant principalement des composés phénoliques monomères, y compris des phénols,

des alkylphénols et des méthoxyphénols tels que le guaiacol. La seconde voie est la formation de charbon. Au début de la dégradation de la lignine (environ 200 °C), on observe la déshydratation suivie de la rupture de la liaison β-O-4, conduisant à la formation de guaiacol, diméthoxyphénol, diméthoxyacétophénone (DMAP) et triméthoxyacétophénone (TMAP) [10]. Lorsque la température atteint 300 °C, les chaînes latérales aliphatiques commencent également à se détacher du cycle aromatique. En général, il y a trois types de clivage de liaison, deux ruptures de liaisons C-O et une rupture C-C. Le clivage des liaisons impliquant l'oxygène et le carbone commence à des températures comprises entre 320 et 370 °C. Grâce à leur plus grande stabilité, les liaisons C-C présentes dans la lignine ne commencent à se rompre qu'à des températures comprises entre 370 et 400 °C. La rupture de la chaîne latérale C-C se produit principalement entre le cycle aromatique et un atome de carbone α. Enfin, la lignine est connue pour produire des résidus solides dans une proportion plus élevée que la cellulose et l'hémicellulose [11].

La réactivité de la lignine dépend de sa composition en termes d'unités p-hydroxyphényle (H), guaiacyle (G) et syringyle (S) (figure 2). La présence de groupes méthoxyles (guaiacyle et syringyle) défavorise les réactions de condensation. Ainsi, la biomasse contenant des concentrations plus élevées d'unités S est moins susceptible de former du charbon. De plus, de petits radicaux moléculaires peuvent être formés à partir des groupes méthoxyles, ces espèces radicalaires interagissent avec des fragments oligomériques issus de la dégradation de la lignine, les stabilisant et empêchant leur polymérisation pour former du charbon [12]. De plus, des composés légers (par exemple, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> et CO) sont formés par la décomposition de ces groupes méthoxyles, ainsi que d'autres groupes fonctionnels contenant de l'oxygène, tels que les groupes éthers et carbonyles [13]. Un autre paramètre important lié à la réactivité de la lignine est la présence de groupes hydroxyles. Tout d'abord, à basse température, ils sont responsables de la formation d'eau par des réactions de déshydratation. Ensuite, ces groupes hydroxyles lorsqu'ils sont présents au niveau des Cα ou Cγ peuvent agir comme donneur d'hydrogène lors de la pyrolyse [14].

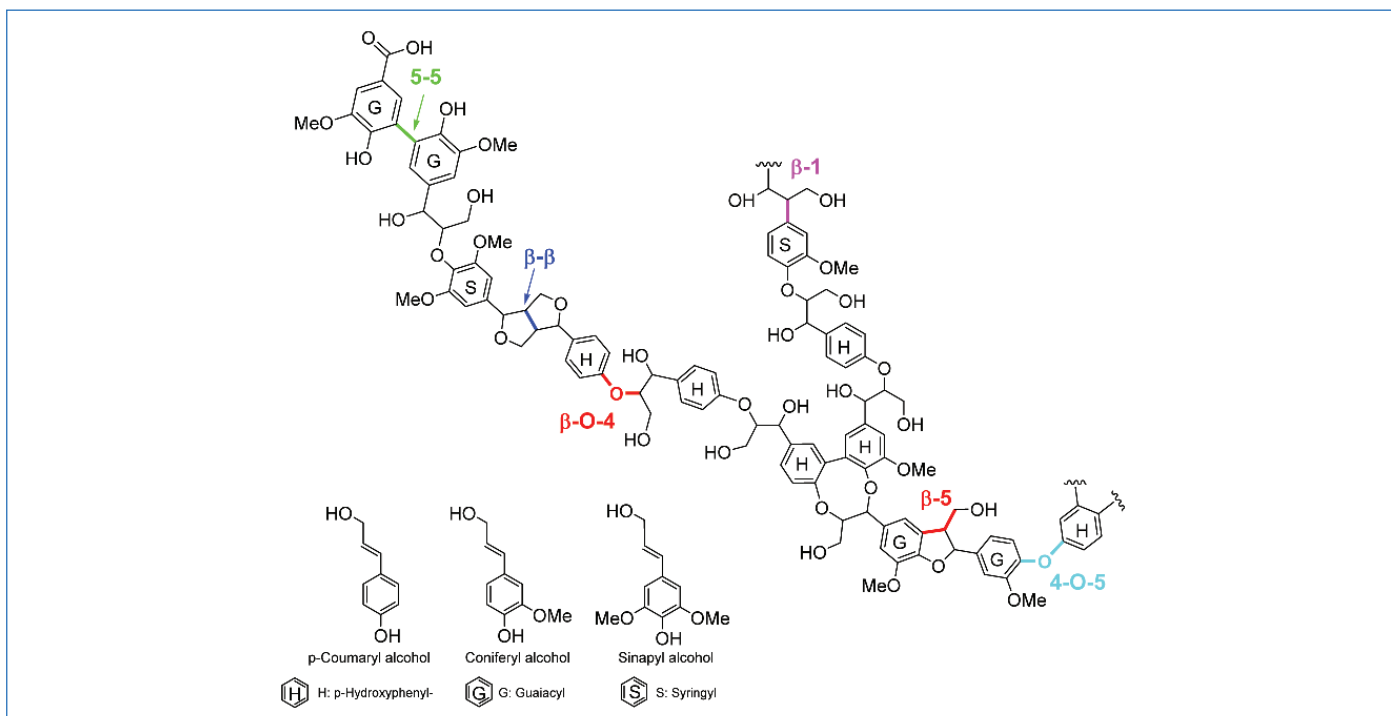


Figure 2 - Représentation d'une lignine avec les liaisons inter-unités  $\beta$ -O-4,  $\beta$ - $\beta$ , 5-5, 4-O-5,  $\beta$ -1,  $\beta$ -5.

