



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

William de Rezende Locatel, Nolven Guilhaume, Yves Schuurman, Dorothée Laurenti

► To cite this version:

William de Rezende Locatel, Nolven Guilhaume, Yves Schuurman, Dorothée Laurenti. La pyrolyse rapide du bois et la conversion catalytique de ses vapeurs. L'Actualité Chimique, 2023, Chimie et bois, 484-485, pp.71-77. <hal-04288784>

HAL Id: hal-04288784

<https://hal.science/hal-04288784v1>

Submitted on 20 Nov 2023

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

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



Distributed under a Creative Commons CC0 1.0 - Universal - International License

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

Auteurs : William De Rezende Locatel, Nolven Guilhaume, Yves Schuurman, Dorothée Laurenti*

Institut de Recherche sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon, IRCELYON, UMR5256, Univ. Lyon1-CNRS

Auteur correspondant : dorothee.laurenti@ircelyon.univ-lyon1.fr

1. Généralités sur 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 selon le type de bois bien entendu 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 (biohuile) ou de biogaz¹. 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 pyro-gazéification 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 de plus grande quantité de liquide avec un temps de résidence de 1 s et des températures autour de 500°C-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 lignine².

2. Les mécanismes de décomposition lors de la pyrolyse du bois

2.1. 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

On peut conclure que le processus de pyrolyse est un système complexe, avec de multiples réactions se produisant simultanément.

2.2. 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 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 autre 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

2.3. 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 cellulose⁵ (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 levoglucosan 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 repolymérisation⁶.

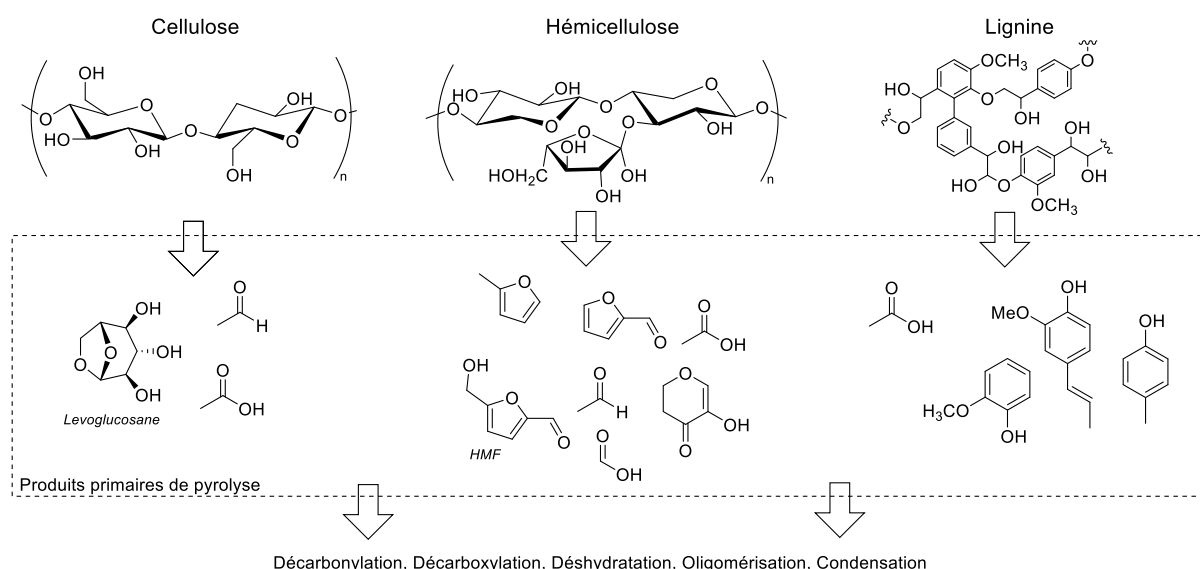


Figure 1. Principaux produits primaires de la dégradation des trois composants de la biomasse lignocellulosique lors de la pyrolyse [inspirée de ⁷]

L'hémicellulose a une structure plus complexe, ainsi, trois groupes de produits peuvent être obtenus à partir de sa décomposition⁸. Le premier groupe rassemble des composés de faible masse moléculaire, contenant principalement jusqu'à trois carbones, comme le CO, le CO₂, 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 compétitives⁹. 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 °C 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'hémicellulose¹¹.

