



**HAL**  
open science

# Mise au point d'une méthodologie d'échantillonnage utilisant la micro-extraction sur phase solide pour la quantification de goudrons sur des procédés de thermolyse de la biomasse

Julien Comte

► **To cite this version:**

Julien Comte. Mise au point d'une méthodologie d'échantillonnage utilisant la micro-extraction sur phase solide pour la quantification de goudrons sur des procédés de thermolyse de la biomasse. Océan, Atmosphère. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2008. Français. NNT : . tel-00529900

**HAL Id: tel-00529900**

**<https://theses.hal.science/tel-00529900>**

Submitted on 26 Oct 2010

**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.

# THÈSE

*présentée par*

**Julien COMTE**

*en vue de l'obtention du titre de*

**Docteur de l'Université Joseph Fourier - Grenoble I**

*Ecole doctorale : Terre, Univers, Environnement*

*Spécialité : Sciences de la Terre, de l'Univers et de l'Environnement*

---

## **Mise au point d'une méthodologie d'échantillonnage utilisant la micro-extraction sur phase solide pour la quantification de goudrons sur des procédés de thermolyse de la biomasse**

---

*Date de soutenance : 31 octobre 2008*

*Directeurs de thèse :*

**Pr. Patrick BAUSSAND, GRECA – Université Grenoble I**

*Membres du jury :*

*Rapporteurs :*

**Pr. Jean-Louis COLIN, LISA – Université Paris VII**

**Jean-Michel GUILLOT, LGEI – Ecole des Mines d'Alès**

*Examineurs :*

**Pr. Christophe FERRARI, LGGE - Université Grenoble I**

**Méryl BROTHIER, Ingénieur - CEA Cadarache**



# SOMMAIRE

<b>INTRODUCTION GENERALE .....</b>	<b>12</b>
<b>CHAPITRE I : CONTEXTE DE L'ETUDE .....</b>	<b>15</b>
I.1. Contexte énergétique et environnemental.....	16
I.1.1. Contexte énergétique mondial.....	16
I.1.2. Contexte énergétique en France .....	17
I.2. Les biocarburants .....	19
I.2.1. La biomasse.....	19
I.2.1.1. Présentation.....	19
I.2.1.2. Ressources [VEX2005].....	19
I.2.1.3. Filières de valorisation de la biomasse .....	21
I.3. Les transformations thermochimiques .....	22
I.3.1. La pyrolyse .....	22
I.3.2. La gazéification .....	23
I.3.2.1. La conversion catalytique selon Fisher-Tropsch.....	24
I.3.2.2. Verrou technique majeur: Les goudrons .....	24
I.4. Les goudrons .....	25
I.4.1. Approche qualitative: nature, composition et classification.....	25
I.4.2. Approche quantitative .....	26
I.4.2.1. Influence du type de procédé.....	26
I.4.2.2. Evolution des goudrons en fonction de la température .....	27
I.4.3. Condensation des goudrons.....	29
I.4.4. Destructures des goudrons.....	30
I.4.5. Le suivi des goudrons.....	31
I.5. Les techniques d'échantillonnages des goudrons.....	31
I.5.1. La méthode de référence: le "Tar Protocol" [NEEFT] .....	31
I.5.1.1. Définition.....	31
I.5.1.2. Principes des différents modules .....	32
I.5.1.3. Analyses des goudrons.....	35
I.5.1.4. Les limitations .....	36
I.5.2. Les méthodes d'échantillonnages alternatives.....	36
I.5.2.1. SPA ou "Solid Phase Adsorption" .....	37
I.5.2.2. SPME ou "Solid Phase MicroExtraction" .....	38
I.6. Conclusions .....	38
<b>CHAPITRE II : BASE THEORIQUE DE L'EXTRACTION PAR SPME .....</b>	<b>40</b>
II.1. Présentation .....	41
II.2. Phases polymériques.....	42
II.3. Types d'extraction .....	43
II.4. Absorption .....	44
II.4.1. Equilibre thermodynamique.....	44
II.4.2. Coefficient de partage K .....	45
II.4.2.1. Détermination à partir de l'indice LTPRI .....	45
II.4.2.2. Détermination à partir de l'enthalpie de vaporisation.....	46
II.4.2.3. Détermination à partir d'une méthode empirique .....	47
II.4.3. Cinétique d'absorption.....	48
II.4.3.1. Mode statique ou milieu peu agité .....	48
II.4.3.2. Mode dynamique .....	51
II.5. Adsorption .....	52
II.5.1. Equilibre thermodynamique.....	52

II.5.2. Cinétique d'adsorption.....	54
II.5.2.1. Mode statique et milieu agité .....	54
II.5.2.2. Mode dynamique .....	55
II.6. Autre mode d'échantillonnage : Time Weighted Average (TWA).....	56
II.7. Influence des conditions d'échantillonnage.....	57
II.7.1. Température .....	57
II.7.2. Humidité .....	58
II.8. Conclusion sur la technique de prélèvement par SPME.....	59
<b>CHAPITRE III : ECHANTILLONNAGE DES GAZ.....</b>	<b>60</b>
III.1. Introduction .....	61
III.2. Description des unités pilotes de transformations de la biomasse .....	61
III.2.1. Pilote Biocarb (CEA Cadarache).....	61
III.2.2. LFHT (Lit Fluidisé Haute Température) .....	63
III.3. Echantillonnages des gaz chauds .....	64
III.3.1. Prélèvement sur le pilote Biocarb.....	65
III.3.2. Prélèvement sur le LFHT.....	66
III.3.3. Choix de la fibre SPME.....	68
III.3.4. Les limitations – introduction à la notion de composés types .....	70
III.4. Echantillonnage et sélection des composés modèles .....	71
III.4.1. Conditions opératoires .....	71
III.4.2. Echantillonnage .....	72
III.4.3. Résultats.....	73
III.4.3.1. En sortie du four de pyrolyse (pilote Biocarb).....	73
III.4.3.2. En sortie du RTGP.....	74
III.4.3.3. En sortie du LFHT.....	75
III.4.4. Choix des composés modèles .....	76
III.5. Conclusion.....	77
<b>CHAPITRE IV : ETALONNAGE DES FIBRES - CONDITIONS D'ECHANTILLONNAGE ET D'ANALYSE.....</b>	<b>79</b>
IV.1. Introduction .....	80
IV.2. Génération d'atmosphères gazeuses étalons.....	81
IV.2.1. Méthodes de génération.....	81
IV.2.2. Développement d'un système de génération.....	82
IV.2.2.1. Montage .....	82
IV.2.2.2. Solutions étalons .....	83
IV.3. Conditions d'analyse .....	84
IV.3.1. Configuration de l'injecteur pour la désorption des fibres.....	84
IV.3.2. Configuration de l'injecteur pour l'étalonnage du GC .....	85
IV.4. Etalonnage des fibres.....	88
IV.4.1. Equilibre d'absorption.....	88
IV.4.2. Détermination des coefficients de partage.....	91
IV.5. Performances analytiques .....	93
IV.5.1. Seuil de quantification .....	93
IV.5.2. Répétabilité de la méthode SPME/GC .....	94
IV.6. Influences des conditions d'échantillonnages .....	95
IV.6.1. Influence de la pression .....	96
IV.6.2. Influence de l'humidité .....	98
IV.6.3. Compétition d'absorption.....	100
IV.7. Conclusion .....	101
<b>CHAPITRE V : APPLICATION DE LA SPME POUR LA QUANTIFICATION DES COMPOSES TYPES.....</b>	<b>102</b>

V.1. Introduction .....	103
V.2. Montage expérimental .....	103
V.2.1. Tar Protocol simplifié .....	104
V.2.2. Echantillonnage par SPME .....	105
V.2.3. Validation de la SPME .....	106
V.2.3.1. Description de l'expérience .....	106
V.2.3.2. Résultats .....	107
V.2.4. Application de la SPME pour l'échantillonnage de matrices réelles .....	108
V.2.4.1. Description de l'expérience .....	108
V.2.4.2. Résultats .....	108
V.2.5. Conclusions .....	111
V.3. Méthode de détermination des coefficients de partage .....	111
V.3.1. Evolution de $\ln(K)$ avec la température d'ébullition .....	112
V.3.2. Théorie .....	113
V.3.3. Détermination des coefficients A, B et Q .....	115
V.3.4. Expressions de A, B et Q en fonction de $T_{eb}$ .....	116
V.3.5. Equation du modèle .....	117
V.3.6. Validation du modèle .....	118
V.3.7. Conclusion .....	121
<b>CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES .....</b>	<b>122</b>
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....</b>	<b>125</b>
<b>ANNEXES .....</b>	<b>139</b>
Annexe A: Protocole et directives internationales .....	140
Annexe B: Synthèse de biocarburant à partir d'un gaz issu de pyrolyse/gazéification du bois et du procédé Fisher-Tropsch .....	141
Annexe C: Types de réacteurs rencontrés en pyrolyse et en gazéification .....	143
Annexe C bis: Schéma des différents procédés de gazéification .....	144
Annexe D: Systèmes d'élimination des goudrons contenus dans un gaz de synthèse, avantages et inconvénients .....	147
Annexe E: Représentation schématique des différentes procédures d'échantillonnage existant en sortie de réacteur d'après le "Tar Protocol" .....	148
Annexe F: Protocole de récupération des goudrons par la méthode gravimétrique .....	149
Annexe G: Protocole d'analyse par chromatographie gazeuse .....	151
Annexe H: Analyse qualitative des biogaz pour la sélection de composés types .....	155
Annexe I: Système de génération d'atmosphère en mode statique .....	156
Annexe J: Equations d'Antoine et de Riedel pour le calcul des pressions de vapeurs saturantes .....	159
Annexe K: Calculs d'incertitudes .....	162
Annexe L: Conditions d'analyse chromatographique .....	164
Annexe M: Etalonnage externe du GC .....	166
Annexe N: Calculs des concentrations .....	168

# LISTE DES FIGURES

Figure I.1 : Répartition de la consommation mondiale d'énergie primaire en 2006 [ENE2006].....	16
Figure I.2 : Répartition de la consommation Française d'énergie primaire en 2006 [DGE2007-2].....	18
Figure I.3: Principales filières de transformation de la biomasse en biocarburants [OES2006] .....	21
Figure I.4: Distribution des goudrons de pyrolyse en fonction de la température pour un temps de séjour de 0,3 s dans un réacteur piston [EVA1997], [BAU2006].....	28
Figure I.5: Maturation des goudrons proposée par Elliott, en fonction de la température à 300 ms et pour un temps de résidence de 0,3s [ELL1987].....	29
Figure I.6: Température de condensation de chaque classe de goudrons en fonction de leur concentration .....	30
Figure I.7 : Modules d'échantillonnage par barboteurs des goudrons de pyrolyse/gazéification.....	32
Figure I.8: Gamme de goudrons couverts par les méthodes d'analyse GC et gravimétrie. ....	35
Figure II.1 : Dispositif SPME .....	41
Figure II.2 : Interface polymère-matrice avec représentation des profils et gradients de concentration. ....	50
Figure II.3 : Schéma représentatif d'une extraction en mode dynamique avec apparition d'une zone turbulente	55
Figure III.1: Schéma simplifié du pilote Biocarb.....	62
Figure III.2: Schéma simplifié du LFHT.....	63
Figure III.3: Comparaison entre Tar Protocol (a) et SPME (b) sur l'analyse semi-quantitative de goudrons issus de la pyrolyse de bois à 400°C.....	65
Figure III.4 : Schéma du dispositif d'échantillonnage/prélèvement SPME sur le pilote Biocarb.....	66
Figure III.5: Schéma du dispositif de prélèvement des gaz sur le LFHT.....	67
Figure III.6 : Principe de fonctionnement du système de prélèvement des gaz sur le LFHT.....	68
Figure III.7: Relation entre les goudrons totaux et le rapport naphthalène/indène pour une pyrolyse de bois à différentes températures [BRA1996]. ....	71
Figure III.7: Chromatogramme représentatif des gaz de synthèse issus de la pyrolyse de paille de blé à 550°C. ....	74
Figure III.8: Chromatogramme obtenu après analyse GC/MS des gaz en sortie du RTGP (980°C sur un lit de résidu carboné de 19 cm).....	76
Figure III.9: Chromatogramme obtenu par GC/MS après analyse des gaz en sortie du LFHT.....	76
Figure IV.1: Dispositif de génération d'atmosphères étalons en mode statique .....	82
Figure IV.3: Efficacité d'injection à 280°C en fonction de la température d'ébullition des composés. Données relatives normalisées par rapport à une injection à 318°C.....	87
Figure IV.4: Efficacité d'injection à 298°C en fonction de la température d'ébullition des composés. Données relatives normalisées par rapport à une injection à 318°C.....	87
Figure IV.5: Profil d'absorption sur fibre 100 µm PDMS de l'acénaphthylène à 25, 50 et 80°C.....	89
Figure IV.6: Droite d'étalonnage pour la détermination des coefficients de partage de 5 HAP à 50°C.....	91
Figure IV.7: Valeur de K à 50 et 80°C en fonction de la température d'ébullition des composés modèles (axe des ordonnées en échelle logarithmique) .....	93
Figure IV.8: Influence de la pression sur l'absorption du 2-methylnaphthalène à 50°C .....	97
Figure IV.9: Influence de la pression sur l'absorption de l'acénaphthène à 50°C.....	97
Figure IV.10: Dispositif de génération d'atmosphère humide.....	98
Figure IV.11: Influence de l'humidité sur la quantité de fluorène extraite à 50 et 80°C .....	99
Figure IV.12: Compétition d'absorption entre composés modèles.....	100
Figure V.1: Schéma du dispositif expérimental .....	104
Figure V.2: Schéma du dispositif de piégeage à froid ou Tar Protocol simplifié.....	105
Figure V.3: schéma du dispositif d'échantillonnage par SPME .....	106
Figure V.4: Schéma du dispositif de chauffage des aiguilles.....	106
Figure V.5: Chromatogrammes représentatifs des échantillonnages par SPME et Tar Protocol simplifié obtenus pour un essai. ....	109
Figure V.6: Valeur de ln(K) en fonction de la température d'ébullition.....	113
Figure V.7: Evolution des coefficients A, B et Q en fonction de la température T <sub>eb</sub> .....	116
Figure V.8: Valeurs de ln(K) du tableau V.3 en fonction des valeurs prédites .....	117
Figure V.9: Résidus en fonction des valeurs de ln(K) prédites .....	118
Figure V.10 : Différence d'évolution de ln(K) en fonction de T <sub>eb</sub> entre composés aliphatiques et HAP à deux températures d'absorption .....	120

# LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1: Conditions opératoires des différentes pyrolyses [BAL2006] .....	23
Tableau I.2 : Composition chimique des principaux goudrons issus de la biomasse en fonction de la température et du procédé de traitement [ELL1987] .....	25
Tableau I.3: Système de classification des goudrons mis en place par le "Tar Protocol" [KIE2004] [VAN2006]	27
Tableau I.4 : Concentrations en goudrons des gaz en sortie de différents procédés de gazéification (annexe C bis) [GRA1993], [NEE1999], [STA1998].....	27
Tableau I.5 : Description générale des modules et sous-modules, leur fonction et les équipements utilisés .....	33
Tableau II.1 : Présentation des caractéristiques et des principales applications des fibres SPME commercialisées. ....	43
Tableau III.1 : Caractéristiques et conditions opératoires des pilotes des deux pilotes lors des prélèvements pour la sélection des composés types. ....	72
Tableau III.2: Goudrons produits lors de pyrolyses à 550°C de paille de blé.....	73
Tableau III.3: Goudrons présents dans les gaz en sortie du RTGP sous différentes conditions opératoires .....	75
Tableau IV.1: Composition des solutions étalons pour la génération d'atmosphères et concentrations générées pour une injection de 0,1 µL de chaque solution .....	83
Tableau IV.2: Temps d'équilibre des composés modèles déterminés à partir des profils d'absorption à 25, 50 et 80°C .....	90
Tableau IV.3: Coefficients de partages des composés modèles déterminés à 50 et 80°C.....	92
Tableau IV.4: Limite de quantification pour chaque composé modèles à 50 et 80°C .....	94
Tableau IV.5: Etude de répétabilité pour l'ensemble des composés modèles à 50 et 80°C.....	95
Tableau IV.6: Volume d'eau nécessaire pour la génération à 50 et 80°C d'une humidité relative de 0, 25, 50, 75 et 100% .....	99
Tableau V.1 : Concentrations théoriques de goudrons et concentrations mesurées par SPME et Tar Protocol simplifié .....	107
Tableau V.2 : Concentrations (exprimées en mg.Nm <sup>-3</sup> ) des composés modèles obtenues pour chaque essai et aux 3 températures de travail du réacteur. ....	110
Tableau V.3 : Valeurs des ln(K) de 6 alcanes linéaires à 7 températures différentes.....	112
Tableau V.4: Résultats du modèle de régression non-linéaire pour les 6 alcanes .....	115
Tableau V.5: Comparaison entre les valeurs observées de K et les valeurs du modèle .....	119