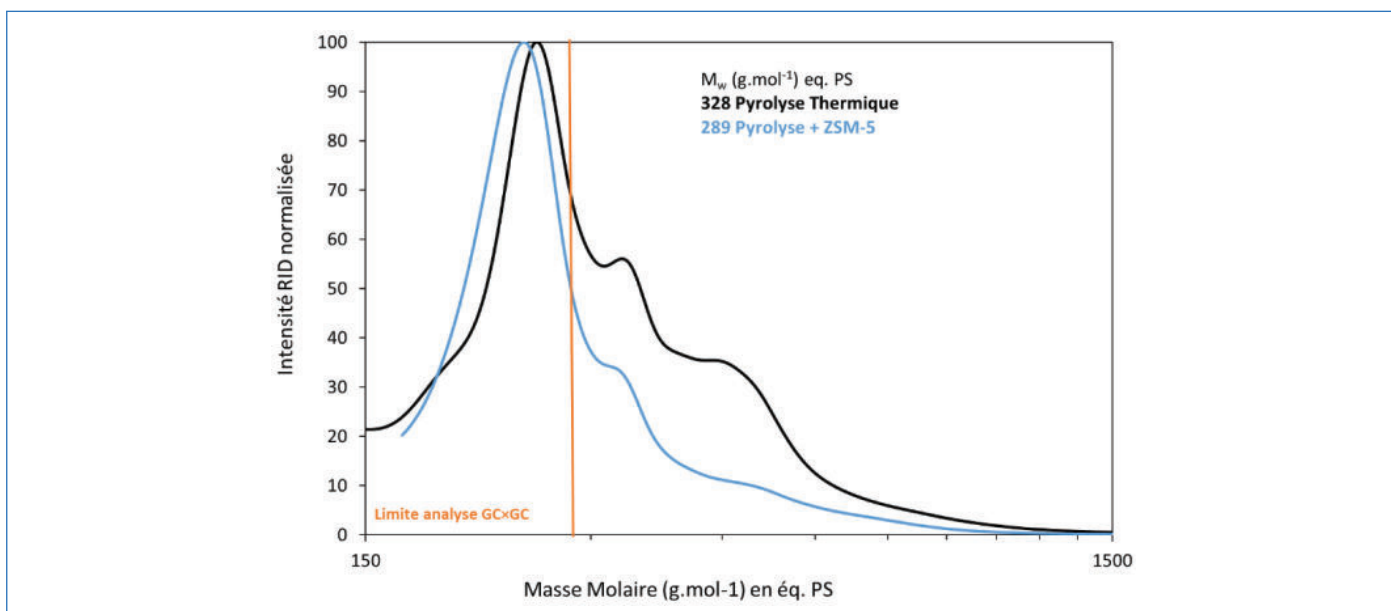


Figure 3 - Chromatographie à perméation de gel (CPG) donnant la distribution des masses molaires dans les huiles de pyrolyse obtenues thermiquement et avec un catalyseur zéolithe HZMS-5 *ex situ*. L'analyse GCxGC ne permet d'analyser que les masses les plus faibles (limite approximative indiquée sur la figure).

### Caractérisation des huiles de pyrolyse du bois

La caractérisation des mélanges complexes que sont les huiles de pyrolyse est une tâche périlleuse. En effet, ces huiles contiennent des molécules polaires extrêmement variées, de l'eau, ainsi que des macromolécules issues des biopolymères comme la lignine ou la cellulose. Il n'existe pas de technique analytique simple et unique permettant de suivre l'évolution de ces huiles. Il est donc indispensable de mettre en œuvre, en parallèle, un ensemble de techniques analytiques complémentaires, pour avoir une idée assez précise de sa composition à l'échelle macroscopique et moléculaire [15].

### Techniques d'analyse globales (macroscopiques)

Technique de choix pour la caractérisation des polymères, la chromatographie d'exclusion stérique (CES) ou à perméation

de gel (CPG) permet d'évaluer la distribution des tailles des macromolécules présentes dans la bio-huile. Cette technique requiert la solubilité de l'huile dans le solvant vecteur utilisé. Pour les bio-huiles de pyrolyse, le tétrahydrofurane (THF) est souvent utilisé et permet en général une bonne solubilisation de l'ensemble des monomères et oligomères. La distribution des masses est donnée en équivalent par rapport à des standards, en général polystyrène (PS) ou polyéthylène (PE), utilisés comme références. On peut observer la diminution de masse se produisant par exemple lors de l'emploi d'un catalyseur HZSM-5 (figure 3).