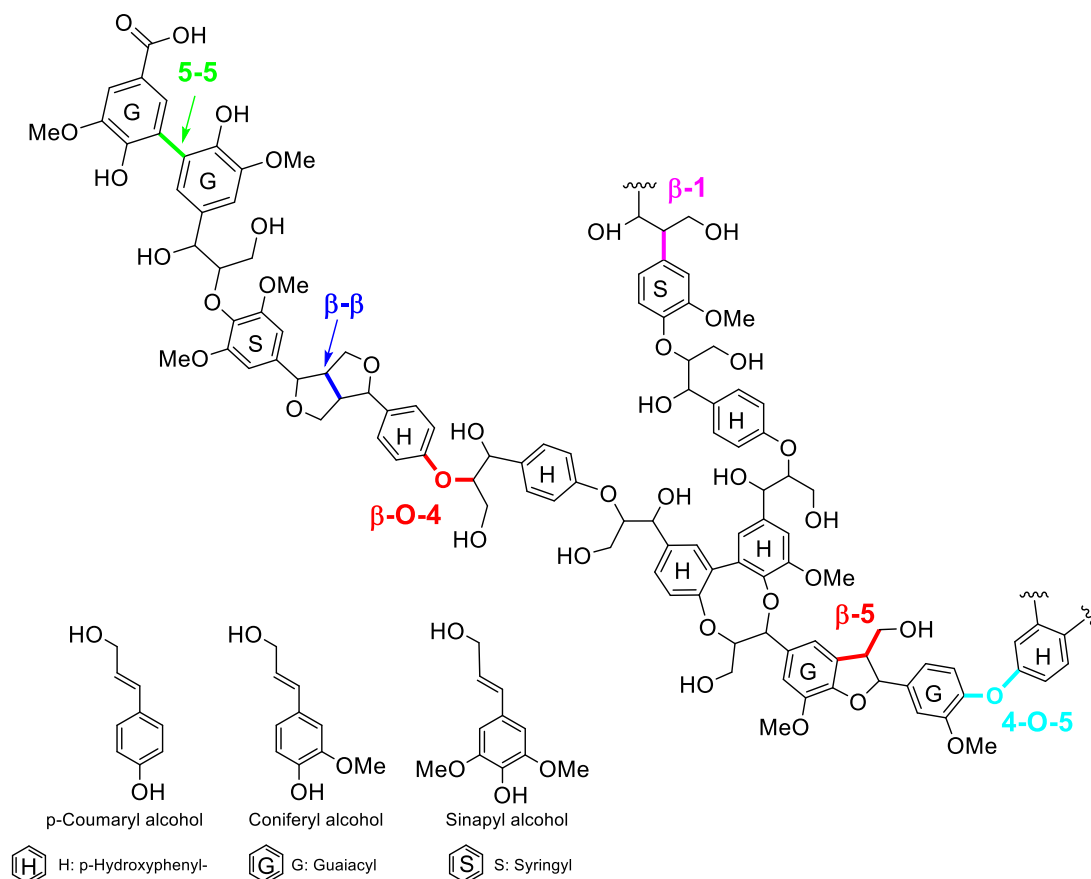


Figure 2. Représentation d'une lignine avec les liaisons inter-unités β -O-4, β - β , 5-5, 4-O-5, β -1, β -5

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 charbon¹². De plus, des composés légers (par exemple, CH_4 , CO_2 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 carbonyles¹³. 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 C α ou C γ peuvent agir comme donneur d'hydrogène lors de la pyrolyse¹⁴.

3. 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 moléculaire¹⁵.