## **Abréviations et symboles**

AIE: Agence Internationale de l'Energie

BTL: Biomass To Liquid

CAR: Carboxen

COV: Composés Organiques Volatils

CW: Carbowax

DVB: divinylbenzène

ECN: Energy research Centre of the Netherlands

ER: Erreur Relative

FID : Flame Ionisation Detector

GC: Gas Chromatography

GIEC: Groupe Intergouvernemental sur l'Evolution du Climat

Gtep: Gigatonne équivalent pétrole

HAP: Hydrocarbure Aromatique Polycycliques

IC: intervalle de confiance

I.R: intervalle représentatif

Mtep: Megatonne equivalent pétrole

MS: Mass Spectrometer

LFHT: Lit Fluidisé Haute Température

LTPRI: Linear Temperature-Programmed Retention Index

OCDE: Organisation de Coopération et de Développement Economique

PA: Polyacrylate

PDMS: Polyimethysiloxane

PIB: Produit Intérieur Brut

RTGP: Réacteur de Traitement des Gaz de Pyrolyse

SCR: Somme des Carrés des Résidus

SPA: Solid Phase Adsorption

SPME: Solid Phase Micro-Extraction

TPR: Template resin

$A$ : Coefficient du modèle dépendant de la température

$B$  : Coefficient du modèle dépendant de la température

$C_f^\infty$ : Concentration d'un composé donné dans la phase polymérique à l'équilibre ( $M.L^{-3}$ )

$C_e^\infty$ : Concentration du même composé dans l'échantillon à l'équilibre ( $M.L^{-3}$ )

$C_0$ : Concentration initiale dans la matrice échantillonnée ( $M.L^{-3}$ )

$C_e$ : Concentration dans la matrice ( $M.L^{-3}$ )

$C_{e,I}$ : Concentration dans la matrice aux limites de la couche de diffusion (interface-matrice fibre) ( $M.L^{-3}$ )

$C_{f,I}$  : Concentration dans la phase polymériques aux limites de la couche de diffusion (interface matrice-fibre) ( $M.L^{-3}$ )

$C_f'$  : Concentration aux limites de la couche de diffusion dans la phase polymérique (interface phase polymère\_support en silice) ( $M.L^{-3}$ )

$a, b$  : Constantes

$a', b'$  : Constantes

$c_1, c_2$  et  $c_3$  : Coefficients de régression

$c_{1(T)}, c_{2(T)}$  et  $c_{3(T)}$  : coefficients de régression dépendants de la température

$C$  : Concentration ( $M.L^{-3}$ )

$C_{sites}$  : Concentration surfacique des sites d'adsorption dans le volume de la fibre ( $sites.L^{-2}$ )

$C_{e(A)}^\infty$  : Concentration à l'équilibre du composé A ( $M.L^{-3}$ )

$C_{e(j)}^\infty$  : Concentration à l'équilibre du composé j dans l'échantillon ( $M.L^{-3}$ )

$C_{f(A)}^\infty$  : Concentration surfacique de A à l'équilibre ( $M.L^{-3}$ )

$C_{0(j)}$  : Concentration initiale dans la matrice du composé j ( $M.L^{-3}$ )

$C_{0,A}$  : concentration initiale dans la matrice du composé A ( $M.L^{-3}$ )

$C_v$  : Constante de vitesse positive ( $T^{-1}$ )

$D_e$  : Coefficient de diffusion dans la matrice ( $L^2.T^{-1}$ )

$D_f$ : Coefficient de diffusion dans la phase polymérique ( $L^2.T^{-1}$ )

$\frac{dC_e}{dx}$  : Gradient de concentration, selon l'axe x perpendiculaire à la surface du polymère, dans la matrice

$\frac{dC_f}{dx}$  : Gradient de concentration, selon l'axe x perpendiculaire à la surface du polymère, dans la phase polymérique

$\frac{dn_f}{dt}$  : Vitesse d'absorption dans la fibre (M.T<sup>-1</sup>)

E : Facteur d'efficacité d'absorption compris entre 0 et 1

F : Flux ou débit massique de composé de la matrice vers la surface du polymère (M.T<sup>-1</sup>)

G : Paramètre dépendant du groupe fonctionnel du composé considéré

$\delta_e$  : Epaisseur de la couche de diffusion dans la matrice (L)

$\bar{h}$  : Coefficient de transfert de masse calculé de façon empirique à partir  $D_e$ , du diamètre de la fibre et des nombres de Reynolds, Schimdt et Nusselt.

H: Constante de Henry (Pa.m<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup>)

K: Coefficient de partage

$K_A$  : Constante d'équilibre d'adsorption du composé A (M.L<sup>-3</sup>)

$K_j$  : Constante d'équilibre d'adsorption du composé j (M.L<sup>-3</sup>)

L : Longueur de la fibre (L)

LQ: limite de quantification (M.L<sup>-3</sup>)

$m_e = \frac{D_e}{\delta_e}$  : Coefficient de transfert de matière dans la matrice (L.T<sup>-1</sup>)

$m_f = \frac{D_f}{\delta_f}$  : Coefficient de transfert de matière dans la fibre (L.T<sup>-1</sup>)

$M_{blancs}$  : Moyenne des aires chromatographiques

n : Nombres d'atomes de carbones de l'alcane ayant le temps de rétention  $t_{r(n)}$

$n_f$  : Quantité extraite de composé (M)

$n_{f(A)}$  : Quantité extraite à l'équilibre de l'analyte A (M)

$p^*$  : Pression de vapeur saturante du composé pur à la température de référence  $T^*$  (M.L<sup>-1</sup>.T<sup>-2</sup>)

P: Constante empirique

$P_p$  : Pression partielle (M.L<sup>-1</sup>.T<sup>-2</sup>)

Q : Coefficient du modèle dépendant de la température

$Q_1, Q_2$  : Constantes empiriques

$Q_g$  : Débit du flux gazeux (L<sup>3</sup>.T<sup>-1</sup>)

R : Constante des gaz parfaits (J.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>)

r : Rayon de la fibre (L)

R<sup>2</sup>: Coefficient de corrélation

S : Surface de la phase polymérique en contact avec la matrice (L<sup>2</sup>)

$S_{blancs}$  : Ecart type des aires chromatographiques

$t_{r(A)}$ : Temps de rétention du composé A (T)  
 $t_{r(n)}$ : Temps de rétention de l'alcane référence élué juste avant A (T)  
 $t_{r(n+1)}$ : Temps de rétention de l'alcane référence élué juste après A (T)  
 $T$ : Température (K)  
 $t$ : Temps d'extraction (T)  
 $t_e$ : Temps d'équilibre (T)  
 $T_{eb}$ : Température d'ébullition  
 $V_e$ : Volume de l'échantillon ( $L^3$ )  
 $V_f$ : Volume de la fibre ( $L^3$ )  
 $X$ : Variable explicative  
 $Y$ : Variable dépendante  
 $\Delta H^{vap}$ : Enthalpie de vaporisation du composé pur ( $J.mol^{-1}$ )  
 $\Delta H_s$ : Enthalpie de sorption dans la phase PDMS  
 $\gamma$ : Coefficient d'activité du composé dans la phase polymérique  
 $\delta_f$ : Epaisseur de la couche de diffusion dans la phase polymérique (L)  
 $\delta_e$ : Epaisseur de la couche de diffusion dans la matrice (L)

## INTRODUCTION GENERALE

Les différentes crises pétrolières des trente dernières années ont conduit les pays industrialisés à mener des politiques énergétiques volontaristes. Elles visent à trouver des substituts au pétrole, pour s'affranchir de la dépendance liée à la concentration géographique des réserves et à leur évolution dans le temps. Pour être exploitables, les carburants de substitution devront être disponibles à grande échelle et concurrentiels. Parmi les options énergétiques possibles on trouve les biocarburants, l'hydrogène, le gaz naturel...L'utilisation des biocarburants en mélange avec l'essence et le gazole pour des concentrations inférieures à 5% est compatible avec le réseau de distribution et les moteurs actuels. Les biocarburants constituent ainsi une solution alternative immédiate permettant une première avancée vers l'abandon du pétrole

Un deuxième paramètre lié au problème du réchauffement climatique et aux effets pousse les pouvoirs publics encouragent la mise en place de nouvelles filières énergétiques permettant de réduire l'émission de gaz à effet de serre. L'emploi de biocarburants est également susceptible de limiter ces rejets, c'est une des mesures préconisées pour respecter le protocole de Kyoto. L'utilisation des biocarburants comme complément aux carburants issus du pétrole est ainsi devenue une réalité comme en témoigne la directive européenne 2003/30/CE.

Parmi les diverses filières de production de biocarburants, une voie de recherche pourrait, à moyen terme, offrir des perspectives intéressantes : Les BTL ou « Biomass to liquid ». Ces biocarburants sont obtenus en transformant, dans une première étape, la biomasse lignocellulosique (résidus céréaliers, forestiers) en gaz par transformation thermochimique à haute température, puis, dans une deuxième étape, ce gaz en gazole, suivant le procédé dit Fischer-Tropsch. Seule la première étape de conversion de la biomasse reste au stade expérimental et demande de nombreuses améliorations et optimisations avant l'implantation d'unités de traitement dans l'industrie. Les enjeux actuels autour de cette technologie sont bien sûr de réduire les coûts de fabrication de biocarburants, d'obtenir le meilleur rendement énergétique possible et, dans les gaz, de limiter la production de goudrons de synthèse qui se distinguent comme le principal verrou technologique de cette filière. Ces goudrons sont des hydrocarbures lourds qui d'une part peuvent nuire au bon fonctionnement du procédé thermochimique et d'autre part empêcher l'utilisation en aval des gaz dans la synthèse Fischer-Tropsch. Ainsi, la concentration en goudrons doit être limitée à  $0,1 \text{ mg.Nm}^{-3}$ .

Le suivi de la quantité de goudrons tout au long de la transformation de la biomasse est donc indispensable. Aujourd'hui, le "Tar Protocol" fait office de technique de référence pour l'échantillonnage des goudrons. Cette méthode, communément adoptée pour les études de gazéification de la biomasse, est cependant très lourde à mettre en œuvre. Elle se caractérise par un système de prélèvement et d'échantillonnage complexe qui fait appel à des solvants organiques. L'inconvénient majeur de cette méthode demeure le seuil de quantification qui reste encore assez limité et qu'il ne permet pas d'envisager un suivi des goudrons à des concentrations inférieures à  $0,1 \text{ mg.Nm}^{-3}$  comme l'exige le monde industriel.

En raison des diverses contraintes et limitations du Tar Protocol, le développement de méthodes alternatives semble donc nécessaire. Deux études qualitatives [BRA1997], [GUE2005] ont mis en évidence la forte potentialité de la Micro-Extraction en Phase Solide (SPME) pour l'échantillonnage des goudrons dans les gaz de synthèse. Cette méthode se révèle, par ailleurs, être simple d'utilisation et autoriserait à l'aide d'une chromatographie gazeuse de type "FAST-GC" une analyse rapide des goudrons sans avoir recours à des extractions par solvants. Le travail, présenté ici, a donc pour objectif de mettre en application cette méthode d'échantillonnage pour la quantification des goudrons.

Ce manuscrit s'articule autour des cinq chapitres suivants:

- Le premier chapitre décrit le contexte de l'étude. Il permet d'aborder la situation énergétique mondiale et environnementale qui explique l'utilisation de la biomasse à des fins énergétiques. Les diverses transformations thermochimiques de la biomasse sont également présentées. Enfin, une description détaillée du Tar Protocol est donnée afin de justifier le recours aux solutions alternatives comme la SPME.
- Avant de pouvoir quantifier les goudrons à l'aide de la SPME, il est important de s'intéresser aux aspects théoriques qui concernent les phénomènes d'extraction et de préconcentration. Ces bases théoriques abordées au chapitre II permettent de mieux comprendre et maîtriser l'extraction quantitative.
- Le chapitre III présente les installations de gazéification et de pyrolyse sur lesquels les échantillonnages ont été effectués ainsi que le dispositif de prélèvement des gaz chauds à partir duquel sont réalisées les extractions par SPME. Dans ce chapitre est également introduit la notion de "composés types" qui constitue une simplification importante de la méthodologie d'échantillonnage. A partir d'analyses réalisées sur les différentes installations, 15 composés types sont ainsi proposés.

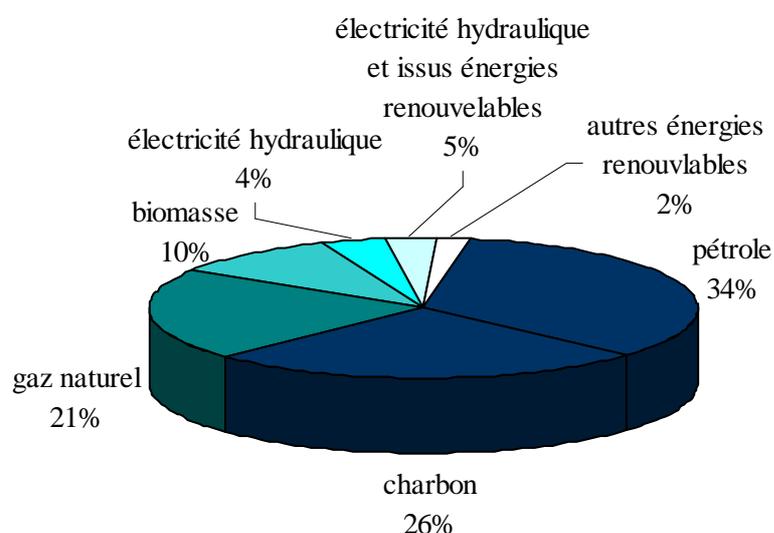
- Le chapitre IV est destiné à l'étalonnage des fibres utilisées en SPME et à la détermination des conditions d'extractions les plus favorables pour la quantification des composés types. Les performances de la SPME ainsi que l'influence de l'humidité et de la pression sur l'extraction sont également traitées.
- Le dernier chapitre a pour but de valider la SPME et de mettre en application la méthode pour la quantification de composés types. Une autre partie de ce chapitre est dédiée à l'élaboration d'un modèle basée sur la thermodynamique permettant de s'affranchir de l'étalonnage de la SPME en vue de la quantification d'autres composés éventuellement présents dans les effluents d'autres procédés thermochimiques.

## **CHAPITRE I : Contexte de l'étude**

## I.1. Contexte énergétique et environnemental

### *I.1.1. Contexte énergétique mondial*

Actuellement, la consommation mondiale d'énergie primaire est estimée à 11,8 Gtep dont 81% proviennent d'énergies fossiles : pétrole, charbon et gaz naturel alors que la part des énergies renouvelables ne s'élève seulement qu'à 12% (biomasse et autres énergies renouvelables) comme le montre la figure suivante.



**Figure I.1 : Répartition de la consommation mondiale d'énergie primaire en 2006 [ENE2006]**

La demande énergétique mondiale devrait augmenter en raison de la croissance démographique et économique, notamment dans les pays en voie de développement. Selon l'Agence Internationale de l'Energie (AIE), la demande mondiale en énergie primaire pourrait atteindre 17 Gtep en 2030, soit un taux de croissance moyen de 1,6 % par an, sur les 25 prochaines années [IFP2007]. Les prévisions tendent à montrer qu'une augmentation de l'utilisation des énergies fossiles est également à prévoir même si leur part dans la production énergétique mondiale peut être globalement réduite dans le plus optimiste des scénarios. Ceci pose deux problèmes d'ordre majeur pour l'environnement et l'état des réserves naturelles en combustibles fossiles.

Dans une telle perspective et en absence d'avancée scientifique dans le domaine, la moitié des réserves prouvées de pétrole, évaluées à environ 145Gtep, seront consommées entre 2000 et 2020, ainsi qu'un tiers de celles de gaz naturel, actuellement aux alentours de 150 Gtep [TIS1994]. Les réserves de charbon quant à elles sont probablement 5 à 10 fois plus

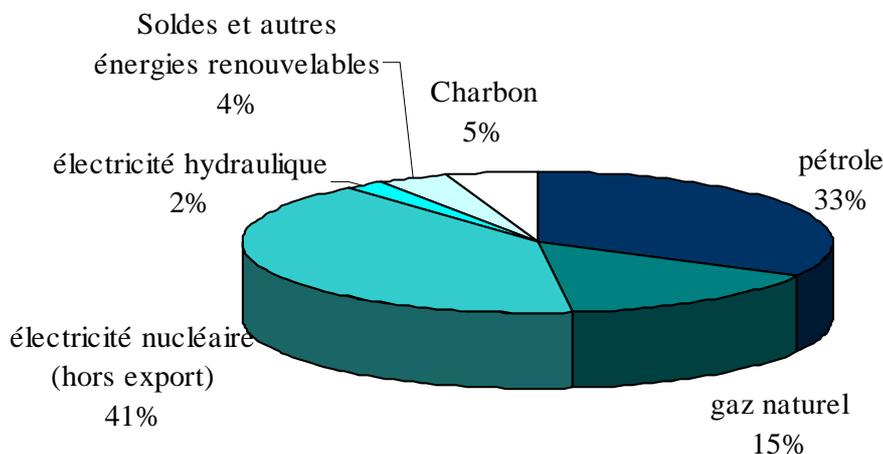
élevées mais posent des problèmes accrus d'environnement. La production d'énergie égale les émissions de CO<sub>2</sub> issues du charbon sont deux fois plus importantes que celles issues du gaz naturel. Les projections à plus long terme évoquent une demande annuelle d'énergie de 18 à 25 Gtep en 2050, dont 8 à 12 Gtep seraient attendues du pétrole et du gaz. Les réserves actuellement prouvées de pétrole ne suffiraient pas à satisfaire une telle demande, celles de gaz permettraient d'atteindre tout juste cette date. Même l'hypothèse d'un plafonnement des consommations mondiales à partir de 2020 (c'est-à-dire une diminution sévère de la demande des pays industrialisés, en parallèle à l'augmentation de celle des pays en développement) nécessiterait, pour atteindre la fin du siècle, un accroissement des réserves par une mobilisation des ressources ultimes, qui ne sont actuellement pas considérées comme réserves prouvées. Parallèlement à l'épuisement des réserves, l'augmentation des besoins se répercute sur les prix des énergies fossiles. En effet, les difficultés d'approvisionnement se traduisent par un renchérissement des énergies fossiles. Ainsi, le prix du baril de pétrole a plus que doublé depuis 2004 et a dépassé aujourd'hui la barrière des 130 \$. Cependant, l'offre et la demande ne sont pas les seuls facteurs influençant le cours de l'énergie. Il dépend aussi largement et façon moins maîtrisée de la situation géopolitique ou même spéculative.