Le détecteur à indice de réfraction (RI) habituellement utilisé en GPC peut être secondé par des détecteurs de type UV, par exemple à barrette de diode (DAD) pour avoir des informations spectroscopiques des fragments analysés, ou encore un

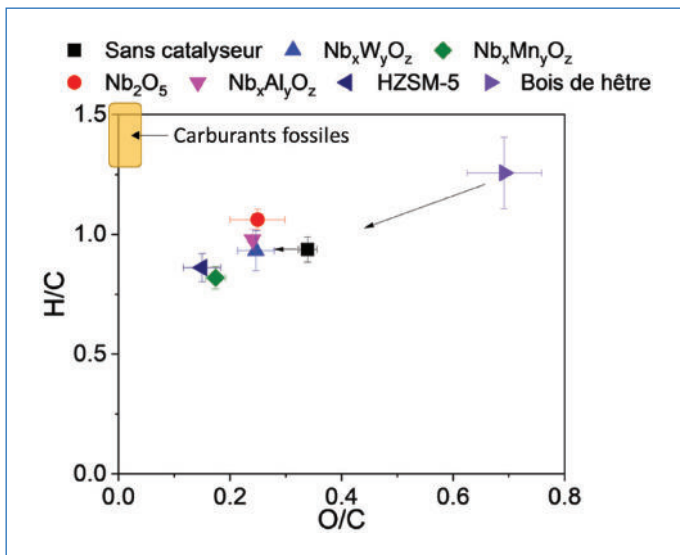


Figure 4 - Représentation de Van Krevelen (O/C versus H/C) pour le bois de hêtre et les huiles de pyrolyse obtenues avec et sans catalyseurs oxyde et zéolithes *ex situ* [17].

détecteur à diffusion de lumière multi-angle (MALS) [16] pour obtenir la masse absolue des huiles.

Les analyses élémentaires C, H, O, N et S peuvent être également réalisées sur la totalité des huiles pour identifier et suivre l'évolution de la teneur de ces éléments. C'est l'une des rares techniques qui puisse également être réalisée sur la biomasse de départ, permettant ainsi une comparaison avant et après pyrolyse. Il est d'usage de tracer les diagrammes de Van Krevelen qui représentent les rapports O/C (ou N/C) en fonction de H/C pour vérifier le positionnement des biomasses et produits issus de leur transformation, car historiquement cela permettait de voir où étaient positionnées ces charges, par rapport aux carburants traditionnels (figure 4).

La RMN du carbone  $^{13}\text{C}$ , réalisée de façon quantitative, est également une technique globale, qui peut être utile pour identifier les différentes fonctions chimiques présentes dans l'ensemble des molécules composant les bio-huiles. Les spectres sont complexes mais permettent de donner une excellente distribution des fonctions telles que les carbonyles,

cycles aromatiques, les sucres, alcools et éthers, les méthoxyles aromatiques et les chaînes aliphatiques (figure 5). On peut également utiliser la RMN du phosphore ( $^{31}\text{P}$ ) après phosphorylation des groupes OH qui permet de qualifier et quantifier les fonctions OH présentes dans les bio-huiles, notamment de différencier les OH aliphatiques ou aromatiques et les guaiacyles des phénoliques et syringyles. Cela requiert toutefois de sécher les fractions car l'agent phosphorylant, en général le 2-chloro-4,4,5,5-tétraméthyl-1,3,2-dioxaphospholane (CTMDP) réagit avec l'eau.

### Techniques de caractérisation à l'échelle moléculaire

Certaines techniques sont plus ciblées pour caractériser directement les molécules qui composent les huiles de pyrolyse. La chromatographie en phase gazeuse (CPG) couplée avec un détecteur de masse est la technique classique présente dans de nombreux laboratoires pour identifier les composés des bio-huiles. C'est toutefois une technique qui a des limites évidentes ; en effet, seuls les composés vaporisables peuvent être élués et identifiés et les colonnes et détecteurs doivent être adaptés. En général, on identifie seulement les dimères, monomères et petites molécules. Les oligomères ayant une masse molaire supérieure à 350 g/mol environ ne sont pas vaporisés et restent dans l'injecteur. On observe des chromatogrammes très denses, comportant des centaines de pics dont beaucoup se superposent, ce qui empêche, dans la plupart des cas, une identification efficace. On peut toutefois avoir une bonne idée de la composition sur la plupart des composés avec un détecteur de masse (MS).

Avec les mêmes limitations, la chromatographie gazeuse bidimensionnelle (GCxGC) est une technique beaucoup plus puissante pour séparer les composantes de mélanges complexes que sont les bio-huiles. En effet, la GCxGC comporte deux colonnes ; les composés sont élués dans la première colonne puis réinjectés dans la deuxième pour une deuxième séparation. À l'issue, des chromatogrammes 2D et 3D sont obtenus et présentent des pics mieux isolés (figure 6). On peut alors identifier les pics grâce à un détecteur MS et les quantifier grâce à un détecteur FID. Il est possible de jouer sur la nature des colonnes (polaire/apolaire, longueur) afin de