3.1. Les 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).

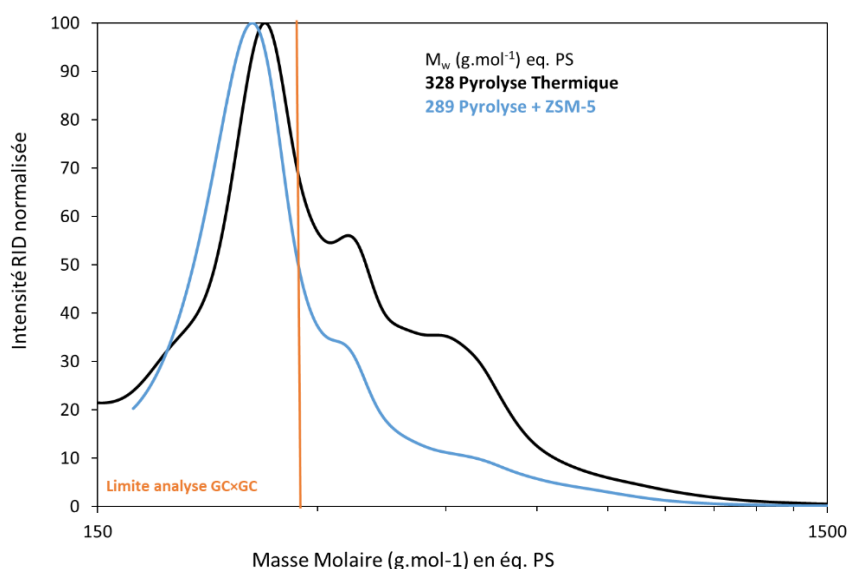


Figure 3. Chromatographie à perméation de gel (CPG) donnant la distribution des masses molaires dans les huiles de pyrolyse obtenues thermiquement et avec un catalyseurs zéolithe HZMS-5 ex-situ - L'analyse GCxGC ne permet d'analyser que les masses les plus faibles (limite approximative indiquée sur la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

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

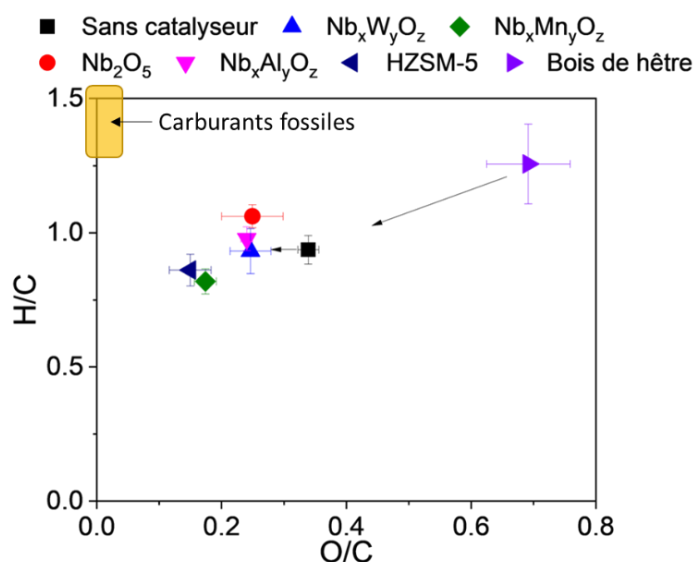


Figure 4. Représentation de Van Krevelen (O/C versus H/C) pour le bois de hêtre et les huiles de pyrolyse obtenues avec et sans catalyseurs oxyde et zéolithes ex-situ (ref. 17)

La RMN du carbone ^{13}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 carbones tels que les carbonyles, cycles aromatiques, les sucres, alcools et éthers, les méthoxyles aromatiques et les chaînes aliphatiques (Figure 5).

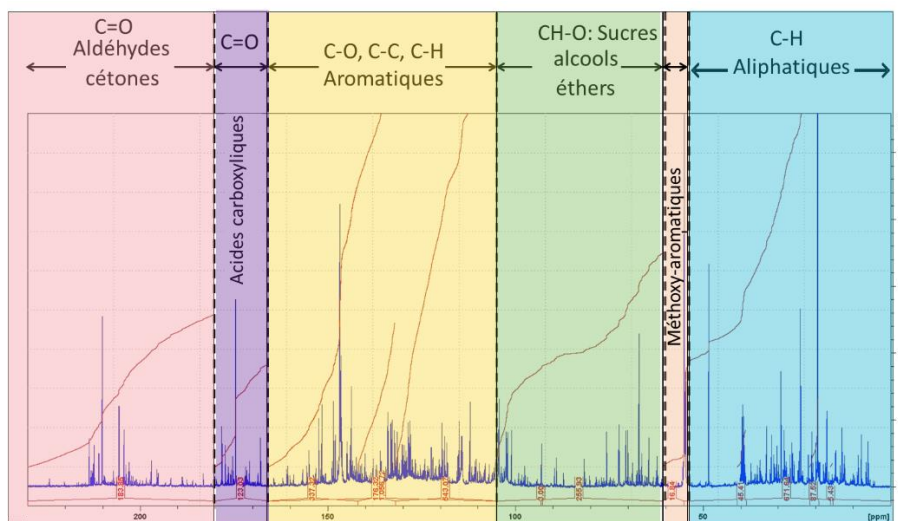


Figure 5. Spectre de RMN ^{13}C montrant les différentes fonctions chimiques carbonées observables dans une bio-huile de pyrolyse¹⁸

On peut également utiliser la RMN du phosphore (^{31}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.