Aujourd'hui, le lien entre la consommation d'énergies fossiles depuis un siècle et demi et le changement climatique est maintenu pour hautement probable par une majorité de scientifiques concernés. Plusieurs conférences internationales ont d'ailleurs été tenues à ce sujet notamment pour établir, dans une démarche progressive, des directives internationales et faire prendre conscience aux puissances mondiales de l'impact de leurs émissions sur l'environnement et le climat (Annexe A). L'augmentation de l'utilisation des énergies fossiles suscite par conséquent des inquiétudes. Ce constat est d'autant plus inquiétant qu'il est possible que des pays comme la Chine et l'Inde fondent de façon légitime leur développement sur les ressources locales constituées essentiellement de charbon. Dans vingt ans, ces deux pays produiront autant de CO<sub>2</sub> que les émissions actuelles cumulées de l'Europe et de l'Amérique.

### ***1.1.2. Contexte énergétique en France***

La France fait partie des dix plus gros consommateurs d'énergie au monde avec 273,2 Mtep en 2006 et acquitte une facture de 46,2 milliards d'euros soit 2,6% du PIB [DGE2007-1]. Cependant, le pays ne dispose sur son territoire que de réserves énergétiques très limitées

qui l'obligent à importer une partie de son énergie et notamment des combustibles fossiles en grande proportion. De ce fait, la France est tributaire du marché international. Afin de limiter l'exposition de son économie aux fluctuations des prix des combustibles fossiles, la France a établi une politique énergétique qui contribue à son indépendance vis-à-vis du pétrole, du gaz et du charbon. Dans cette démarche, le pays s'est tourné vers les énergies assurant un approvisionnement fiable à long terme et/ou qui garantissent une certaine stabilité des prix. Ainsi, le nucléaire s'est imposé comme la source principale d'électricité et représente aujourd'hui 41% de l'énergie primaire produite soit 112 Mtep (voir la figure I.2). Avec ce chiffre, la France est le deuxième producteur d'électricité nucléaire au monde derrière les Etats-Unis.



**Figure I.2 : Répartition de la consommation Française d'énergie primaire en 2006**  
[DGE2007-2]

La France reste encore dépendante des énergies fossiles (gaz naturel, pétrole et charbon) à hauteur de 53% ce qui la fait figurer néanmoins à la 7<sup>ème</sup> place des pays les moins émetteurs de CO<sub>2</sub> dans l'OCDE (Organisation de Coopération et de Développement Economique). Afin de réduire progressivement la part des énergies fossiles, la loi de programme du 13 juillet 2005 qui fixe les orientations de la politique énergétique prévoit, dans une éthique de développement durable et de réduction des émissions de CO<sub>2</sub> :

- la baisse moyenne de l'intensité énergétique finale d'au moins 2% par an à partir de 2015 et de 2,5% sur 2015-2030
- la production de 10% des besoins énergétiques à partir de sources renouvelables d'ici 2010

- l'incorporation de biocarburants et autres carburants d'origine renouvelable, à hauteur de 5,75% d'ici la fin 2008 et 7% en 2010 en application à la directive Européenne du 8 mai 2003 [PEC2003]

La réalisation des objectifs en matière de biocarburants mobilise aujourd'hui plusieurs organismes de recherche. Cette synergie permet de faire de nombreuses avancées technologiques pour l'amélioration de la production et de la qualité des biocarburants.

## **I.2. Les biocarburants**

### ***I.2.1. La biomasse***

#### **I.2.1.1. Présentation**

La biomasse, qui sert notamment à la fabrication de biocarburants, désigne de manière générale l'ensemble des matières organiques végétales ou animales pouvant produire de l'énergie. Elle peut avoir des origines très diverses : bois, déchets des industries de transformation du bois, déchets agricoles (pailles, lisiers, etc...), fraction fermentescible des déchets ménagers et des industries agro-alimentaires, biogaz de décharge ou produits de méthanisation (boues d'épuration, décharges, etc...). L'intérêt de l'utilisation de la biomasse d'origine végétale à des fins énergétiques réside dans le fait qu'elle n'a pas d'impact significatif sur l'effet de serre. Au bilan, la quantité de CO<sub>2</sub> émis par la combustion des biocarburants est équivalente à celle produite par la dégradation naturelle de la biomasse. Dans un souci de cohérence et de développement durable, il faut néanmoins veiller à ce que les procédés de transformation de la biomasse en biocarburants ne génèrent pas eux-mêmes de CO<sub>2</sub> ou ne provoquent pas d'autres formes de pollution.

#### **I.2.1.2. Ressources [VEX2005]**

La forêt mondiale représente entre 2,4 et 6 milliards d'hectares dont 125 millions seulement sont des forêts cultivées. Le potentiel facilement mobilisable serait de l'ordre de plusieurs milliards de tep de biocarburant en 2050. La biomasse serait donc en mesure de répondre à une part importante des besoins mondiaux pour les transports en 2050. La production mondiale annuelle de biomasse est estimée à 220 milliards de tonnes de matières

sèches. Cela équivaldrait à 110 Gtep en énergie primaire et 33 Gtep finales après transformation en biocarburants. Les fourchettes de production mondiale d'énergie finale à partir de la biomasse sont donc très larges. Selon l'AIE, cette production en 2050 serait comprise entre 3 et 27 Gtep d'énergie primaire, pouvant donner entre 1 et 10 Gtep de biocarburants de synthèse. Le Groupe Intergouvernemental sur l'Evolution du Climat (GIEC), lui, donne un chiffre moyen de 10,5 Gtep de primaires en 2050, pouvant donner 3,7 Gtep de biocarburants de synthèse. Cependant, ces chiffres ne prennent pas en compte d'une part, la valorisation énergétique des déchets (notamment déchets agricoles et déchets de bois) qui pourraient être utilisés pour produire de l'énergie et d'autre part, le développement potentiel important des forêts en zone tempérée ou froide. La biomasse pourrait donc contribuer pour 10 à 30% des besoins d'énergie mondiale en 2050 estimés entre 18 et 25 Gtep.

Actuellement en France, la production énergétique primaire à partir de la biomasse représente 12 Mtep par an. La forêt occupe 15 millions d'hectares en France et produirait environ 70 millions de tonnes de biomasse sèche (soit 30 millions de tonnes de bois et 40 millions de tonnes de déchets de bois). Seule une partie de cette production est réellement utilisée (environ 20 millions de tonnes de bois et 15 millions de tonnes de déchets de bois). Certaines forêts âgées et non entretenues ont une production pratiquement nulle. La forêt française a crû en moyenne de 35 000 ha/an depuis 1830. Avec une croissance de 73 000 ha/an sur les douze dernières années, ce mouvement est même en voie d'accélération. D'ici 2050, il y aura donc 2 à 4 millions d'hectares supplémentaires en France. D'autres terrains pourraient être également exploités (landes, prairies inutilisées, bords de routes, haies...). Ces terres représentent entre 8 et 10 millions d'hectares. En 2050, des surfaces importantes, non consacrées à la production alimentaire pourraient ainsi être utilisées pour produire de la biomasse en France: 3 à 5 millions d'hectares de forêt existante pourraient produire 3 à 5 Mtep (1tep/ha), 2 à 3 millions d'hectares de forêts nouvelles avec culture d'arbres à croissance rapide pourraient produire 5 à 7,5 Mtep (2,5 tep/ha) et l'exploitation de 2 à 4 millions d'hectares de terres agricoles en jachère pourraient produire 4 à 8 Mtep (2 tep/ha). À cela, il faut rajouter 10 à 15 Mtep qui pourraient venir de traitements de déchets (déchets de l'industrie du bois, déchets agricoles, déchets ménagers...). Il serait alors possible d'obtenir entre 22 et 35 Mtep de carburants de synthèse par cette filière [ROY2005].

Il est important de noter toutefois que l'utilisation de certaines ressources végétales en tant que matières premières pour la production de biocarburants pourrait entrer en compétition avec leur exploitation pour l'alimentation.

### I.2.1.3. Filières de valorisation de la biomasse

Bien que la composition chimique soit globalement toujours la même - carbone, hydrogène et oxygène – la biomasse peut être de nature très variée. Ainsi, on distingue trois types de biomasses qui sont exploitées dans des filières de valorisation énergétique différentes comme le montre la figure I.3:

- la biomasse riche en substances glucidiques (céréales, betteraves et cannes à sucres, maïs) est facilement hydrolysable et se prête mieux à des procédés de valorisation par fermentation ou par distillation.
- la biomasse oléagineuse quant à elle est riche en lipides (colza, soja, palme, tournesol et jatropha). Les huiles qui en sont extraites peuvent être utilisées comme carburants dans les moteurs diesel.
- la biomasse lignocellulosique (herbe, bois, paille, bagasse de canne à sucre, fourrage, etc...) qui représente 70% de la biomasse totale est constituée de lignine, de cellulose et d'hémicellulose. Sans traitement préalable, la matière lignocellulosique est difficilement hydrolysable. Sa valorisation privilégiera par conséquent les procédés par voie sèche dits thermochimiques.

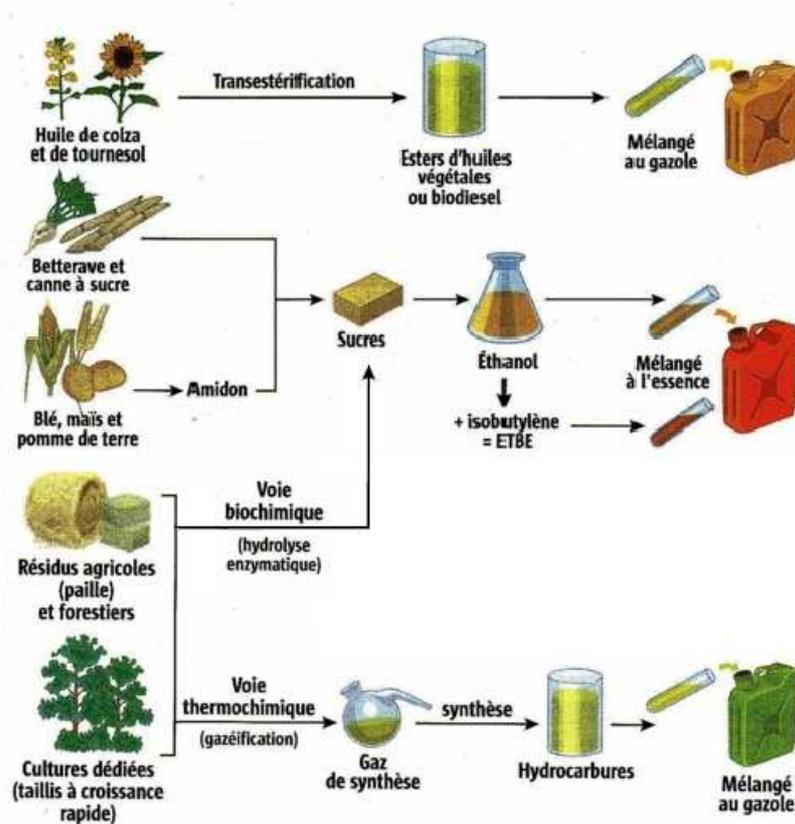


Figure I.3: Principales filières de transformation de la biomasse en biocarburants [OES2006]

## **I.3. Les transformations thermochimiques**

Les procédés thermochimiques permettent dans un premier temps de transformer la biomasse, solide et hétérogène, en combustibles gazeux ou liquides plus faciles à manipuler et à transporter. Ensuite, ces combustibles (huiles de pyrolyse ou de liquéfaction, gaz de synthèse) sont soit utilisés directement pour la production de chaleur et d'électricité, soit converti en biocarburants liquides. On distingue essentiellement 4 types de conversions thermochimiques qui sont l'extraction par fluide supercritique, la liquéfaction directe, la pyrolyse et la gazéification. Seuls les procédés de pyrolyse et gazéification à l'origine de ce travail sont détaillés dans la suite.

### ***1.3.1. La pyrolyse***

Les procédés de pyrolyse ou thermolyse sont basés sur des processus de décomposition thermochimiques de la biomasse par réaction endothermique, en atmosphère réductrice. Dans ce types de procédés, l'apport de chaleur nécessaire à la pyrolyse est fourni, soit par chauffage indirect, à partir d'une source de chaleur extérieure, soit, par apport interne, par combustion d'une partie de la charge. Les produits de la décomposition sont à la fois des gaz, des huiles et des solides ou coke de pyrolyse, en proportions dépendantes du niveau de température de traitement, et du temps de séjour du solide dans le procédé. Ainsi, les procédés en pyrolyse rapide, favorisent la formation de gaz à haute température et de liquides à plus basse température en minimisant la production de coke. Au contraire, en pyrolyse lente, à moyenne température, c'est la production de coke qui est privilégiée (voir tableau I.1), le gaz produit étant brûlé séparément pour réaliser l'apport endothermique de la réaction. Ainsi, à l'issue de la pyrolyse, trois phases sont potentiellement valorisables:

- La fraction gazeuse non condensable constituée principalement d' $H_2$ , de CO, de  $CO_2$  et d'hydrocarbures légers ( $CH_4$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_2H_6$ ,  $C_2H_2$ ). Ce gaz de synthèse peut selon sa composition servir soit à alimenter des piles à combustibles et moteurs à hydrogène soit permettre la synthèse de biocarburant après traitement.
- la fraction liquide ou huile de pyrolyse contenant des composés organiques condensables. L'utilisation de ces huiles dans les moteurs Diesel est possible moyennant un hydrotraitement préalable pour éviter les problèmes liés à

l'instabilité et à la viscosité des huiles. Cependant, l'option qui semble la plus prometteuse est la gazéification des huiles pour la production de gaz de synthèse, puis de biocarburants.

- le résidu solide ou coke contenant l'essentiel des composés minéraux. Au même titre que les huiles, il peut être gazéifié après épuration pour la production de gaz de synthèse. Toutefois, le coke peut s'avérer très difficile à épurer et de ce fait, difficile à valoriser en tant que combustible secondaire. En pyrolyse rapide, il pourra être brûlé pour fournir l'apport endothermique nécessaire à la pyrolyse.

<b>Phase privilégiée</b>	<b>Conditions</b>	<b>Rendements</b>
<b>Gaz</b>	Pyro-gazéification Chauffage rapide (>100°C/s) T° élevée (>800°C)	Gaz : 70-80 % en masse énergétique : 80%
<b>Liquide (huiles)</b>	Pyrolyse rapide Chauffage rapide (>100°C/s) T° faible (500°C)	Huiles : 50-80% en masse énergétique : 75%
<b>Solide (charbon)</b>	Pyrolyse lente, carbonisation Chauffage lent (<50°C/min) T° faible (500°C)	Solide : 25-35% en masse énergétique : 60%

**Tableau I.1: Conditions opératoires des différentes pyrolyses [BAL2006]**

### **1.3.2. La gazéification**

Une voie alternative à la pyrolyse est la gazéification, dans laquelle les résidus carbonés issus du traitement thermique sont convertis en gaz combustibles, par réactions à très hautes températures avec un agent de gazéification, le résidu solide n'étant alors constitué que des fractions minérales de la biomasse entrante. Ce procédé, contrairement à la pyrolyse qui est associé à une conversion de la biomasse à basse température, privilégie uniquement la production du gaz.

La biomasse préalablement séchée et broyée, subit une thermolyse à 500-600°C. Cette étape permet de convertir 70% de la matière sèche en gaz et 30% en résidu carboné. L'opération suivante est la gazéification du carbone vers 900-1000°C en présence d'un agent oxydant tel qu'un mélange air/vapeur d'eau ou oxygène/vapeur d'eau. Elle permet ainsi une oxydation partielle ou complète du résidu carboné respectivement en CO<sub>2</sub> ou CO. A l'issue de la gazéification, le gaz de synthèse formé est principalement constitué comme en pyrolyse de CO et H<sub>2</sub>.