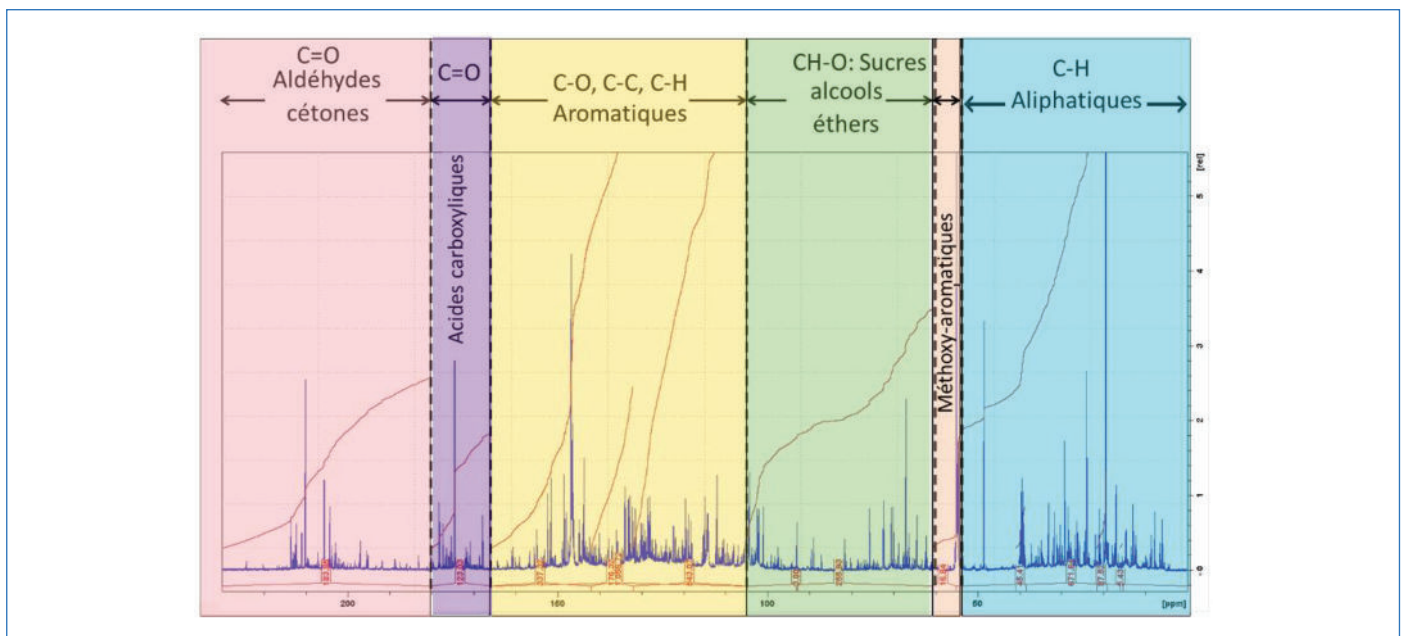


Figure 5 - Spectres de RMN  $^{13}\text{C}$  montrant les différentes fonctions chimiques carbonées observables dans une bio-huile de pyrolyse [18].

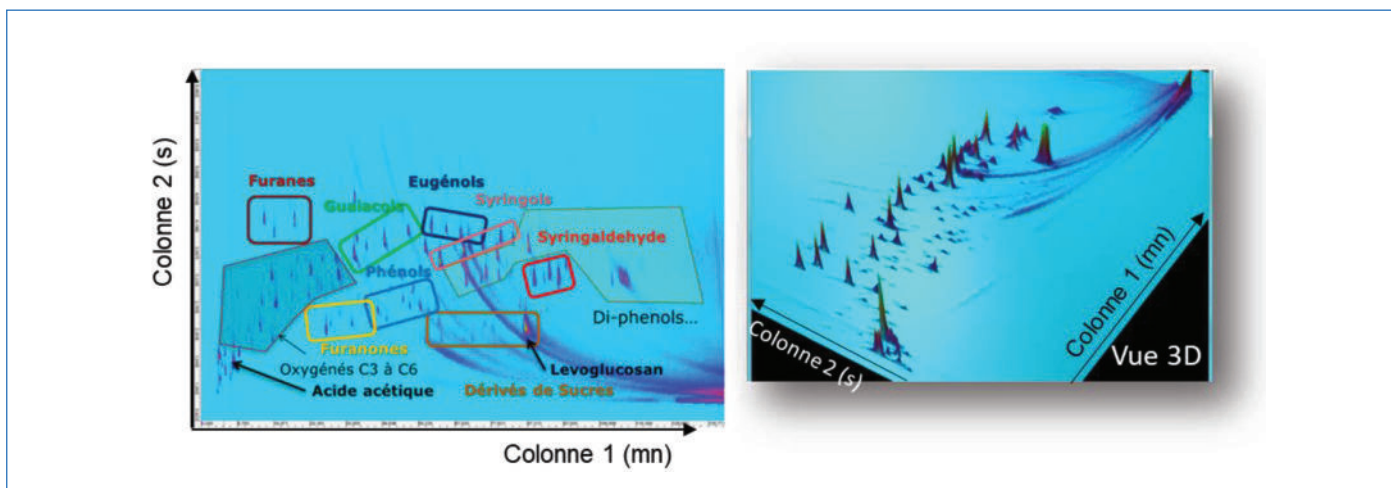


Figure 6 - Chromatogrammes GCxGC (projection 2D et vue 3D) d'une huile de pyrolyse de bois de hêtre avec les familles de produits identifiées.