3.2. Les 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 colonne 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 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-huiles¹⁹. 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 %_{pd}s de la bio-huile après pyrolyse rapide.

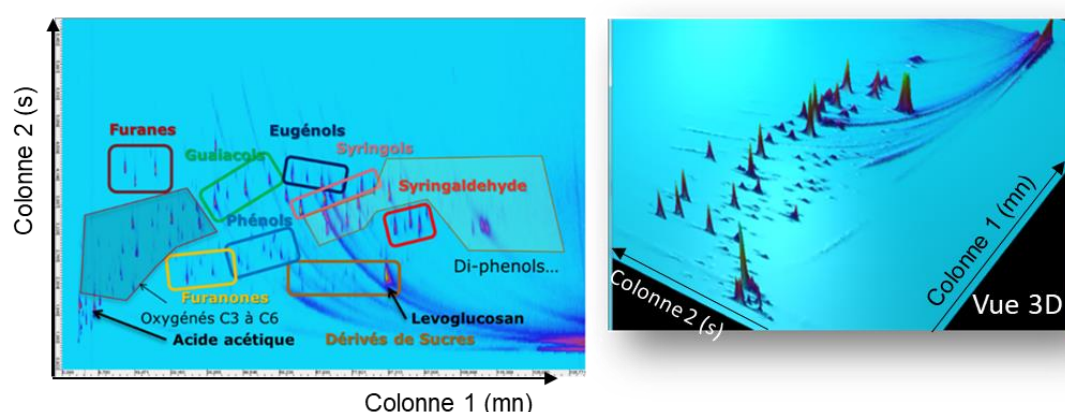


Figure 6. Chromatogrammes GCxGC (projection 2D et vue 3D) d'une huile de pyrolyse de bois de Hêtre avec les familles de produits identifiés

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 thermiquement²⁰. 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.

3.3. 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.

4. 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-huile²⁵.

4.1. Les différentes approches

Il y a plusieurs façons de procéder²⁶ (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 initiale²⁷, 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 condensent en huile, ce qui constitue la catalyse « ex-situ ».

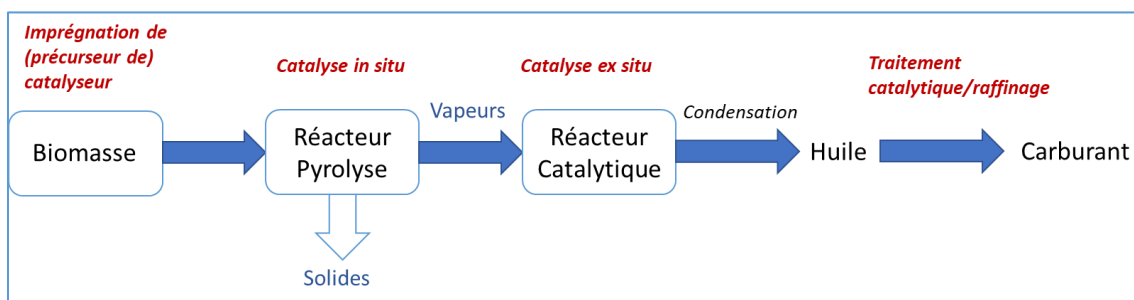


Figure 7. Différentes possibilités d'introduire un processus catalytique dans un procédé de pyrolyse

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 contaminé par exemple par des vernis,

peintures ou des plastiques²⁸. Cela 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 matières²⁹.

Outre ses constituants principaux déjà mentionnés, le bois et les bois de récupération peuvent contenir de nombreux contaminants organique et inorganiques provenant de ses traitement (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 retenues 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 aldolique³⁰. Ces réactions peuvent se produire simultanément, mais avec une sélectivité différente selon la composition de la biomasse, le catalyseur et les conditions de réaction⁷. 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.