### **I.3.2.1. La conversion catalytique selon Fisher-Tropsch**

Le gaz de synthèse formé à partir de la pyrolyse ou de la gazéification de la biomasse peut être employé d'une part pour alimenter les moteurs à hydrogène et les piles à combustibles moyennant une séparation préalable de l'hydrogène et d'autre part pour produire, selon le procédé Fisher-Tropsch (annexe B), des hydrocarbures directement utilisables en mélange ou pur dans les moteurs habituels. Cette voie de production de biodiesel ou BTL (Biomass To Liquid) se révèle être une application prometteuse et viable économiquement. A échelle industrielle, le procédé Fischer-Tropsch placé en aval d'unité de pyrolyse ou de gazéification permettrait ainsi de produire de grandes quantités de biocarburants.

### **I.3.2.2. Verrou technique majeur: Les goudrons**

Le gaz de synthèse, qu'il soit issu de la gazéification ou de la pyrolyse entraîne avec lui sous l'effet des températures élevées et de façon non maîtrisée, des composés organiques lourds appelés goudrons générés par la décomposition thermique. Ces goudrons, identifiés précédemment comme la fraction liquide en pyrolyse, se condensent facilement sur les points froids ce qui provoque un encrassement des conduites et une perte d'efficacité des échanges thermiques. Par ailleurs, les goudrons peuvent former du coke par cokage ou des suies par polymérisation. Leur présence pose également un problème au niveau de la conversion catalytique des gaz. En effet, en raison du refroidissement et de la compression des gaz nécessaire pour la synthèse Fischer-Tropsch certains goudrons atteignent à leur point de condensation et se déposent sur les catalyseurs alors rendus inefficaces. L'activité catalytique se trouve donc diminuée impliquant des baisses de rendement.

Bien que les goudrons ne soient pas l'unique source d'empoisonnement des catalyseurs (particules, sels métalliques, composés inorganiques soufrés, chlorés et azotés), ils restent néanmoins le polluant le plus difficile à éliminer [TIJ2002]. C'est en sens qu'ils constituent le principal verrou technique dans le développement et l'application de la pyrolyse et de la gazéification pour la production de biocarburant à partir de biomasse lignocellulosique.

## I.4. Les goudrons

Il est difficile de trouver une définition des goudrons qui soit adoptée unanimement par l'ensemble des scientifiques travaillant sur les procédés thermochimiques. Certains auteurs les ont définis comme l'ensemble des composés ayant une masse molaire supérieure à celle du benzène. Pour d'autres, les goudrons sont des composés dont la température d'ébullition est supérieure à 150°C ou qui sont potentiellement condensables dans les conditions de pression et température de la synthèse Fisher-Tropsch. De manière générale, les goudrons ou "Tars" désignent un mélange complexe d'hydrocarbures aliphatiques ou aromatiques d'un à plusieurs cycles pouvant contenir ou non un hétéroatome.

### ***1.4.1. Approche qualitative: nature, composition et classification***

La composition en goudrons dans un gaz de synthèse dépend directement des conditions opératoires (température, pression, atmosphère oxydante ou non, temps de séjour), du type de réacteur utilisé et de la nature de la biomasse. Le tableau I.2 donne un exemple représentatif de l'influence de la température et du type de procédé sur la composition et la nature des goudrons. Ce tableau n'est pas exhaustif et présente les goudrons les plus souvent rencontrés dans les conditions décrites et dans des proportions importantes.

<b>Pyrolyse Flash Standard (450–500°C)</b>	<b>Pyrolyse Flash Haute Température (600–650°C)</b>	<b>Gazéification Conventionnelle Vapeur (700–800°C)</b>	<b>Gazéification Vapeur Haute Température (900–1000°C)</b>
Acides Aldéhydes Cétones Furanes Alcools Dérivés oxygénés complexes Phénols Gaïacols Syringols Phénols complexes	Benzènes Phénols Catéchols Naphtalènes Biphényles Phénanthrènes Benzofuranes Benzaldéhydes	Naphtalènes Acénaphthylènes Fluorènes Phénanthrènes Benzaldéhydes Phénols Naphthofuranes Benzanthracènes	Naphtalènes* Acénaphthylène Phénanthrène Fluoranthène Pyrène Acéphénanthrylène Benzanthracènes Benzopyrènes HAP M=226 g.mol <sup>-1</sup> HAP M=276 g.mol <sup>-1</sup>

\* A haute température, certains naphtalènes comme les méthylnaphtalènes sont dégradés en simple naphtalène.

**Tableau I.2 : Composition chimique des principaux goudrons issus de la biomasse en fonction de la température et du procédé de traitement [ELL1987]**

Devant la complexité et le nombre important de goudrons présents dans les gaz de synthèse, des classifications sont apparues de manière à pouvoir comparer les différents procédés et études liées à la dégradation thermique de la biomasse. Ainsi, Evans et Milne [EVA1987]

présentent une classification découpée en 4 catégories et liée directement au mécanisme de formation des goudrons dont il sera question au paragraphe I.4.2.2:

- les goudrons primaires majoritaires entre 400 et 600°C, ils se caractérisent par des produits dérivés de la cellulose tels que le lévoglucosan, l'hydroxyacétaldéhyde, et les furfurals ainsi que les dérivés analogues de l'hémicellulose et les méthoxyphénols dérivés de la lignine.
- les goudrons secondaires prépondérants entre 600 et 800°C sont constitués de composés phénoliques et oléfiniques.
- les goudrons tertiaires alkylés qui incluent les dérivés aromatiques méthylés tels que le toluène, l'indène et les isomères du méthylacénaphthylène et du méthyl-naphthalène.
- les goudrons tertiaires condensables sont des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) non substitués tels que le naphthalène, l'acénaphthylène, l'anthracène/phénanthrène, le pyrène. Ils sont produits préférentiellement entre 800 et 1000°C.

Dans une autre approche, Perez et al. [PER1997] ainsi que Corella et al. [COR2002] ont classé les goudrons en deux groupes, ils sont "faciles à détruire" lorsqu'ils caractérisent les goudrons les plus réactifs correspondant aux goudrons primaires de la classification de Milne et Evans et "difficiles à détruire" pour les goudrons les moins réactifs correspondant aux goudrons tertiaires.

Une autre classification a été développée par le consortium Européen "Tar Protocol" dans laquelle les goudrons sont classés suivant leurs capacités à se condenser (tableau I.3). Cette classification demeure toutefois moins générale que celle de Milne et Evans car elle ne prend en compte que les composés aromatiques.

## ***1.4.2. Approche quantitative***

### **1.4.2.1. Influence du type de procédé**

Le procédé utilisé pour la transformation de la biomasse a une forte influence sur la qualité et le niveau de pureté des gaz. Le tableau I.4 donne les ordres de grandeur des concentrations en goudrons rencontrés dans divers réacteurs de gazéification.

Classe	Propriétés	Principaux composés
1	Goudrons très lourds indétectables en chromatographie gazeuse > coronène (C <sub>24</sub> H <sub>12</sub> )	Goudrons gravimétriques
2	Aromatiques hétérocycliques (ex : O, N ou S), composés très solubles dans l'eau car polaires	Pyridine, phénol, crésol, quinoline
3	Aromatiques légers avec 1 noyau, ne posent pas de problème de condensation ni de solubilité	Xylène, styrène, toluène (exclus: benzène)
4	Aromatiques légers avec 2 ou 3 noyaux (HAP légers), condensent à des concentrations relativement élevées et des températures moyennes	Naphtalène, biphényle, acénaphthylène, fluorène, phénanthrène, anthracène
5	Aromatiques avec 4 à 7 noyaux (HAP lourds), condensent à haute température et faible concentration	Fluoranthène, pyrène, chrysène, benzofluoranthène, benzopyrène, perylène

**Tableau I.3: Système de classification des goudrons mis en place par le "Tar Protocol" [KIE2004] [VAN2006]**

Technologie	Concentration en goudrons (g.Nm <sup>-3</sup> )			Remarques
	Min	Max	I.R.	
<u>Lit fixe:</u>				
- Updraft (Contre-courant)	1	150	20 - 100	- prédominance des goudrons primaires
- Downdraft (Co-courant)	0,04	6	0,1 - 1,2	- exclusivement des goudrons tertiaires
<u>Lit mobile:</u>				
- Lit fluidisé circulant	< 0,1	23	1 - 15	- mélange de goudrons secondaires et tertiaires
- Lit entraîné	< 1	30	1 - 15	

*I.R. : intervalle représentatif, gamme dans laquelle se situent la plupart des procédés étudiés*

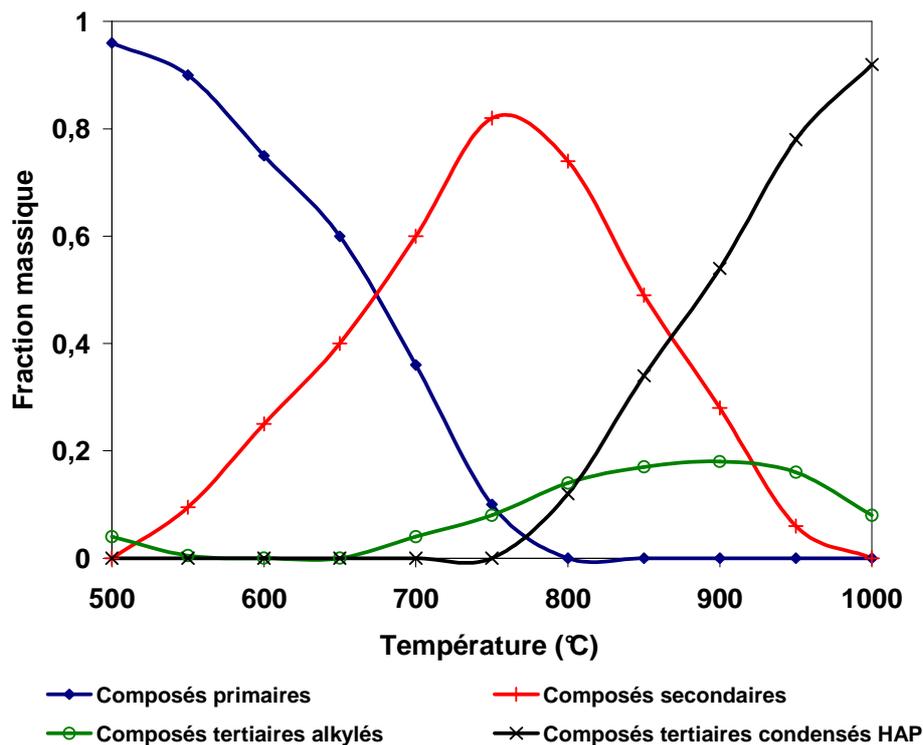
**Tableau I.4 : Concentrations en goudrons des gaz en sortie de différents procédés de gazéification (annexe C bis) [GRA1993], [NEE1999], [STA1998].**

#### 1.4.2.2. Evolution des goudrons en fonction de la température

D'après Yu et Brage [YU1997], [BRA1996], un accroissement de la température de pyrolyse provoque une diminution de la concentration totale de goudrons dans le gaz de synthèse. Ces résultats corroborent ceux de Morf et al. [MOR2002] qui rapporte une réduction de la teneur en goudrons dans les effluents gazeux d'un facteur 10 environ entre 500 et 1000°C. Bien que l'augmentation de température soit un avantage, elle favorise aussi la production de goudrons polyaromatiques lourds qui sont les plus problématiques [MCG2001]. De manière générale, la température va avoir une influence sur les mécanismes de formation

des goudrons et en particulier sur chacune des 4 classes de goudrons de la classification de Milne et Evans. La figure I.4 donne la distribution et l'évolution de ces 4 classes en fonction de la température de pyrolyse.

La teneur en goudrons primaires caractérisée par la présence de composés oxygénés diminue avec la température pour atteindre une valeur nulle vers 800°C. Selon les travaux de Milne et Demirba [DEM2000], [MIL1998], ces composés sont suspectés d'être d'importants précurseurs dans la formation des goudrons secondaires constitués principalement de dérivés du phénol et de composés monoaromatiques. A leur tour, ces goudrons connaissent un pic de formation vers 760°C qui disparaît autour de 1000°C. Les phénols sont des constituants importants dans la formation de goudrons lourds. Il a été démontré dans plusieurs études [DEM2000], [MCG2001], [HAJ2001] qu'ils sont d'importants précurseurs de la formation des HAP. En résumé, une hausse de température favorisera donc la formation des composés tertiaires condensables au détriment de goudrons "intermédiaires" plus légers.

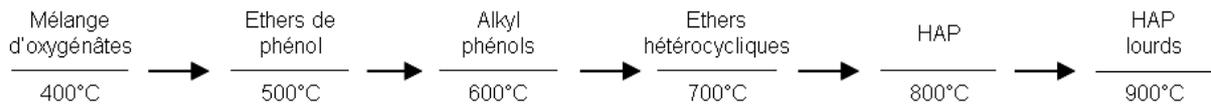


**Figure I.4: Distribution des goudrons de pyrolyse en fonction de la température pour un temps de séjour de 0,3 s dans un réacteur piston [EVA1997], [BAU2006]**

L'évolution de la composition et de la nature des goudrons en fonction de la température est résumée à la figure I.5. La maturation des goudrons est un processus en

plusieurs étapes qui fait intervenir des mécanismes radicalaires fortement favorisés aux températures employées [MOR2001] dans les procédés de traitement de la biomasse.

L'évolution des goudrons en gazéification suit les mêmes tendances. En effet, Baker et al. [Baker 1988] ont observé une diminution de la concentration en goudrons d'un facteur de 5 lors d'un accroissement de température de gazéification de 750 à 950°C et qui coïncide au-delà de 800°C, à une augmentation de la taille des molécules.

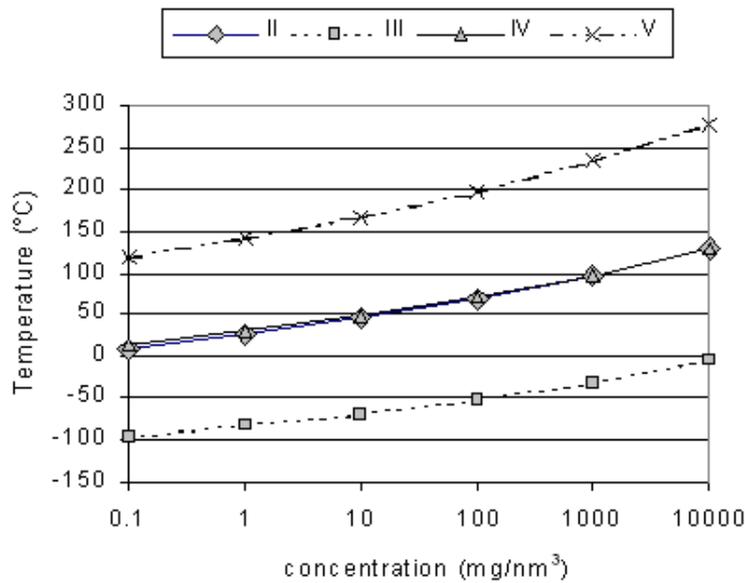


**Figure I.5: Maturation des goudrons proposée par Elliott, en fonction de la température à 300 ms et pour un temps de résidence de 0,3s [ELL1987]**

### **I.4.3. Condensation des goudrons**

Le problème soulevé par les goudrons est lié à la capacité qu'ont ces composés à se condenser dans les conditions de température et de pressions des procédés. La condensation d'un composé débute dès lors que sa pression partielle est égale ou supérieure à sa pression de vapeur saturante à température et pression données. ECN (Energy research Centre of the Netherlands) a développé un modèle de calcul du point de condensation à partir d'une composition donnée de goudrons. Le modèle est basé sur la loi des gaz parfaits, le mode de calcul utilise la loi de Raoult et les données d'équilibre vapeur/liquide pour chacun des goudrons présents. Le point de condensation dépend principalement de la concentration des goudrons les plus lourds (HAP). La figure I.6 représente la température ou le point de condensation de 4 familles de goudrons (de la classification "Tar protocol") de compositions données en fonctions de leur concentration.

A pression et température ambiante, les goudrons de classe 5 condensent à très faible concentration (inférieure à 0,1 mg.Nm<sup>-3</sup>). Leur point de condensation (120°C) est plus élevé que celui des goudrons de classes 2, 3 et 4. Les goudrons de classe 3 ne condensent pas à des concentrations inférieures à 10 g.Nm<sup>-3</sup> pour des températures supérieures à 0°C, ils ne condensent qu'à forte concentration. C'est pourquoi ces composés posent peu de problèmes d'encrassement des machines.