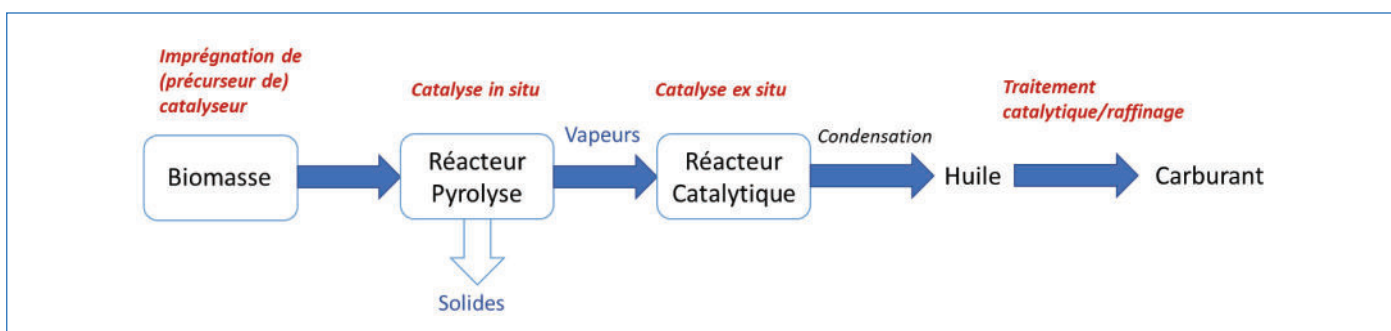


Figure 7 - Différentes possibilités d'introduire un processus catalytique dans un procédé de pyrolyse.

séparer tous les composés ; notamment, le système consistant à placer une colonne polaire avant la colonne apolaire plus courte est très utilisé pour les bio-huiles [19]. Cette technique est indispensable pour suivre l'évolution des molécules d'intérêt lors de la pyrolyse. Elle permet de détecter en général 40 à 70 %<sub>pdS</sub> de la bio-huile après pyrolyse rapide.

Enfin, la chromatographie en phase liquide (HPLC) est une technique de choix pour les fractions composées de molécules polaires comme les sucres, acides carboxyliques, notamment les phases aqueuses, et les composés instables thermiquement [20]. Ainsi la HPLC-MS et plus récemment la LCXLC-MS [21-22], chromatographie liquide bidimensionnelle, ont été utilisées avec succès pour identifier les compositions de différents types de fractions.

### Complémentarité des techniques

L'objectif est donc de connaître les compositions exactes, de quantifier les produits et notamment les oligomères, pour suivre les processus réactionnels et mieux appréhender la transformation des biomasses lignocellulosiques lors de la pyrolyse pour la valorisation des huiles obtenues.

On voit clairement que différentes méthodes analytiques complémentaires sont nécessaires pour parvenir à caractériser ces matrices complexes que sont les huiles de pyrolyse. Les techniques les plus utilisées ont été listées non exhaustivement dans la partie précédente mais ce domaine est en fort développement et l'on voit de nouveaux couplages de techniques et de détecteurs émerger. Le verrou principal qu'il reste à franchir est la caractérisation plus fine des oligomères. Pour aller plus loin dans la détermination de la composition des bio-huiles de pyrolyse, il est possible d'utiliser la spectrométrie de masse à temps de vol (TOF), à ionisation monophotonique (SPI-MS),

à trappe orbitale (Orbitrap), ou encore la spectrométrie de masse à transformée de Fourier (FT-ICR-MS), qui permettent d'identifier des milliers de composés, dont les oligomères, dans des fractions complexes sous réserve de leur bonne ionisation [23-24]. De plus, des techniques analytiques séparatives moins habituelles telles que la SFC (chromatographie en fluide supercritique) et la CPC (chromatographie de partage) sont désormais étudiées dans ce domaine, souvent combinées à des détecteurs de masse performants.

### L'apport de la catalyse pour la pyrolyse du bois

L'huile obtenue par pyrolyse rapide est instable en raison de la présence de ces nombreux composés oxygénés très réactifs, acides et corrosifs, et pour cette raison, elle ne peut être stockée ni utilisée directement comme source de carburant. Afin de la stabiliser, il faut procéder à un traitement catalytique d'hydrogénation douce, puis d'hydrotraitement ou de craquage dans des conditions plus sévères. Une alternative intéressante pour optimiser ce procédé, sans le modifier grandement, est d'insérer une étape catalytique après la pyrolyse pour convertir directement les molécules oxygénées les plus réactives dans la fraction gazeuse, et de ce fait, stabiliser la bio-huile [25].

### Les différentes approches

Il y a plusieurs façons de procéder [26] (figure 7). Le catalyseur peut être placé en contact direct avec la biomasse (mélangé à celle-ci de façon mécanique) ou directement imprégné sur la biomasse initiale [27], en général en utilisant des sels métalliques précurseurs de catalyseurs, c'est ce que l'on nomme catalyse « *in situ* ». Le catalyseur peut être également placé après la zone de pyrolyse pour convertir les vapeurs avant

qu'elle ne se condense en huile, ce qui constitue la catalyse « *ex situ* ».