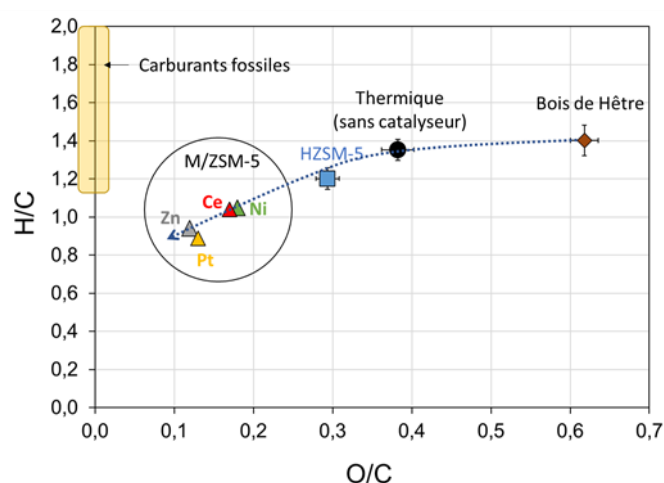


Figure 8. Diagramme de Van Krevelen (O/C versus H/C) pour les bio-huiles obtenues avec et sans catalyseurs (HZSM-5 et métaux/oxydes de métaux supportés sur HZSM-5) ²⁹

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 métallique (ZnO, CeO₂) 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-huile³¹ (Figure 8). L'utilisation de zéolithe HZMS-5 hiérarchisée, c'est à dire modifiée par désilication, de façon à créer de la mésoporosité en plus de la microporosité³², 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 type oxydes bimétalliques Nb_xM_yO_z (avec M= Mn, Al, W) ayant des propriétés acides¹⁶ pouvaient permettre de stabiliser les huiles de façon similaire à la zéolithe HZSM-5. L'inconvénient de ce type de catalyse basée sur les propriétés acides est que les catalyseurs se désactivent assez rapidement et doivent être régénérés par oxydation.

4.2. Pyrolyse catalytique en présence d'hydrogène

Une approche intéressante, parfois appelée hydropyrolyse, est l'ajout d'hydrogène à pression atmosphérique lors de la pyrolyse, dans la partie catalyse. Cela permet d'améliorer l'hydrodésoxygénation (HDO) des vapeurs de pyrolyse avec certains catalyseurs métalliques³³ 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'hydrodésoxygénation classiques, cette approche ne permet pas de désoxygéner totalement les vapeurs de pyrolyse. Cet apport d'H₂ 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 lignocellulosique 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 restent 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 zéolithes ZSM-5 modifiées soit par des métaux, soit par désilication et vers de nouvelles formulations d'oxydes mixtes ayant des propriétés acides. L'apport d'H₂ 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 and Bioenergy* 38, 2012, 68-94. doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.01.048.

² K. Sipilä, E. Kuoppala, L. Fagernäs, A. Oasmaa, Characterization of biomass-based flash pyrolysis oils *Biomass and Bioenergy* 14 (2) 1998, 103–113. doi.org/10.1016/S0961-9534(97)10024-1.

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. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2014, 38, 594-608. doi.org/10.1016/j.rser.2014.06.013.

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* 170 (2019) 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), 323-330. doi.org/10.1016/j.jaap.2009.08.007

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 Sc.*, 49 (5) 2003, 469-473. doi.org/10.1007/s10086-002-0487-5.

⁷ K. Wang, K. H. Kim, R. C. Brown, Catalytic Pyrolysis of Individual Components of Lignocellulosic Biomass. *Green Chemistry* 2014, 16 (2), 727-735. doi.org/10.1039/C3GC41288A.

⁸ P. R. Patwardhan, R. C. Brown, B. H. Shanks, Product Distribution from the Fast Pyrolysis of Hemicellulose, *Chem. Sus. Chem.* 4 (5) 2011, 636-643. doi.org/10.1002/cssc.201000425.

⁹ M. Carrier, M. Windt, B. Ziegler, J. Appelt, B. Saake, D. Meier, A. Bridgwater, Quantitative Insights into the Fast Pyrolysis of Extracted Cellulose, Hemicelluloses, and Lignin. *Chem. Sus. Chem.* 10 (16) 2017, 3212-3224. doi.org/10.1002/cssc.201700984.

¹⁰ C. Liu, H. Wang, A. M., Karim, J. Sun, Y. Wang, Catalytic Fast Pyrolysis of Lignocellulosic Biomass. *Chem. Soc. Rev.* 43 (22) 2014, 7594-7623. doi.org/10.1039/C3CS60414D.

¹¹ M. Staš, M. Auersvald, L. Kejla, D. Vrtiška, J. Kroufek, D. Kubička, Quantitative Analysis of Pyrolysis Bio-Oils: A Review. *Trends in Analytical Chemistry* 126, 2020, 115857. doi.org/10.1016/j.trac.2020.115857.