**Figure I.6: Température de condensation de chaque classe de goudrons en fonction de leur concentration**

#### **I.4.4. Destructures des goudrons**

Selon le procédé (Annexe C), de 0,1 à 100 g.Nm<sup>-3</sup> de goudrons sont formés dans les gaz [GRA1993], [NEE1999]. Or, la concentration maximale tolérée par la synthèse Fischer-Tropsch est estimée à 0,1 mg.Nm<sup>-3</sup> [GRA1993], ce qui correspond à la limite à partir de laquelle commence la condensation des composés les plus lourds. La valorisation des gaz de synthèse produits à partir des procédés de pyrolyses et de gazéification de la biomasse passe donc obligatoirement par l'abattement des teneurs en goudrons. Une des solutions consiste à limiter la formation des goudrons à la source c'est à dire lors de la décomposition de la biomasse en incorporant dans le lit du réacteur des catalyseurs (olivine, dolomite) favorisant la production de CO et H<sub>2</sub> [DEV2005]. Une seconde voie de recherche est tournée, quant à elle, sur la destruction des goudrons en aval des réacteurs thermochimiques (annexe D). Les méthodes développées fonctionnent sur le craquage catalytique et/ou thermique mais aussi par lavage à basse température. Han et al. [Han 2006] ont étudié l'impact de différents traitements sur l'élimination des particules et des goudrons. Les traitements appliqués ont un effet certain sur l'élimination des particules, mais restent relativement limités en ce qui concerne la réduction des goudrons. Une étude de l'ECN [Boerrigter 2004] traite également de l'efficacité des méthodes d'élimination des goudrons. Ainsi, plus de 60% des goudrons sont éliminés par lavages (par solvant ou à l'eau) pour atteindre des quantités variant de 1 à 3 g.Nm<sup>-3</sup> qui restent encore trop élevés. En revanche, les charbons actifs sont de très bons adsorbants pour les

composés organiques et les craqueurs de goudrons sont également très efficaces sur ces composés. Ces deux dernières techniques permettent donc de débarrasser quasi-totalement les gaz de synthèse des goudrons qu'ils contiennent pour se rapprocher des spécifications. du procédé Fischer-tropsch.

#### ***1.4.5. Le suivi des goudrons***

De manière générale, l'analyse des gaz tout au long du processus de décomposition thermique permet de donner des indications sur la qualité de la pyrolyse ou de la gazéification mais surtout elle permet de mieux comprendre, à travers l'identification des goudrons, les mécanismes de formation et de destructions de ces derniers. Le suivi des goudrons en aval des unités de purification des gaz est aussi un élément indispensable pour juger de l'efficacité du traitement par rapport aux spécifications requises par le procédé Fisher-Tropsch.

Cependant, l'analyse des goudrons et plus particulièrement leur échantillonnage en milieu extrême (températures et pressions élevées, forte humidité) se révèlent être une tâche délicate. La difficulté est d'avoir un échantillon qui, dans des conditions de laboratoire, soit représentatif le plus possible des gaz de synthèse. Il convient également d'ajouter que l'échantillonnage doit permettre une quantification des goudrons en dessous des  $0,1 \text{ mg.Nm}^{-3}$  avec une mise en œuvre peu coûteuse.

### **I.5. Les techniques d'échantillonnages des goudrons**

#### ***1.5.1. La méthode de référence: le "Tar Protocol" [NEEFT]***

##### **I.5.1.1. Définition**

Cette technique est basée sur l'échantillonnage discontinu des gaz de synthèse contenant des particules et des goudrons dans des conditions isocinétiques. Le système d'échantillonnage est composé de plusieurs dispositifs de piégeage : un filtre à particules chauffé, un condenseur et une série de barboteurs contenant des solvants. Un dispositif de chauffage des lignes d'échantillonnage permet d'éviter en partie la condensation des goudrons avant les dispositifs prévus à cet effet. Le procédé d'échantillonnage est constitué de 4 modules (figure I.7) et de sous-modules dont les caractéristiques sont données dans le tableau I.5. L'ensemble de la procédure d'échantillonnage est donnée en annexe E. Bien que la notion

de représentativité de l'échantillon ne soit jamais abordée clairement par les concepteurs du Tar Protocol, il semble que l'hypothèse est faite que, sans l'apparition de phénomènes de condensation et de dépôts, l'échantillon est représentatif du gaz chaud et que le système de prélèvement n'influence pas la chimie réactive du milieu.

### I.5.1.2. Principes des différents modules

#### a) Module 1 : vannes d'échantillonnage

Ce module est constitué d'un système de vanne d'échantillonnage et d'une canne isocinétique chauffée qui permet le prélèvement des gaz, que ce soit dans un réacteur sous pression ou non. Les lignes de prélèvements sont en générale maintenues à des températures supérieures à 350°C afin de minimiser la condensation des goudrons lourds (figure I.6).

#### b) Module 2 : filtre gravimétrique

Un filtre gravimétrique permet de récupérer des particules en sortie du réacteur. En effet, ces particules pourraient entraîner le colmatage des supports de prélèvement situés en aval (condenseur et barboteurs). Le filtre est chauffé pour éviter au maximum le piégeage des goudrons et privilégier celui des particules. Toutefois, une extraction par solvant permettra de libérer les goudrons éventuellement adsorbés sur les particules.

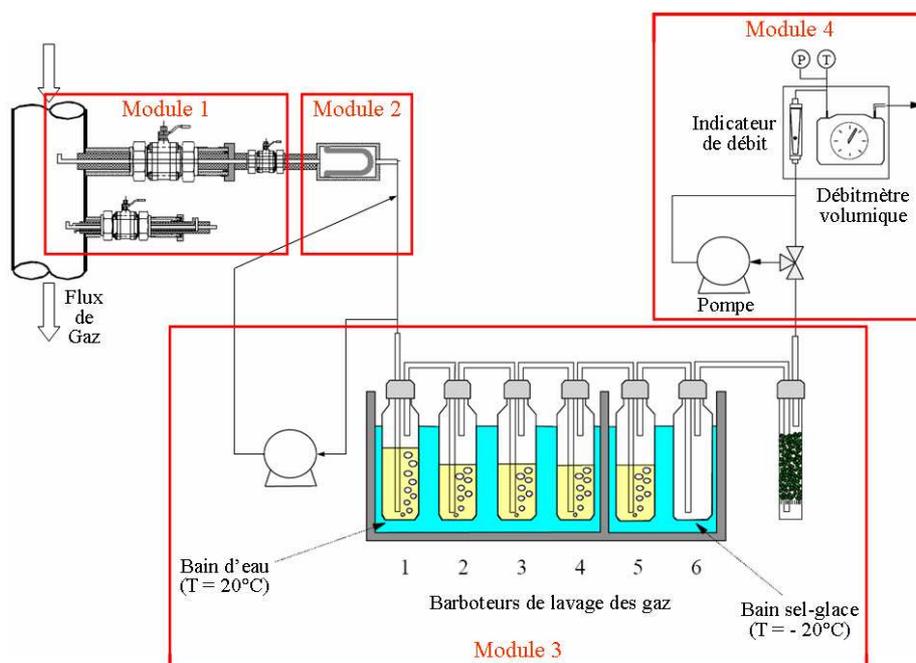


Figure I.7 : Modules d'échantillonnage par barboteurs des goudrons de pyrolyse/gazéification.

	<b>Fonction</b>	<b>Equipement</b>
<b>Module 1</b> : Conditionnement des gaz	Refroidissement des gaz, dépressurisation	Vannes, soupapes, lignes d'échantillonnage
<b>Module 2</b> : Collecte de particules	Séparation et collecte de solides	Filtres chauffés (haute température)
<b>Module 3</b> : Collecte des goudrons		
- <i>Sous-module 3.1</i>	Condensation d'eau et de goudrons	Condenseur à 20°C
- <i>Sous-module 3.2</i>	Collecte de goudrons et de COV	Barboteurs avec solvant à T < 20°C
- <i>Sous-module 3.3</i>	Piégeage des COV non condensés en 3.2	Colonne d'adsorption au charbon actif à T <sub>amb</sub>
<b>Module 4</b> : Volume échantillonné		
- <i>Sous-module 4.1</i>	Aspiration des gaz	Pompe
- <i>Sous-module 4.2</i>	Intégration du volume des gaz	Compteur à gaz, robinet à pointeau (ajuste débit de gaz), indicateurs de pression et de température
- <i>Sous-module 4.3</i>	Echappement/décharge des gaz étudiés	Ventilation vers l'extérieur

**Tableau I.5 : Description générale des modules et sous-modules, leur fonction et les équipements utilisés**

### **c) Module 3 : condenseur, barboteurs et adsorbent**

Les barboteurs de collecte des goudrons sont placés dans différents bains froids dont la température varie de 20 à -20 °C. Les bains absorbent le dégagement de chaleur provoqué par le refroidissement des gaz et leur condensation. La partie concernant l'échantillonnage par barbotage est conçue pour des débits de gaz allant jusqu'à 0,6 Nm<sup>3</sup>.h<sup>-1</sup>. La condensation directe des effluents liquides sans milieu de dilution (uniquement par piège froid) peut entraîner des réactions entre les composés piégés, c'est pourquoi un solvant a été placé dans chacun des barboteurs pour absorber ces composés et ainsi éviter toute réaction parasite.

L'isopropanol a été déterminé comme le solvant le plus approprié pour la collecte des goudrons de part sa faible toxicité et sa faculté à solubiliser les goudrons pour leur collecte. Par contre, il est déconseillé pour le piégeage des composés légers comme le benzène car leur températures d'ébullition sont très proches (82°C pour l'isopropanol et 80° pour le benzène). En effet, une partie des goudrons légers sera inévitablement entraînée lors de l'extraction du solvant.

Immédiatement après l'échantillonnage, le contenu des barboteurs est stocké dans une bouteille qui sera maintenue hermétiquement fermée à une température inférieure à 5°C pour des analyses ultérieures. Des mesures optionnelles peuvent être prises pour disperser le flux de gaz et augmenter les transferts de masse et de chaleur. Ainsi, les barboteurs peuvent être

remplis à moitié avec des billes de verre ou le tube de barbotage peut être complété en sortie par un fritté en verre avec la granulométrie la plus fine possible.

Sous module 3.1 : Un condenseur est placé avant les barboteurs, il permet de récupérer les premiers condensables à partir du procédé gazeux, c'est-à-dire l'eau et les goudrons les plus lourds.

Sous module 3.2 : Le gaz sorti du condenseur passe à travers une série de barboteurs numérotés de 1 à 4 sur la figure I.7 (il en faut entre 3 et 5) chacun contenant approximativement 50 mL d'isopropanol à 20°C. Ils permettent de récupérer les goudrons par absorption. Puis, les composés qui n'ont pas été piégés (les plus légers) sont entraînés vers les condenseurs N°5 et 6 maintenus entre -15 et -20°C à l'aide d'un mélange sel/eau/glacé ou isopropanol/azote liquide ou par un cryostat (les bains doivent être calorifugés). Le piégeage se fait par absorption pour le condenseur N°5 (optionnel) puis par condensation pour le condenseur N°6.

Sous module 3.3 : Un dernier piège peut être placé en sortie des barboteurs. Il permet de collecter les résidus de solvant ou les COV non condensés. Il n'est pas nécessaire lorsqu'il y a suffisamment de barboteurs et que les solvants et la température des barboteurs ont été judicieusement choisis. Il est principalement destiné à protéger la pompe et le débitmètre volumique des composés les plus légers difficiles à condenser. Ce collecteur contient un adsorbant comme un charbon actif, XAD ou du Tenax. La température d'adsorption doit être maintenue assez basse (< 50 °C) pour prévenir toute diminution de la capacité d'adsorption. Avec de la résine XAD ou du Tenax, les composés ayant traversé les pièges froids peuvent être désorbés après piégeage et analysés.

#### **d) Module 4 : mesure et réglage des paramètres du gaz**

Le gaz est véhiculé pendant une période définie à travers les lignes d'échantillonnage et les filtres. Le débit de gaz prélevé est maintenu constant à l'aide d'une pompe à vide. Dans les laveurs aux solvants, le débit de gaz doit être compris entre 0,1 et 0,6 Nm<sup>3</sup>.h<sup>-1</sup> alors que la pression absolue minimale dans les conduites d'échantillonnage est de 0,6 bar. Il est important de veiller à ce que le débit de prélèvement ne soit pas trop important par rapport à la capacité de refroidissement et d'adsorption des barboteurs.

Le volume de gaz échantillonné dépend de la quantité de goudrons dans le gaz. Le volume, la température, la pression et le débit de gaz à travers les équipements sont mesurés

après les barboteurs. Les gaz à partir de lignes by-pass et d'échantillonnage sont évacués vers l'extérieur.

### I.5.1.3. Analyses des goudrons

L'analyse des goudrons s'appuie sur deux techniques, la chromatographie gazeuse et la gravimétrie. La méthode gravimétrique dont le mode opératoire est donné en annexe F, sert à déterminer par pesée la masse totale de goudrons récupérés par les différents modules de la figure I.7. Elle repose essentiellement sur 3 étapes:

- l'extraction par soxhlet des goudrons piégés sur le filtre
- le mélange de l'ensemble des solutions (barboteurs et extraction soxhlet)
- l'évaporation des solvants à l'aide d'un évapo-rotateur.

Toutefois, il est important de souligner que dans la dernière étape, une partie des goudrons légers est entraînée avec l'évaporation du solvant. Ce phénomène est visible à partir de la ligne verte continue, sur la figure I.8, qui présente la gamme de goudrons couverts par la méthode gravimétrique. Ainsi, les composés de taille inférieure au pyrène seront difficilement quantifiables car la masse mesurée n'est pas représentative de la quantité présente dans les gaz.

Le Tar Protocol prévoit l'utilisation de la chromatographie gazeuse GC pour l'analyse des solutions de barbotage ou des condensats récupérés (Annexe G). Elle donne ainsi la répartition précise des goudrons présents dans les gaz de synthèse.

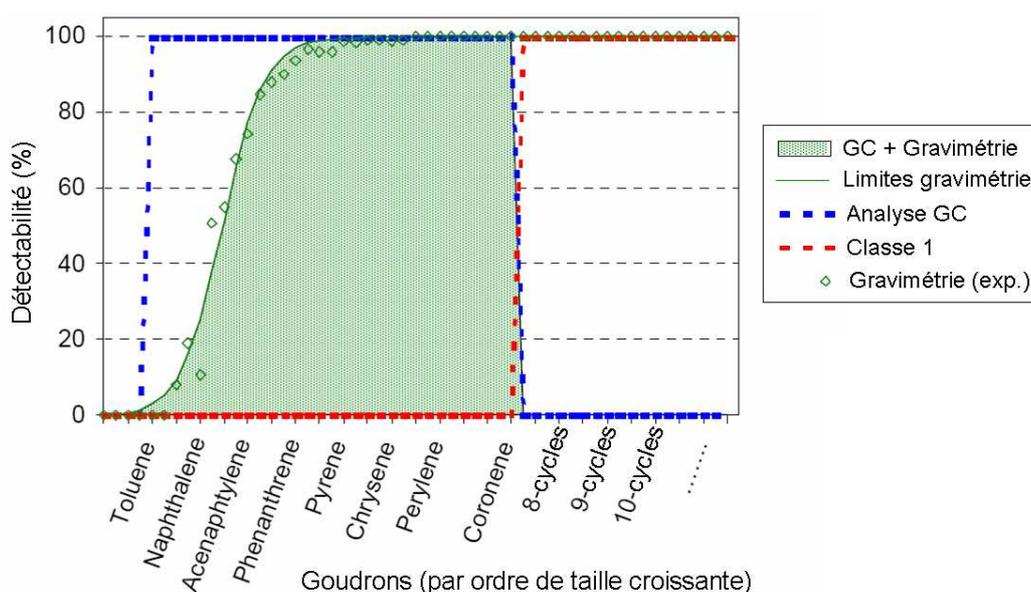


Figure I.8: Gamme de goudrons couverts par les méthodes d'analyse GC et gravimétrie.

Néanmoins, seuls 80% des goudrons restent identifiables en chromatographie. Ils correspondent à tous les composés ayant une masse molaire inférieure à  $350 \text{ g.mol}^{-1}$ . En effet, comme l'illustre la figure I.8 qui, il est possible de remarquer que les composés de classes 1 ne peuvent pas être identifiés au regard du chevauchement des lignes pointillées rouge et bleue représentatives respectivement des domaines de détectabilité des goudrons de classe 1 et de la méthode chromatographique.

#### **I.5.1.4. Les limitations**

Le Tar Protocol est la méthode de référence en matière de prélèvement et d'analyse des goudrons puisqu'elle permet d'en récupérer une grande partie dans les gaz de synthèse et ceci quelles que soient leurs propriétés de condensation, d'absorption dans un solvant ou d'adsorption sur un support solide. Malgré cela, l'incertitude de mesure est très importante à chaque étape et peut être liée notamment:

- à la condensation de goudrons dans les lignes de prélèvement et tout autre conduite comportant des points froids
- au manque d'efficacité de l'extraction soxhlet pour les goudrons les plus lourds
- à l'entraînement des composés les goudrons les plus légers lors de l'évaporation des solvants.

Par ailleurs, la technique est généralement destinée à quantifier les goudrons dans une gamme de concentrations comprise entre  $1 \text{ mg.Nm}^{-3}$  et  $300 \text{ g.Nm}^{-3}$  [NEEFT]. En dessous de ces concentrations, la technique nécessiterait un temps d'échantillonnage important et une perte de solvant non négligeable dans les barboteurs. La technique est donc difficilement envisageable pour la mesure de goudrons en amont du procédé Fischer-Tropsh. Un autre inconvénient majeur, hormis le fait que le Tar Protocol soit laborieux à mettre en œuvre, est qu'il requiert des temps de prélèvement souvent longs pouvant dépasser une heure. Ceci implique que les concentrations sont moyennées sur la durée de prélèvement et que les variations ponctuelles de concentrations ne peuvent pas être mises en évidence. En plus de la durée d'échantillonnage, il faut ajouter le temps nécessaire au traitement de l'échantillon.