Un des gros avantages du procédé de pyrolyse est qu'il peut être utilisé avec toutes sortes de ressources et notamment des bois recyclés, c'est-à-dire contaminés par exemple par des vernis, peintures ou des plastiques [28], ce qui permet d'envisager la valorisation de différents déchets en produits chimiques ou carburants. De multiples réacteurs, dont certains à l'échelle industrielle, ont été développés et sont disponibles pour parvenir à traiter de grosses quantités de matières [29].

Outre ses constituants principaux déjà mentionnés, le bois et les bois de récupération peuvent contenir de nombreux contaminants organiques et inorganiques provenant de ses traitements (verniss, peintures) ou association de matériaux (polymères, métaux).

La conversion catalytique des vapeurs de pyrolyse (catalyse *ex situ*) est une approche intéressante car elle permet que le catalyseur soit seulement en contact avec les vapeurs composées d'oligomères et de monomères de la lignocellulose ; en effet dans cette configuration, les solides (chars et cendres) qui contiennent généralement les impuretés inorganiques sont retenus et ne contaminent pas le catalyseur.

Le choix d'un catalyseur et des paramètres opérationnels doit permettre une stabilisation des produits liquides en contrôlant la distribution de la taille moléculaire, l'élimination partielle de l'oxygène des produits liquides, la minimisation de la formation de coke sur le catalyseur, l'optimisation du rendement énergétique, la production d'(iso-)alcane et d'aromatiques. Les principales réactions de la pyrolyse catalytique sont la désoxygénation, le craquage, l'aromatization, la cétonisation et la condensation aldolique [30]. Ces réactions peuvent se produire simultanément, mais avec une sélectivité différente selon la composition de la biomasse, le catalyseur et les conditions de réaction [7]. Les catalyseurs qui ont été testés jusque-là sont majoritairement des zéolites ou des oxydes ayant un caractère acide. Parmi les zéolites testées, la HZSM-5 (ou HMFI) s'est révélée la plus performante.

Il semble que la porosité de cette zéolite couplée à une acidité moyenne (ratio Si/Al autour de 40) soit la clef pour obtenir une plus grande désoxygénation. On observe effectivement l'apparition de produits de type benzène, toluène, xylène (BTX) lorsque ce type de catalyseur est utilisé. Une série de catalyseurs composés de métaux (Ni, Pt) ou d'oxydes métalliques (ZnO, CeO<sub>2</sub>) supportés sur H-MFI ont conduit à une plus forte désoxygénation des huiles de pyrolyse, démontrant que l'on pouvait améliorer la qualité de la bio-huile [31] (figure 8). L'utilisation de zéolithe HZSM-5 hiérarchisée, c'est-à-dire modifiée par désilication, de façon à créer de la mésoporosité en plus de la microporosité [32], a permis d'améliorer la sélectivité vers les mono-aromatiques et de diminuer la désactivation du catalyseur par dépôt de coke. Plus récemment, nous avons montré que des catalyseurs de types oxydes bimétalliques Nb<sub>x</sub>M<sub>y</sub>O<sub>z</sub> (avec M = Mn, Al, W) ayant des propriétés acides [16] pouvaient permettre de stabiliser les huiles de façon similaire à la zéolithe HZSM-5. L'inconvénient de ce type de catalyse basé sur les propriétés acides est que les catalyseurs se désactivent assez rapidement et doivent être régénérés par oxydation.

### Pyrolyse catalytique en présence d'hydrogène

Une approche intéressante, parfois appelée hydro-pyrolyse, est l'ajout d'hydrogène à pression atmosphérique lors de la

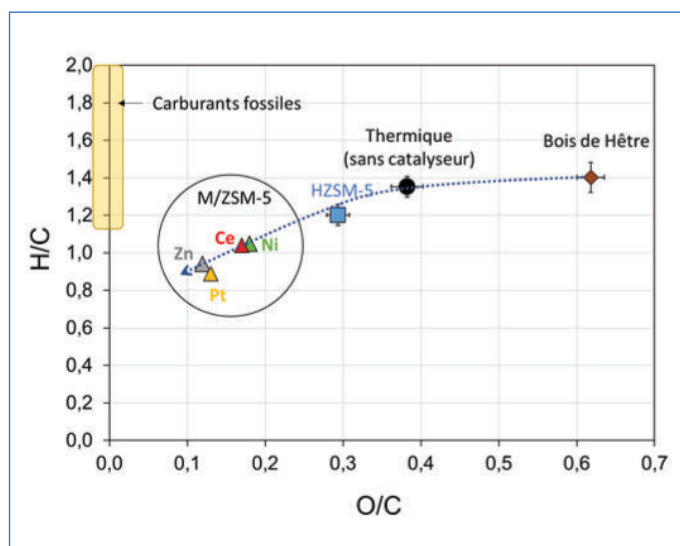


Figure 8 - Diagramme de Van Krevelen (O/C versus H/C) pour les bio-huiles obtenues avec et sans catalyseurs (HZSM-5 et métaux/oxydes de métaux supportés sur HZSM-5) [29].