¹² S. Wang, G. Dai, H. Yang, Z. Luo, Lignocellulosic Biomass Pyrolysis Mechanism: A State-of-the-Art Review. *Progress in Energy and Combustion Science* 62, 2017, 33–86. doi.org/10.1016/j.pecs.2017.05.004.

¹³ J. Zhao, W. Xiuwen, J. Hu, Q. Liu, D. Shen, R. Xiao, Thermal Degradation of Softwood Lignin and Hardwood Lignin by TG-FTIR and Py-GC/MS. *Polymer Degradation and Stability* 108, 2014, 133–138. doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2014.06.006.

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), 113–120. doi.org/10.1080/02773810701515119.

¹⁵ N. Charon, J. Ponthus, D. Espinat, F. Broust, G. Volle, J. Valette, D. Meier, Multi-technique characterization of fast pyrolysis, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 116 (2015) 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. Pyr.* 142 (2019) 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* 158, 2021, 105241. DOI :10.1016/j.jaap.2021.105241
- ¹⁸ W. de Rezende Locatel, thèse Univ. Lyon 1 (2022).
- ¹⁹ B. Joffres, M.T. Nguyen, D. Laurenti, C. Lorentz, V. Souchon, N. Charon, A. Daudin, A. Quignard, C. Geantet, Lignin hydroconversion on MoS₂-based supported catalyst: Comprehensive analysis of products and reaction scheme, *Appl. Catal. B: Env.* 184 (2016) 153–162.
- ²⁰ A. Undri, M. Abou-Zaid, C. Briens, F. Berruti, L. Rosi, M. Bartoli, M. Frediani, P. Frediani, A simple procedure for chromatographic analysis of bio-oils from Pyrolysis, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 114 (2015) 208–221.
- ²¹ A. Le Masle, D. Angot, C. Gouin, A. D’Attoma, J. Ponthus, A. Quignard, S. Heinisch, Development of on-line comprehensive two-dimensional liquid chromatography method for the separation of biomass compounds, *J. Chrom. A* 1340 (2014) 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*, 1636 (2021) 461716.
- ²³ L. Jia, F. Buendia-Kandia, S. Dumarcay, H. Poirot, G. Mauviel, P. Gérardin, A. Dufour, Fast Pyrolysis of Heartwood, Sapwood, and Bark: A Complementary Application of Online Photoionization Mass Spectrometry and Conventional Pyrolysis Gas Chromatography/Mass Spectrometry, *Energy Fuels* 31 (2017) 4078–4089.
- 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*, 30 (2026) 7, 5729–5739.
- ²⁵ M. B. Griffin, et al., Driving towards cost-competitive biofuels through catalytic fast pyrolysis by rethinking catalyst selection and reactor configuration, *Energy & Environmental Science* 2018, 11 (10), 2904–2918. DOI: 10.1039/C8EE01872C.
- ²⁶ G. Yildiz, F. Ronsse, R. van Duren, W. Prins, Challenges in the design and operation of processes for catalytic fast pyrolysis of woody biomass, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 57, 2016, 1596–1610. DOI: 10.1016/j.rser.2015.12.202.
- 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* 78 (2007) 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*, 35, 2021, 17739–17754. DOI : 10.1021/acs.energyfuels.1c02568
- ²⁹ A. V. Bridgwater, G. V. C. Peacocke, Fast pyrolysis processes for biomass, *Renewable & Sustainable Energy Reviews* 4 (1), 1999, 1–73. DOI: 10.1016/S1364-0321(99)00007-6
- ³⁰ Rahman, Md. M.; Liu, R.; Cai, J. Catalytic Fast Pyrolysis of Biomass over Zeolites for High Quality Bio-Oil – A Review. *Fuel Processing Technology* 180, 2018, 32–46. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2018.08.002>.
- ³¹ Thèse d’Alexandre Margeriat (Univ. Lyon 1, 2017)
- ³² L. Y. Jia, M. Raad, S. Hamieh, J. Toufaily, T. Hamieh, M. M. Bettahar, G. Mauviel, M. Tarrighi, L. Pinard, A. Dufour, Catalytic fast pyrolysis of biomass: superior selectivity of hierarchical zeolites to aromatics, *Green Chem.* 19 (2017) 5442–5559.
- ³³ A. Margeriat, A. Bouzegganne, C. Lorentz, D. Laurenti, N. Guilhaume, C. Mirodatos, C. Geantet, Y. Schuurman, Catalytic conversion of beech wood pyrolytic vapors, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 130, 2018, 149–158. doi.org/10.1016/j.jaap.2018.01.015