#### ***I.5.2. Les méthodes d'échantillonnages alternatives***

L'absence de méthodes rapides et simples d'échantillonnage qui permettent une quantification des goudrons à de faibles concentrations, a entraîné le développement d'une variété de méthodes différentes. Parmi elles, on distingue la Solid Phase Adsorption (SPA) et la Solid phase Microextraction (SPME) qui semblent les techniques d'échantillonnages les plus prometteuses.

#### **I.5.2.1. SPA ou "Solid Phase Adsorption"**

La SPA est une technique de préconcentration de l'échantillon sur phase solide. Elle nécessite l'usage d'une pompe grâce à laquelle le gaz traverse un lit d'adsorbant contenu dans un tube. La quantité de composés piégés sur le matériau adsorbant est, à une température donnée, proportionnelle au volume et à la concentration du gaz pompé. Il faut néanmoins veiller à ce que le volume de claquage ne soit pas atteint (saturation des sites de piégeages). Celui-ci correspond pour chaque composé au volume à partir duquel le piégeage n'est plus total ce qui signifie que l'adsorption n'est plus quantitative. La restitution des composés s'opère soit par élution à l'aide d'un solvant soit par désorption thermique. Dans les deux cas, l'échantillon est analysé par chromatographie gazeuse ou liquide.

Cette technique est maintenant employée en alternative à la méthode de référence pour la mesure des goudrons dans les bio-gaz [YU1997], [BRA2000]. Compte tenu de la nature de l'adsorbant, le prélèvement SPA ne peut pas être pratiqué sur les gaz chauds directement, ce qui nécessite le refroidissement des gaz. A ce propos, la plupart des échantillonnages SPA ont été réalisés à température ambiante.

Brage et Dufour [BRA1997], [DUF2007] montrent que la SPA offre une sensibilité supérieure et une meilleure répétabilité par rapport au Tar Protocol pour des temps d'échantillonnage très réduits, de l'ordre de la minute typiquement. Néanmoins, il semblerait que la technique pose des problèmes dans la restitution des composés adsorbés, ce qui minimiserait les quantités réelles de goudrons présents dans les gaz [MOE2000], [OSI2007]. De plus, elle ne permet pas, contrairement à la méthode gravimétrique, de quantifier les HAP de classe 1 (dans la classification du Tar Protocol) et plus largement tous les composés en dehors de la gamme phénol-pyrène [NEE2002]. Enfin, le faible volume de perçage ou la forte concentration de certains composés obligent, pour rester dans des conditions quantitatives, à

prélever des faibles quantités de gaz qui ne permettent pas forcément d'atteindre les seuils de détection pour les goudrons présents en faible quantité.

#### **I.5.2.2. SPME ou "Solid Phase MicroExtraction"**

La "Solid Phase MicroExtraction" est également une technique de préconcentration de l'échantillon à la différence qu'elle ne nécessite aucun pompage. Son principe de fonctionnement est basé sur l'absorption ou l'adsorption de molécules sur une phase polymérique de fine épaisseur (de l'ordre de la dizaine de  $\mu\text{m}$ ). La phase, grâce à son support en silice fondue, est plongée directement dans le gaz. La désorption, quant à elle, ne nécessite aucune étape de traitement d'échantillon, à l'instar de la SPA, puisque la phase polymérique est directement introduite dans l'injecteur du chromatographe.

A ce jour, les rares travaux réalisés à l'aide de la SPME, dans le cadre de l'analyse des goudrons, ne se sont portés que sur des études qualitatives et semi-quantitatives. Cependant, ils mettent en évidence la forte potentialité de la technique [BRA1997], [GUE2005]. Sur l'ensemble de méthodes utilisées pour l'échantillonnage des gaz de synthèse, la SPME apparaît comme la plus simple et la plus facile d'utilisation.

Bien qu'elle ait une certaine sélectivité vis-à-vis des composés et requiert des temps de prélèvements plus longs qu'avec la SPA – quoi que compensés par le gain de temps sur le traitement de l'échantillon, la SPME permet de quantifier à des niveaux très bas de concentration. Les limites de détection généralement attribuées à la technique sont de l'ordre du  $\mu\text{g.m}^{-3}$  à température ambiante [TUM2005], [GUE2004]. Cependant comme pour la SPA, les goudrons indétectables en chromatographie sont impossibles à quantifier.

## **I.6. Conclusions**

La pyrolyse et la gazéification de la biomasse sont des voies prometteuses de synthèse de biocarburants. Toutefois, l'apparition de goudrons dans les biogaz s'avère être un verrou technologique pour l'application de ces procédés à échelle industrielle. De manière à valoriser ces filières, il est nécessaire de maîtriser les concentrations de ces goudrons dans les biogaz. Quelque soit la solution envisagée entre le traitement des gaz où la limitation en amont de la production des goudrons, il est nécessaire de posséder une méthode d'échantillonnage qui

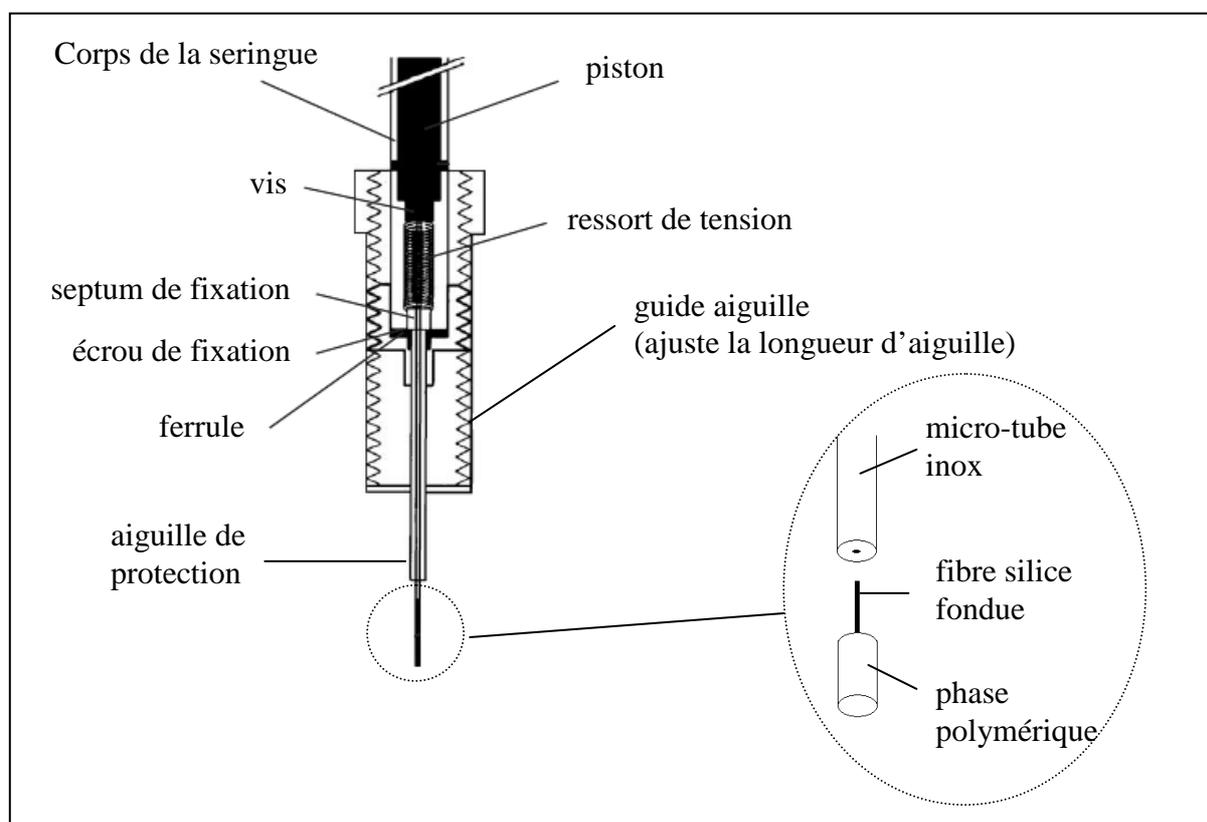
permettent de procéder au suivi de la quantité de goudrons dans les gaz. Aujourd'hui, la méthode employée, qui est la méthode de référence communément adoptée, est le « Tar Protocol ». Cependant, cette méthode possède deux inconvénients majeurs: lourdeur de la mise en œuvre et sensibilité trop réduite.

La SPME reste une méthode d'échantillonnage très peu exploitée, aujourd'hui pour l'analyse des goudrons. Néanmoins, elle semble offrir des perspectives intéressantes d'autant qu'elle peut permettre une quantification à des niveaux de concentrations très bas pour une utilisation particulièrement simple. Cette méthode a donc été retenue du fait qu'elle ne nécessite pas, au contraire de la SPA, de solution d'élution une fois le prélèvement en phase gaz réalisé ce qui constitue a priori un gage de maîtrise des incertitudes et a minima une simplification opératoire dans la mesure où la démonstration de la pertinence de l'emploi de la SPME pourrait être faite. Dans la suite de ce travail, Une étude approfondie sera faite sur la SPME afin de développer une méthodologie d'échantillonnage applicable à la quantification des goudrons pendant la conversion thermique de la biomasse. Un des points essentiels avant toute mise en application concerne l'aspect théorique qui sera abordé dans le chapitre suivant.

## **CHAPITRE II : Base théorique de l'extraction par SPME**

## II.1. Présentation

La SPME est une technique de préconcentration de l'échantillon sur phase polymérique dite phase solide ne nécessitant ni préparation de l'échantillon, ni extraction par solvants contrairement aux méthodes analytiques conventionnelles [PAW1997]. Elle regroupe les étapes de prélèvement, de traitement de l'échantillon et permet de plus un transfert direct des analytes vers la chromatographie via une désorption thermique. Ce dernier point constitue d'ailleurs un avantage car il minimise ainsi les pertes et erreurs liées habituellement aux processus d'échantillonnage en plusieurs étapes.



**Figure II.1 : Dispositif SPME**

Initialement développée pour l'analyse de composés organiques à l'état de traces dans l'eau (composés organiques volatils, hydrocarbures aromatiques polycycliques, pesticides, surfactants, organométalliques, organochlorés, amines...), la technique de prélèvement par SPME a été ensuite adaptée à l'analyse d'autres matrices telles que les sols, les matériaux biologiques et plus récemment l'air. Depuis son introduction au début des années 1990, le

champ d'application de la SPME s'est considérablement élargi et a conquis avec succès des domaines aussi divers que l'agro-alimentaire, la médecine, la pharmacie et l'environnement [PAW1999].

La SPME est constituée d'une fibre en silice fondue dont une partie est insérée et maintenue dans un micro-tube en acier inoxydable. L'autre partie de la fibre est recouverte d'une phase polymérique, comme le montre le schéma de la figure II.1, avec laquelle est effectuée l'extraction des analytes. Introduit dans une aiguille inox, le micro tube fonctionne alors comme un piston et permet ainsi au polymère soit d'être exposé à la matrice pour l'extraction ou d'être protégé lors du stockage par exemple. L'ensemble est supporté par une seringue modifiée permettant une utilisation plus aisée.

## **II.2. Phases polymériques**

Plusieurs phases polymériques (ou revêtements) sont disponibles sur le marché et se choisissent en fonction de la nature des analytes recherchés. Il existe en tout 7 types de revêtement, le polydiméthysiloxane (PDMS), le polyacrylate (PA), le PDMS/divinylbenzène (PDMS/DVB), le Carboxen/PDMS (CAR/PDMS), le Carbowax/DVB (CW/BVD), le Carbowax/template resin (CW/TPR) et le DVB/CAR/PDMS pour lesquels le tableau II.1 donne les principaux champs d'application [MES2001], [MES2005], [TUD2002]. Le choix des fibres est généralement fait en fonction de la polarité et de la volatilité de l'analyte. De façon analogue aux choix des phases stationnaires de colonne chromatographique, il sera préférable par exemple de prendre une phase polaire pour l'extraction de composés polaires. Cette affinité entre polymère et analyte se traduit d'ailleurs par une certaine sélectivité vis-à-vis des composés et joue un rôle important sur la sensibilité de la technique [PRI2007], [BUR2003], [BAR1997].

Les temps d'extraction peuvent être très différents selon le revêtement polymérique utilisé. En effet, le coefficient de diffusion des analytes dépend directement de la nature de la phase. Les configurations offertes permettent ainsi de jouer sur la sensibilité et le temps d'extraction, le compromis devant être trouvé généralement entre les deux. L'utilisation des mélanges de phases permet d'augmenter les capacités de rétention des fibres. La fibre CAR/PDMS par exemple est dotée d'une meilleure efficacité d'extraction que la fibre de 100  $\mu\text{m}$  PDMS mais sa répétabilité est cependant médiocre et le temps d'extraction est plus long [ROB2000]. Les fibres SPME sont également commercialisées sous différentes épaisseurs de

phase. En prenant l'exemple d'une phase PDMS, la fibre de 7  $\mu\text{m}$  aura tendance à retenir une quantité moindre comparée aux fibres d'épaisseur plus importante comme celles 30 ou 100 $\mu\text{m}$ . En conséquence, le temps d'extraction sera généralement plus court pour la fibre de 7 $\mu\text{m}$ .

Revêtement	Epaisseur ( $\mu\text{m}$ )	Nature des composés extraits		Température maximale d'utilisation	Matériels compatibles
		Masse molaire ( $\text{g.mol}^{-1}$ )	Polarité		
PDMS	100	60-275	-	280°C	GC/HPLC
	30	80-500	-	280°C	
	7	125-600	-/+	340°C	
PDMS /DVB	65	50-300	++	270°C	GC HPLC
	60	50-300	++		
PA	85	60-300	+++	320°C	GC/HPLC
CAR/PDMS	75	30-225	-	320°C	GC
CW/DVB	65	40-275	++	260°C	GC
CW/TPR	50		+++		HPLC
DVB/CAR/PDMS	50/30	40-275	+	270°C	GC

- : apolaire, + : peu polaire, ++ : polaire, +++ : très polaire

**Tableau II.1 : Présentation des caractéristiques et des principales applications des fibres SPME commercialisées.**

### II.3. Types d'extraction

Les revêtements PDMS et PA sont des polymères non poreux et hydrophobes. Le PDMS est un solide amorphe apparenté à un liquide visqueux tandis que le PA est un solide cristallin qui, aux températures de désorption utilisées, devient liquide. Pour ces polymères, les analytes sont extraits par absorption. Pour les autres supports c'est-à-dire ceux comportant des mélanges de phases, il s'agit d'une extraction par adsorption. Les deux adsorbants utilisés sont le DVB et le CAR, matériaux poreux avec une grande surface spécifique (environ 750  $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ ), qui sont mélangés au PDMS ou au CW pour adhérer à la silice fondue.

Ainsi, le choix d'une fibre aura, en rapport à son mode de sorption, une influence directe sur le protocole de prélèvement. Dans la suite, seront donc abordés les aspects théoriques relatifs à chacun des deux phénomènes d'extraction notamment pour aider à l'élaboration d'une méthodologie quantitative associée, but principal de ce travail.

## **II.4. Absorption**

### ***II.4.1. Equilibre thermodynamique***

Le transfert des composés de la matrice vers la fibre SPME débute dès que la phase polymérique est exposée à l'échantillon. Ce transfert s'achève une fois que l'équilibre est atteint entre la matrice et le polymère. La concentration des composés dans les deux phases devient alors constante. Cet équilibre est défini dans l'équation II.1 par une constante de distribution ou coefficient de partage noté K.

$$K = \frac{C_f^\infty}{C_e^\infty} \quad (\text{II.1})$$

avec:

$C_f^\infty$  : concentration d'un composé donné dans la phase polymérique à l'équilibre

$C_e^\infty$  : concentration du même composé dans l'échantillon à l'équilibre.

La loi de conservation de la masse combinée à l'équation II.1 permet d'établir une relation entre la quantité du composé extrait à l'équilibre et sa concentration initiale  $C_0$  dans l'échantillon:

$$n_f = \frac{KV_f V_e}{KV_f + V_e} C_0 \quad (\text{II.2})$$

avec :

$n_f$  : nombres de mole du composé extrait

$V_e$  : volume de l'échantillon

$V_f$  : volume de la fibre

L'équation II.2 démontre que  $n_f$  est proportionnel à  $C_0$  mais dépend cependant du volume de l'échantillon. Dans le cas favorable où  $KV_f \ll V_e$ , c'est-à-dire que la quantité extraite est négligeable devant celle dans l'échantillon ( $C_e^\infty \approx C_0$ ),  $n_f$  devient alors indépendant de  $V_e$ :

$$n_f = KV_f C_0 \Leftrightarrow C_0 = \frac{C_f^\infty}{K} \quad (\text{II.3})$$

L'équation II.3 est importante car elle montre qu'à partir de la quantité extraite sur la fibre à l'équilibre, il est possible de calculer la concentration d'un composé dans une matrice. Ceci implique cependant de connaître la valeur du coefficient de partage  $K$ . En général, les composés peu volatils ont un coefficient de distribution élevé et celui-ci diminue avec la volatilité des molécules [PAW1997], [DOO2000], [MAR1997-1].