pyrolyse, dans la partie catalyse. Cela permet d'améliorer l'hydrodés-oxygénation (HDO) des vapeurs de pyrolyse avec certains catalyseurs métalliques [33] et de stabiliser les huiles de pyrolyse en agissant efficacement sur la conversion des petits composés oxygénés instables. Toutefois, excepté si l'on modifie profondément le procédé de pyrolyse pour pouvoir appliquer une forte pression d'hydrogène, à l'instar des procédés d'hydrodés-oxygénation classiques, cette approche ne permet pas de désoxygéner totalement les vapeurs de pyrolyse. Cet apport d'H<sub>2</sub> peut être toutefois suffisant, si l'on ne souhaite pas produire des carburants, mais plutôt aller vers des molécules ou des familles de composés pouvant être valorisés dans l'industrie chimique (phénols, cyclohexanols, BTX, furanes...).

### Des voies prometteuses

Ainsi le bois et plus généralement la biomasse lignocellulose peuvent être convertis par pyrolyse avec ou sans l'assistance d'un catalyseur, en produits liquides, gazeux et solides. Les processus de conversion sont nombreux et complexes et aboutissent à des huiles avec des centaines de composés chimiques, qui ne sont pas stables car très oxygénées, acides et corrosives. Afin de pouvoir valoriser ces liquides, il est primordial de les traiter et d'éliminer ou de séparer les molécules instables. Il n'existe pas de méthode unique permettant de caractériser ces charges et de ce fait, l'utilisation de méthodes analytiques complémentaires est nécessaire pour suivre leur conversion. Notamment, la caractérisation des oligomères présents dans ces fractions reste un défi ! Une approche prometteuse est la conversion des vapeurs de pyrolyse, en plaçant un lit catalytique juste après la pyrolyse, de façon à transformer les vapeurs formées avant leur condensation. Cette configuration a beaucoup d'avantages, notamment elle est plus sobre sur le plan énergétique, mais elle requiert des systèmes catalytiques performants dans des conditions proches de la pyrolyse et qui ont une désactivation limitée ou une régénération facile. Les recherches se dirigent vers les zéolites ZSM-5 modifiées soit par des métaux, soit par désilication, et vers de nouvelles formulations d'oxydes mixtes ayant des propriétés acides. L'apport de H<sub>2</sub> pendant l'étape catalytique est une alternative encourageante qui

peut permettre d'atteindre plus facilement des familles de molécules facilement valorisables.

- [1] A.V. Bridgwater, Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading, *Biomass Bioenergy*, **2012**, 38, p. 68-94.
- [2] K. Sipilä, E. Kuoppala, L. Fagernäs, A. Oasmaa, Characterization of biomass-based flash pyrolysis oils, *Biomass Bioenergy*, **1998**, 14 (2), p. 103-113.
- [3] F.-X. Collard, J. Blin, A review on pyrolysis of biomass constituents: mechanisms and composition of the products obtained from the conversion of cellulose, hemicelluloses and lignin, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **2014**, 38, p. 594-608.
- [4] A. Nzihou, B. Stanmore, N. Lyczko, D. Pham Minh, The catalytic effect of inherent and adsorbed metals on the fast/flash pyrolysis of biomass: a review, *Energy*, **2019**, 170, p. 326-337.
- [5] P.R. Patwardhan, J.A. Satrio, R.C. Brown, B.H. Shanks, Product distribution from fast pyrolysis of glucose-based carbohydrates, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **2009**, 86(2), p. 323-330.
- [6] H. Kawamoto, M. Murayama, S. Saka, Pyrolysis behavior of levoglucosan as an intermediate in cellulose pyrolysis: polymerization into polysaccharide as a key reaction to carbonized product formation, *J. Wood Sci.*, **2003**, 49(5), p. 469-473.
- [7] K. Wang, K.H. Kim, R.C. Brown, Catalytic pyrolysis of individual components of lignocellulosic biomass, *Green Chem.*, **2014**, 16(2), p. 727-735.
- [8] P.R. Patwardhan, R.C. Brown, B.H. Shanks, Product distribution from the fast pyrolysis of hemicellulose, *Chem. Sus. Chem.*, **2011**, 4(5), p. 636-643.
- [9] M. Carrier *et al.*, Quantitative insights into the fast pyrolysis of extracted cellulose, hemicelluloses, and lignin, *Chem. Sus. Chem.*, **2017**, 10(16), p. 3212-24.
- [10] C. Liu, H. Wang, A.M., Karim, J. Sun, Y. Wang, Catalytic fast pyrolysis of lignocellulosic biomass, *Chem. Soc. Rev.*, **2014**, 43(22), p. 7594-7623.
- [11] M. Staš, M. Auersvald, L. Kejla, D. Vrtiška, J. Kroufek, D. Kubička, Quantitative analysis of pyrolysis bio-oils: a review, *Trends Analyt. Chem.*, **2020**, 126, 115857.
- [12] S. Wang, G. Dai, H. Yang, Z. Luo, Lignocellulosic biomass pyrolysis mechanism: a state-of-the-art review, *Prog. Energy Combust. Sci.*, **2017**, 62, p. 33-86.
- [13] J. Zhao *et al.*, Thermal degradation of softwood lignin and hardwood lignin by TG-FTIR and Py-GC/MS, *Polymer Degrad. Stab.*, **2014**, 108, p. 133-138.
- [14] H. Kawamoto, S. Saka, Role of side-chain hydroxyl groups in pyrolytic reaction of phenolic B-ether type of lignin dimer, *J. Wood Chem. Tech.*, **2007**, 27(2), p. 113-120.
- [15] N. Charon *et al.*, Multi-technique characterization of fast pyrolysis, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **2015**, 116, p. 18-26.
- [16] M. Ruiz, J. Valette, F. Broust, F. Bonfils, Rapid quantification and characterization of the pyrolytic lignin fraction of bio-oils by size exclusion chromatography coupled with multi-angle laser light scattering detector (SEC-MALS), *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **2019**, 142, 104662.
- [17] W. de Rezende Locatel, D. Laurenti, Y. Schuurman, N. Guilhaume, Ex-situ catalytic upgrading of pyrolysis vapors using mixed metal oxides, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **2021**, 158, 105241.
- [18] W. de Rezende Locatel, Thèse, Université Lyon 1, **2022**.
- [19] B. Joffres *et al.*, Lignin hydroconversion on MoS<sub>2</sub>-based supported catalyst: comprehensive analysis of products and reaction scheme, *Appl. Catal. B: Env.*, **2016**, 184, p. 153-162.