## **II.4.2. Coefficient de partage $K$**

$K$  peut être déterminé expérimentalement par un "étalonnage" des fibres. Celui-ci nécessite la génération d'atmosphères contrôlées ou la préparation de solutions étalons (selon si l'étude se déroule en milieu gazeux ou aqueux respectivement). Un étalonnage externe du chromatographe est également requis pour connaître les masses extraites par les fibres. Toutefois, plusieurs méthodes ont été mise au point pour déterminer le coefficient de partage sans passer par un étalonnage "traditionnel".

### **II.4.2.1. Détermination à partir de l'indice LTPRI**

Martos et al. [MAR1997-1] suggère qu'un rapprochement peut être fait entre le coefficient de partage  $K$  et l'élution des composés en chromatographie gazeuse, à condition que la phase polymérique de la fibre SPME et que la phase stationnaire de la colonne chromatographique soient de même nature. Ainsi pour les fibres PDMS, une relation linéaire a pu être établie entre le  $\log(K)$  et l'indice de rétention *LTPRI* (Linear Temperature-Programmed Retention Index):

$$\log(K) = a \text{LTPRI} + b \quad (\text{II.4})$$

Selon les composés considérés, les valeurs des coefficients  $a$  et  $b$  de la droite affine peuvent prendre plusieurs valeurs. Par exemple, pour les alcanes linéaires compris entre le pentane et le décane  $a = 0,0042$  et  $b = -0,224$ , et pour les composés monoaromatiques compris entre  $C_6$  et  $C_{12}$ ,  $a = 0,00415$  et  $b = -0,1875$ . L'indice  $LTPRI$ , dont le mode de calcul s'inspire de celui des indices de Kovats, est déterminé à l'aide de l'équation suivante :

$$LTPRI_{(A)} = 100 \left( \frac{t_{r(A)} - t_{r(n)}}{t_{r(n+1)} - t_{r(n)}} \right) + 100n \quad (II.5)$$

avec :

$t_{r(A)}$  : temps de rétention du composé A

$t_{r(n)}$  : temps de rétention de l'alcane référence élué juste avant A

$t_{r(n+1)}$  : temps de rétention de l'alcane référence élué juste après A

$n$  : nombres d'atomes de carbones de l'alcane ayant le temps de rétention  $t_{r(n)}$

La méthode proposée permet ainsi de déterminer  $K$  pour un grand nombre de composé en s'affranchissant de la préparation d'atmosphères étalons [KOL2004].

#### II.4.2.2. Détermination à partir de l'enthalpie de vaporisation

Comme la plupart des constantes traduisant un équilibre thermodynamique,  $K$  est dépendant de la température. Cette propriété est décrite dans la l'équation de Clausius-Clapeyron. Martos et al [MAR1997-2] proposent d'utiliser, dans cette équation, l'enthalpie de vaporisation  $\Delta H^{vap}$  pour représenter la quantité de chaleur mise en jeu dans le processus d'absorption. En considérant que  $\Delta H^{vap}$  est constant sur un intervalle de températures réduit, les auteurs obtiennent une relation linéaire entre le  $\log(K)$  et l'inverse de la température:

$$\ln(K) = a' \left( \frac{1}{T} \right) + b' \quad (\text{II.6})$$

$$a' = \frac{\Delta H^{vap}}{R}, \quad b' = \ln \left( \frac{RT}{\gamma_i p^*} \right) - \frac{\Delta H^{vap}}{RT^*}$$

avec :

$R$  : constante des gaz parfaits

$T$  : la température

$\gamma_i$  : coefficient d'activité du composé dans la phase polymérique

$p^*$  : pression de vapeur saturante du composé pur à la température de référence  $T^*$

Les termes a et b sont déterminés expérimentalement pour chaque composé. Toutefois, les résultats montrent que la variation de b avec la température sur le domaine considéré est négligeable [MAR1997-2].

La relation 6 rend compte d'une propriété importante de l'extraction par SPME. En effet, la vaporisation étant un processus endothermique ( $\Delta H^{vap} > 0$ ), une élévation de la température entraîne une diminution de K et des masses extraites par la fibre.

#### II.4.2.3. Détermination à partir d'une méthode empirique

Combiner les deux méthodes de détermination des coefficients de partage, l'une en fonction de la température de prélèvement, l'autre en fonction de l'indice *LTPRI* peut se révéler être un outil efficace pour l'analyse quantitative [MAR1997-2], [EIS1998]. De cette façon quelque soit la température et la composition de la matrice gazeuse, l'accès aux valeurs de K est facilitée. Dans le même esprit, Bartlet et al. [BAR1999], [BAR2000] ont construit un modèle empirique permettant de calculer K à T donné et pour un composé défini. Le modèle s'écrit :

$$\log(KV_f) = P + G + (Q_1 + Q_2 T) LTPRI \quad (\text{II.7})$$

avec :

$P, Q_1, Q_2$  : constantes du modèle

$G$  : paramètre dépendant du groupe fonctionnel du composé considéré

Le caractère empirique de l'équation II.7 restreint l'utilisation du modèle aux conditions dans lesquelles il a été défini. Ainsi, il n'est applicable que sur un domaine de température compris entre 15 et 35°C et pour des fibres PDMS. L'extrapolation en dehors de ce domaine est donc à éviter.

### **II.4.3. Cinétique d'absorption**

Intuitivement, on peut supposer que le coefficient de partage a une influence sur le temps d'équilibre. Une forte affinité entre polymère et analyte se traduit en général par un temps d'équilibre important [ZHA1993]. De cette manière, le transfert entre la matrice et la fibre sera d'autant plus long que la quantité extraite en analyte sera grande.

Pour certains composés, le temps nécessaire à l'établissement de l'équilibre peut dépasser aisément plusieurs centaines de minutes [KOL2004]. Une telle durée de prélèvement ne peut pas être envisagée dans tous les cas et en particulier lorsque que la matrice évolue rapidement. Une utilisation de la SPME hors équilibre peut donc s'avérer être utile. Il est important par conséquent de définir les processus cinétiques conduisant à l'enrichissement de la fibre et ce, sous différentes conditions d'échantillonnages. Comme nous le verrons dans la suite, les principaux facteurs influençant les cinétiques sont l'agitation et le mode d'échantillonnage : statique ou dynamique.

#### **II.4.3.1. Mode statique ou milieu peu agité**

En mode statique, l'extraction de composés par absorption sur la fibre est limitée principalement par les phénomènes de diffusion à l'interface. La diffusion est le mécanisme qui contrôle le transport des molécules, d'une part dans la couche limite c'est à dire de l'échantillon vers la surface de la fibre et d'autre part, de la surface de la fibre vers l'intérieur du polymère. On admettra dans la suite que les propriétés physiques du polymère sont conservées lorsque la concentration en analyte augmente et que le coefficient de diffusion des composés reste indépendant de leur concentration [LOU1992].

De par sa conception, la fibre possède une symétrie cylindrique. Cependant, la couche de polymère est assez fine pour considérer la courbure de la fibre négligeable. Ainsi le

problème sera traité selon une géométrie plane. Sachant que les gradients de concentration sont normaux à la surface du polymère, la première loi de Fick s'exprimera sous la forme [AI1997]:

$$F = -D_e \frac{dC_e}{dx} = -D_f \frac{dC_f}{dx} \quad (\text{II.8})$$

avec :

$F$  : flux du composé de la matrice vers la surface du polymère

$D_e, D_f$ : coefficients de diffusion du même composé dans la matrice et dans la phase polymérique respectivement

$\frac{dC_e}{dx}, \frac{dC_f}{dx}$  : gradients de concentration selon l'axe x perpendiculaire à la surface du polymère dans la matrice et dans la phase polymérique respectivement

Les couches de diffusion de part et d'autre de l'interface sont très fines et considérées comme constantes dans le temps. L'équation II.8 peut alors être simplifiée en prenant en compte la différence de concentration sur l'épaisseur de la couche de diffusion (figure II.2). Le flux étant de plus proportionnel à la vitesse d'absorption du composé dans la fibre, on obtient l'équation différentielle suivante :

$$\frac{1}{S} \frac{dn_f}{dt} = \frac{D_e}{\delta_e (C_e - C_{e,I})} = \frac{D_f}{\delta_f (C_{f,I} - C_f')} \quad (\text{II.9})$$

avec :

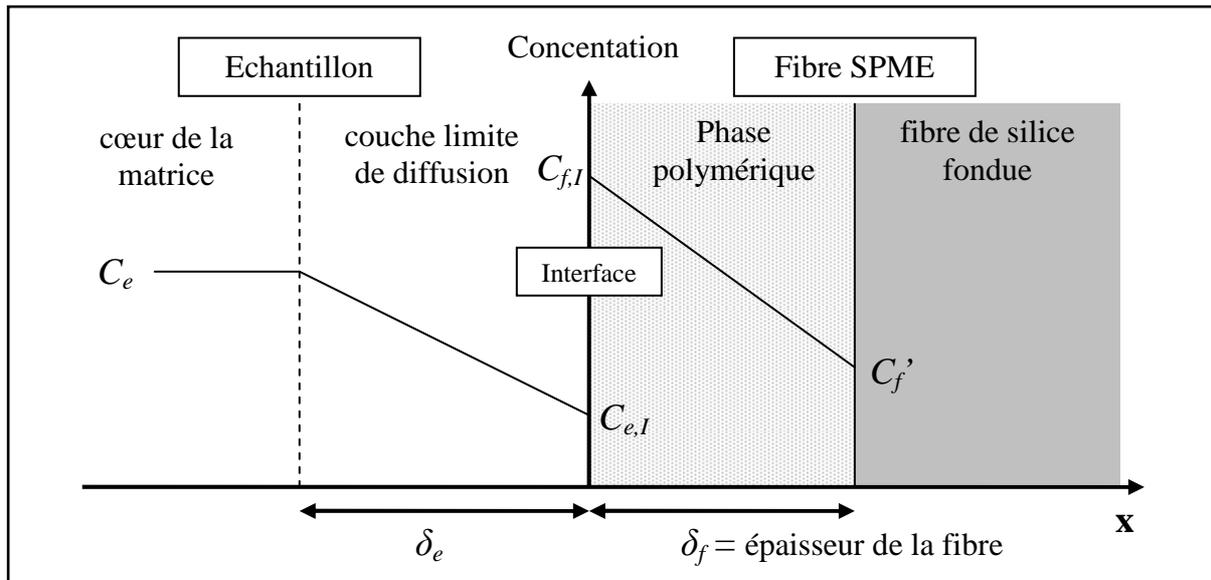
$\delta_e, \delta_f$ : épaisseur de la couche de diffusion dans la matrice et dans la phase polymérique respectivement (figure II.2)

$C_e - C_{e,I}$  : différence de concentration aux limites de la couche de diffusion dans la matrice (figure II.2)

$C_{f,I} - C_f'$  : différence de concentration aux limites de la couche de diffusion dans la phase polymérique (figure II.2)

$S$  : surface de la phase polymérique en contact avec la matrice

$\frac{dn_f}{dt}$  : vitesse d'absorption



**Figure II.2 : Interface polymère-matrice avec représentation des profils et gradients de concentration.**

En admettant que le gradient de concentration est linéaire dans la phase polymérique, l'équation II.9 peut être résolue et admet pour solution:

$$n_f = \left[ 1 - \exp\left( -2S \frac{m_e m_f}{V_e V_f} \frac{KV_f + V_e}{m_e + 2m_f K} \right) t \right] \frac{KV_f V_e}{KV_f + V_e} C_0 \quad (\text{II.10})$$

en posant :

$$m_e = \frac{D_e}{\delta_e} : \text{coefficient de transfert de matière dans la matrice}$$

$$m_f = \frac{D_f}{\delta_f} : \text{coefficient de transfert de matière dans la fibre}$$

$$K = \frac{C_{f,I}}{C_{e,I}}$$

Le modèle donné par l'équation II.10 décrit la cinétique d'absorption de composés dans la phase polymérique. Elle lie la quantité  $n$  de composés extraits par la fibre à la concentration initiale  $C_0$  et à la durée d'extraction  $t$ . Ce modèle peut toutefois être amélioré en assimilant le profil de concentration à l'intérieur de la fibre à une fonction parabolique [AI1998].

La vitesse d'enrichissement de la fibre dépend directement des coefficients de diffusion des analytes. En règle générale, les molécules de petite masse molaire diffusent plus vite (coefficient de diffusion élevé) que celles de masse molaires plus importante [FUL1966], elles atteignent donc l'équilibre plus rapidement (équation II.11).

$$t_e = 100 \frac{(KV_f)^2}{D_e} \quad (\text{II.11})$$

avec:

$t_e$  : temps d'équilibre

### II.4.3.2. Mode dynamique

En mode dynamique, la relation précédente développée à partir de la loi de Fick n'est plus applicable en raison de l'apparition d'une zone de turbulence à l'interface matrice-fibre. Le transport de matière n'est donc plus contrôlé par la diffusion uniquement. Cependant, un modèle a été établi pour décrire la vitesse d'enrichissement de la fibre à partir d'une matrice gazeuse [BAR1999], [BAR2000]. La construction de ce modèle repose sur trois hypothèses simples :

- les molécules présentes dans le flux gazeux peuvent ne pas se fixer sur la fibre,
- les molécules peuvent être absorbées et rester dans la fibre,
- les molécules peuvent être absorbées mais peuvent être désorbées avant l'analyse.

Ces considérations se traduisent sous la forme de deux équations, l'une relative à la vitesse d'absorption l'autre à la vitesse de désorption:

$$\left( \frac{dn_f}{dt} \right)_{\text{absorption}} = EQ_g C_0 \quad (\text{II.12})$$

$$\left( \frac{dn_f}{dt} \right)_{\text{désorption}} = -C_v n_f \quad (\text{II.13})$$

avec :

$E$  : facteur d'efficacité d'absorption

$Q_g$  : débit du flux gazeux

$C_v$  : constante de vitesse positive homogène à l'inverse du temps

Le facteur d'efficacité E doit être compris entre 0 et 1 car la vitesse d'absorption ne peut pas être négative (donc inférieure à 0) et qu'elle ne peut pas non plus excéder la vitesse d'apport de composé imposée par le débit. Dans la seconde équation (équation II.13), la désorption est considérée comme un mécanisme du premier ordre cinétique car la diffusion dans le polymère est suffisamment rapide pour ne pas freiner la désorption.

Le bilan des échanges à l'interface (somme algébrique des deux processus décrits par les équations II.12 et II.13) permet d'accéder à la vitesse d'enrichissement de la fibre en résolvant l'équation différentielle qui en découle. La solution est donnée par l'équation II.14.

$$\frac{n_f}{C_0} = KV_f \left[ 1 - \exp\left(-\frac{EQ_g t}{KV_f}\right) \right] \quad (\text{II.14})$$

L'utilisation de la relation ci-dessus pour des analyses quantitatives exige que K et E soit connus. Ces deux paramètres seront donc déterminés par un étalonnage préalable.

L'absorption en flux dynamique ou en milieu fortement agité est généralement plus rapide qu'en mode statique ou milieu peu agité [LOU1992].

## **II.5. Adsorption**

### ***II.5.1. Equilibre thermodynamique***

L'adsorption est un phénomène de surface sur laquelle se fixent les analytes. La taille et la géométrie des pores du matériau adsorbant déterminent la surface disponible. Cependant, celle-ci est limitée et n'offre qu'un nombre restreint de sites d'adsorption, si on se réfère à un mécanisme monocouche. De ce fait, apparaît la notion d'adsorption compétitive qui favorise l'extraction des molécules possédant une forte affinité avec le polymère au détriment de celle n'ayant qu'une faible affinité. La quantité extraite d'un analyte est alors dépendante de la composition globale de la matrice et n'est plus liée linéairement à la concentration initiale dans la matrice. La relation obtenue pour décrire l'équilibre d'absorption n'est donc pas applicable ici.

Les isothermes d'adsorption sont en revanche bien représentées par le modèle de Langmuir. Celui-ci suppose que :

- l'adsorption ne peut pas dépasser le stade de la monocouche
- tous les sites d'adsorption sont équivalents et la surface est uniforme
- l'aptitude d'une molécule à s'adsorber sur un site donné est indépendante de l'occupation des sites voisins.

D'après ce modèle, en considérant l'adsorption d'une molécule A en présence de n composés, la concentration surfacique de A à l'équilibre,  $C_{f(A)}^\infty$  peut s'écrire [GOR1999]

$$C_{f(A)}^\infty = \frac{C_{sites} K_A C_{e(A)}^\infty}{1 + K_A C_{e(A)}^\infty + \sum_{j=1}^n K_j C_{e(j)}^\infty} \quad (\text{II.15})$$

avec :

$C_{sites}$  : concentration surfacique des sites d'adsorption dans le volume de la fibre

$C_{e(A)}^\infty$ ,  $C_{e(j)}^\infty$  : concentration à l'équilibre des composés A et i dans l'échantillon

$K_A$ ,  $K_j$  : constante d'équilibre d'adsorption des composés A et i respectivement

Cependant, l'équation II.15 est difficilement utilisable dans la pratique car les concentrations des composés dans l'échantillon à l'équilibre ne sont pas facilement accessibles. D'après les travaux de Górecki et al. [GOR1999], il est possible d'établir une relation entre la quantité extraite à l'équilibre de l'analyte A,  $n_{f(A)}$  et les concentrations initiales des composés dans la matrice  $C_{0(j)}$  :

$$n_{f(A)} = \frac{K_A C_{0,A} V_e V_f (C_{sites} - C_{f(A)}^\infty)}{\left(1 + \sum_{j=1}^n K_j C_{0(j)}\right) V_e + K_A V_f (C_{sites} - C_{f(A)}^\infty)} \quad (\text{II.16})$$

On constate d'après l'équation II.16 que la quantité adsorbée va dépendre de la présence d'autres composés et que par conséquent la quantification à l'équilibre avec des supports adsorbants est difficilement envisageable sauf dans un nombre très restreint de cas. En général, le processus d'adsorption compétitive entraîne le phénomène dit de "déplacement" ou les composés à plus faible affinité - avec le polymère - vont être chassés par les composés à plus fortes affinités [GOR1998], [GRO1997], [JIA2000].