- [20] A. Undri *et al.*, A simple procedure for chromatographic analysis of bio-oils from pyrolysis, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **2015**, 114, p. 208-221.
- [21] A. Le Masle *et al.*, Development of on-line comprehensive two-dimensional liquid chromatography method for the separation of biomass compounds, *J. Chrom. A*, **2014**, 1340, p. 90-98.
- [22] C. Reymond, A. Le Masle, C. Colas, N. Charon, On-line two-dimensional liquid chromatography hyphenated to mass spectrometry and ion mobility-mass spectrometry for the separation of carbohydrates from lignocellulosic biomass, *J. Chrom. A*, **2021**, 1636, 461716.
- [23] L. Jia *et al.*, Fast pyrolysis of heartwood, sapwood, and bark: a complementary application of online photoionization mass spectrometry and conventional pyrolysis gas chromatography/mass spectrometry, *Energy Fuels*, **2017**, 31, p. 4078-89.
- [24] J. Hertzog, V. Carré, Y. Le Brech, A. Dufour, F. Aubriet, Toward controlled ionization conditions for ESI-FT-ICR-MS analysis of bio-oils from lignocellulosic material, *Energy Fuels*, **2016**, 30(7), p. 5729-39.
- [25] M.B. Griffin *et al.*, Driving towards cost-competitive biofuels through catalytic fast pyrolysis by rethinking catalyst selection and reactor configuration, *Energy Environ. Sci.*, **2018**, 11(10), p. 2904-18.
- [26] G. Yildiz, F. Ronse, R. van Duren, W. Prins, Challenges in the design and operation of processes for catalytic fast pyrolysis of woody biomass, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **2016**, 57, p. 1596-1610.
- [27] K. Bru, J. Blin, A. Julbe, G. Volle, Pyrolysis of metal impregnated biomass: an innovative catalytic way to produce gas fuel, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **2007**, 78, p. 291-300.
- [28] W. de Rezende Locatel, D. Laurenti, Y. Schuurman, N. Guilhaume, Can paints and varnish impair the physicochemical properties of wood pyrolysis oils?, *Energy Fuels*, **2021**, 35, p. 17739-754.
- [29] A.V. Bridgwater, G.V.C. Peacocke, Fast pyrolysis processes for biomass, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **1999**, 4(1), p. 1-73.
- [30] Md.M. Rahman, R. Liu, J. Cai, Catalytic fast pyrolysis of biomass over zeolites for high quality bio-oil - A review, *Fuel Processing Technology*, **2018**, 180, p. 32-46.
- [31] A. Margeriat, Thèse, Université Lyon 1, **2017**.
- [32] L.Y. Jia *et al.*, Catalytic fast pyrolysis of biomass: superior selectivity of hierarchical zeolites to aromatics, *Green Chem.*, **2017**, 19, p. 5442-59.
- [33] A. Margeriat *et al.*, Catalytic conversion of beech wood pyrolytic vapors, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **2018**, 130, p. 149-158.

**William DE REZENDE LOCATEL**, postdoctorant, **Nolven GUILHAUME**, chargée de recherche, **Yves SCHUURMAN** directeur de recherche, et **Dorothee LAURENTI\***, directrice de recherche CNRS, Institut de Recherche sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon (IRCELYON, UMR 5256), Université Lyon 1-CNRS.

\* dorothee.laurenti@ircelyon.univ-lyon1.fr



**GECat 2023**  
**Dunkerque du 6 au 9 juin 2023**

**Thème 1 : Préparation et caractérisation de catalyseurs**  
Sébastien ROYER (UCCS, Lille)

**Thème 2 : Catalyse hybride ou multifonctionnelle (enzymatique,...)**  
Claude JOLIVALT (LRS, Paris)

**Thème 3 : Energies alternatives (H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>,...)**  
Moritz SCHREIBER (TotalEnergies)

 Société Chimique de France  
Le réseau des chimistes.

 <https://gecat2023.sciencesconf.org/>