Cette approche théorique de l'adsorption compétitive n'est pas valable pour la fibre PDMS/Car, car elle possède un réseau de micropores où une condensation capillaire, synonyme d'adsorption multicouches, peut se produire [GOR1999]. Les hypothèses de Langmuir sont donc inapplicables et le modèle ne convient pas pour décrire l'adsorption.

## **II.5.2. Cinétique d'adsorption**

### **II.5.2.1. Mode statique et milieu agité**

Un premier modèle a été établi pour décrire les cinétiques d'adsorption à partir des lois de Fick mais pour des composés seuls [SEM2000]. Même si le cas de composés seuls dans une matrice est rarement rencontré lors de l'échantillonnage en situation réelle, ce développement permet de déterminer les temps d'équilibre entre la fibre et la matrice en fonction des conditions d'agitation, du coefficient de diffusion et de la concentration initiale des analytes. Le modèle reste néanmoins utile pour estimer la durée pendant laquelle peut être pratiquée une analyse quantitative.

Un second modèle s'inspirant des équations de transfert de chaleur dans un cylindre permet de relier la quantité extraite par la fibre,  $n_f$  hors équilibre à la concentration dans l'échantillon  $C_0$  pour des temps d'extraction relativement court [KOZ2000], [SUK2001], [AUG2001]. La relation est construite sur l'hypothèse que le processus d'adsorption est contrôlé par le transport de matière et que la concentration de l'échantillon est constante sur la durée de l'extraction. La quantité extraite est donc décrite par :

$$n_f = \frac{2\pi D_e L}{\ln\left(1 + \frac{\delta_e}{r}\right)} C_0 t \quad (\text{II.17})$$

avec :

$L$  : longueur de la fibre

$r$  : rayon de la fibre

L'agitation et/ou la vitesse du flux de l'échantillon dans une certaine mesure ont une influence directe sur l'épaisseur de la couche de diffusion [PAW1997], [KOZ2000], [SUK2001], [AUG2001]. En se plaçant dans des conditions particulières, il est possible d'obtenir  $\delta_e \ll r$

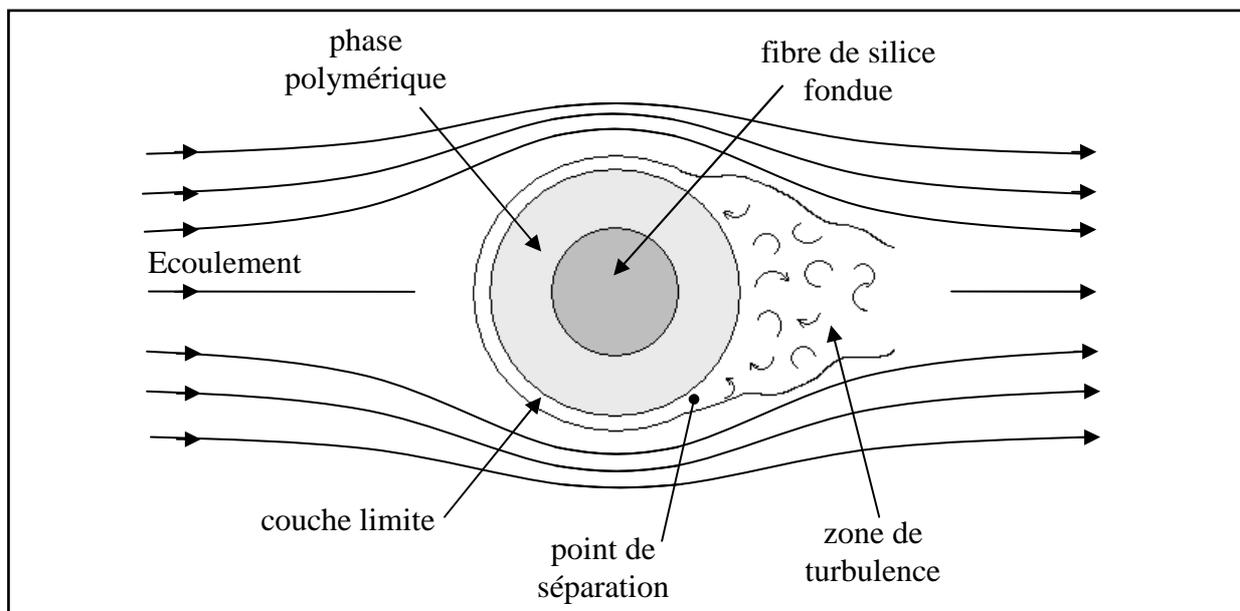
auquel cas le dénominateur peut être approximé à l'aide d'un développement limité. En posant  $2\pi rL=S$ ,  $A$  étant la surface de la fibre, l'équation II.17 devient :

$$n_f = \frac{SD_e}{\delta} C_0 t \quad (\text{II.18})$$

Ainsi, la masse extraite est proportionnelle à la concentration initiale, au coefficient de diffusion et inversement proportionnelle à l'épaisseur de la couche limite. Cette relation reste valide uniquement si la fibre n'est pas saturée et que l'extraction se déroule hors équilibre.

### II.5.2.2. Mode dynamique

Au-delà d'un certain seuil, l'agitation ou la vitesse de flux deviennent trop importantes pour que le transport de matière soit contrôlé par la diffusion [SUK2001], [PAS2004]. La relation donnée par l'équation II.18 n'est alors plus applicable. Comme le montre la figure II.3, une fibre exposée perpendiculairement à un flux génère une zone de turbulence à partir du point de séparation. Cette zone de turbulence coexiste avec une couche de diffusion qui se développe à l'avant de la fibre (dans le sens du flux) et dont l'épaisseur varie.



**Figure II.3 : Schéma représentatif d'une extraction en mode dynamique avec apparition d'une zone turbulente**

Bien que la description théorique du processus soit complexe dans ces conditions, il existe néanmoins une relation simple permettant de décrire l'enrichissement de la fibre au cours du temps [CHE2004]. Comme précédemment, cette relation dérive des équations de transfert de chaleur ou le flux de chaleur est remplacé par le flux d'analyte et la conductivité thermique par le coefficient de diffusion. Ainsi la masse extraite peut s'exprimer sous la forme suivante :

$$dn_f = \bar{h}S \int_0^t (C_e - C_{f,t}) dt \quad (\text{II.19})$$

avec :

$\bar{h}$  : coefficient de transfert de masse calculé de façon empirique à partir  $D_e$ , du diamètre de la fibre et des nombres de Reynolds, Schimdt et Nusselt.

En admettant que l'adsorbant soit très efficace pour l'extraction et qu'il se comporte comme un siphon vis-à-vis des analytes, la concentration à l'interface  $C_{f,t}$  peut être considérée égale à 0. Pour un temps d'extraction court, loin des conditions d'équilibre, la quantité extraite est négligeable devant celle de l'échantillon.  $C_e$  est alors considéré comme constant, soit

$$dn_f = \bar{h}SC_e t \quad (\text{II.20})$$

## **II.6. Autre mode d'échantillonnage : Time Weighted Average (TWA)**

Ce mode d'échantillonnage utilise aussi bien les fibres absorbantes qu'adsorbantes. Elles sont employées comme des échantillonneurs passifs dont le principe de fonctionnement est basé sur la diffusion. La différence par rapport au mode d'extraction classique tient au fait que la phase polymérique n'est pas déployée hors de l'aiguille. Ce système permet d'augmenter l'épaisseur de la couche de diffusion qui correspond à la distance entre le revêtement de la fibre et l'ouverture de l'aiguille et permet ainsi de diminuer le « débit » d'échantillonnage [MAR1999], [KHA2000], [CHE2003].

Cette technique d'échantillonnage est principalement employée pour déterminer des concentrations moyennes sur un grand pas de temps sans que la phase polymérique n'arrive à

saturation. L'application de cette technique est toutefois limitée et ne peut pas être envisagée dans notre cas. En conséquent, l'aspect théorique et la description détaillée relatifs à ce mode d'échantillonnage ne seront pas abordés.

## **II.7. Influence des conditions d'échantillonnage**

Même s'il est préférable d'opérer dans des conditions similaires entre étalonnage en laboratoire et échantillonnage sur site, des différences peuvent toujours être observées. Il est donc indispensable d'évaluer l'influence des conditions d'échantillonnage sur l'extraction mais aussi sur la sensibilité de la technique. Ce dernier point constitue un aspect important dans la mise en œuvre et l'optimisation de l'extraction en phase gazeuse.

### ***II.7.1. Température***

L'absorption et l'adsorption font intervenir des équilibres thermodynamiques qui se trouvent perturbés par une variation de température. Un exemple en a été donné au paragraphe II.4.2.2 qui évoque la dépendance du coefficient de partage à la température. De manière générale, l'évolution d'une constante d'équilibre avec la température est décrit par la loi de Van't Hoff. En considérant l'absorption et l'adsorption comme des processus exothermiques, une élévation de température se traduit par une diminution de la constante d'équilibre [MAR1997-2], [BAT2001] conformément à l'équation II.6. Les quantités extraites sont donc moins importantes dans ce cas. Ainsi, de 0 à 25°C, la quantité de composés chlorés absorbés décroît de 38% en effectuant les prélèvements avec une même fibre [CHA1993]. Namiesnik et al. [NAM1998] constatent une diminution de 15 % de la quantité extraite pour le chlorobenzène, 30% pour le n-décane, 56% pour le toluène et le xylène en passant de 10°C à 25°C. En revanche pour l'adsorption, en raison du phénomène de compétition, l'extraction est conduite hors équilibre et l'action de la température sur la constante n'est pas observable sur la durée de prélèvement.

La variation de température affecte également les cinétiques d'absorption / adsorption mais se manifeste différemment selon le mode d'échantillonnage. Deux cas sont donc à considérer :

- en mode statique ou en milieu agité, le transport de matière est assuré par la diffusion. Or, la vitesse de diffusion augmente avec la température. L'enrichissement de la fibre jusqu'à l'équilibre est donc plus rapide pour des températures élevées [LOR1997]. Hors équilibre, ceci se traduit par une augmentation des quantités extraites pour une durée de prélèvement identique [KOZ2000].

- en mode dynamique, l'enrichissement de la fibre jusqu'à l'équilibre suit les mêmes tendances qu'en mode statique ou en milieu agité à savoir qu'une augmentation de température accroît la vitesse d'extraction. En revanche, hors équilibre, l'influence de la température est négligeable. En effet, d'après Chen [CHE2004], une variation de 10°C proche de la température ambiante ne représente qu'une différence de 3% sur la quantité extraite.

### **II.7.2. Humidité**

Martos [MAR1997-2] a étudié l'influence du taux d'humidité sur l'échantillonnage d'alcanes et d'hydrocarbures aromatiques avec la fibre PDMS. Ils ont noté qu'elle était significative pour des taux supérieurs à 90% (diminution allant jusqu'à 10% de la quantité de composés extraits par rapport à un air sec). Les hypothèses avancées évoquent une possible condensation de l'eau sur la fibre modifiant donc le procédé d'extraction ou un entrainement d'une partie des composés avec l'eau initialement sur la fibre pendant la désorption dans l'injecteur. Pour des dérivés halogénés, la perte moyenne en composés extraits semble largement plus importante, de l'ordre de 50% pour 75% d'humidité (toujours par rapport à un air sec) [CHA1993]. Cependant, une étude postérieure réalisée dans des conditions similaires tend à minimiser l'impact de l'humidité sur l'extraction de composés organochlorés. En effet, une réduction de moins de 10% est observée pour une humidité de 75%. Quoiqu'il en soit dans les deux études, la diminution de l'efficacité d'extraction est expliquée par la dissolution d'une partie des composés chlorés gazeux dans l'eau.

Malgré le caractère hydrophobe des polymères qui composent les fibres adsorbantes, l'humidité a une grande influence sur l'extraction [LES2003], [LAR2006]. Avec un faible taux d'humidité et un temps d'extraction court, son impact reste toutefois limité. C'est ce qu'ont révélés les travaux de Koziel et al. [KOZ2000] pour l'échantillonnage de composés aromatiques sur fibres PDMS/DVB. En revanche, pour des taux d'humidité de l'ordre de 75% et des temps d'extraction allant de 1 à 60 minutes, la présence d'eau peut faire diminuer les quantités extraites de 10,6 à 21,2%. Ces résultats corroborent ceux de Hyspler et al.

[HYS2000], qui constatent les mêmes tendances pour l'adsorption d'acétone et d'éthanol sur fibre PDMS/Car. A 100% d'humidité, les pertes atteignent 35% par rapport à un air sec.

## **II.8. Conclusion sur la technique de prélèvement par SPME**

La micro-extraction sur phase solide permet de réaliser des extractions quantitatives, qu'elles soient effectuées en mode dynamique ou statique, à l'équilibre ou hors équilibre. Cette méthode offre donc une relative souplesse pour l'échantillonnage et la quantification de composés organiques. Le mode de sorption associé à la nature de la fibre influence toutefois le protocole d'échantillonnage. Ainsi, pour les fibres adsorbantes, il sera préférable de réaliser l'échantillonnage hors équilibre pour éviter les phénomènes de compétitions.

Il a été vu également que l'humidité et la température ont ou peuvent avoir, selon la nature de la fibre, une influence significative sur la quantité de composés extraits. De ce fait, il faut donc apporter aux conditions d'échantillonnages une importance particulière.

## **CHAPITRE III : Echantillonnage des gaz**

## **III.1. Introduction**

La méthodologie d'échantillonnage des biogaz par SPME a été développée en partenariat avec le Commissariat à l'Energie Atomique (CEA) de Cadarache et Grenoble. Dans son programme de recherche sur la production de gaz de synthèse à partir de la conversion thermochimique de la biomasse, le CEA a conçu et mis en place deux unités pilotes de génération de biogaz. L'objectif d'une telle étude vise à optimiser les procédés de traitement thermique de la biomasse en termes de rendement et de qualité des gaz. Ainsi, l'enjeu est d'obtenir un gaz propre qui satisfait les contraintes de pureté du procédé Fischer-Tropsch en maximisant d'une part, les rendements matière et énergétique et d'autre part, en minimisant l'énergie consommée et les coûts de production. Dans ce contexte, le contrôle des teneurs en goudrons dans les effluents est un élément indispensable pour évaluer l'efficacité de traitement des procédés. La nécessité d'avoir une méthode qui permette l'analyse des goudrons de manière simple, rapide et peu coûteuse a entraîné la mise en application de la SPME sur les deux unités pilotes. Cependant, les conditions d'échantillonnage, conformément à ce qui a été vu au paragraphe II.7, peuvent influencer de manière significative l'extraction. Dans cette partie, il sera donc question, entre autre, d'évaluer l'impact de divers paramètres sur l'extraction des goudrons de la veine gazeuse.

## **III.2. Description des unités pilotes de transformations de la biomasse**

La différence de conception des deux installations demande l'adaptation du mode de prélèvement en fonction des caractéristiques des gaz et des possibilités techniques. En premier lieu, il conviendra donc de s'intéresser brièvement aux spécificités des deux pilotes.

### ***III.2.1. Pilote Biocarb (CEA Cadarache)***

Le pilote Biocarb, dont le schéma simplifié est donné en figure III.1, a été développé au CEA Cadarache. Il est divisé en deux parties qui correspondent chacune à une étape dans la conversion de la biomasse. Ainsi on distingue:

- une étape de pyrolyse lente de charge solide réalisée dans le four tournant sous très légère dépression et à une température comprise entre 400 et 800°C. La biomasse d'abord introduite par la vis sans fin à l'entrée du four avec un débit de 600 g.h<sup>-1</sup> est acheminée sous l'effet de l'inclinaison du four et de sa rotation vers la sortie du réacteur où est récupéré le résidu carboné. A l'intérieur du four, la biomasse subie l'action de la chaleur selon un temps de séjour contrôlé par la vitesse de rotation du four. Les gaz émis sont entraînés hors du four par un léger flux d'azote.
- une étape de craquage et reformage à la vapeur d'eau des gaz de pyrolyse. Cette étape de traitement est effectuée à des températures proches de 1000°C dans le RTGP (Réacteur de traitement des Goudrons de Pyrolyse) dans lequel est introduit un catalyseur (SiC, alumine activée gamma, charbon actif) ou le résidu carboné obtenu lors de la première étape. La forte humidité générée naturellement par la biomasse ne nécessite pas, pour la plupart des cas, d'apport d'eau supplémentaire pour le reformage.

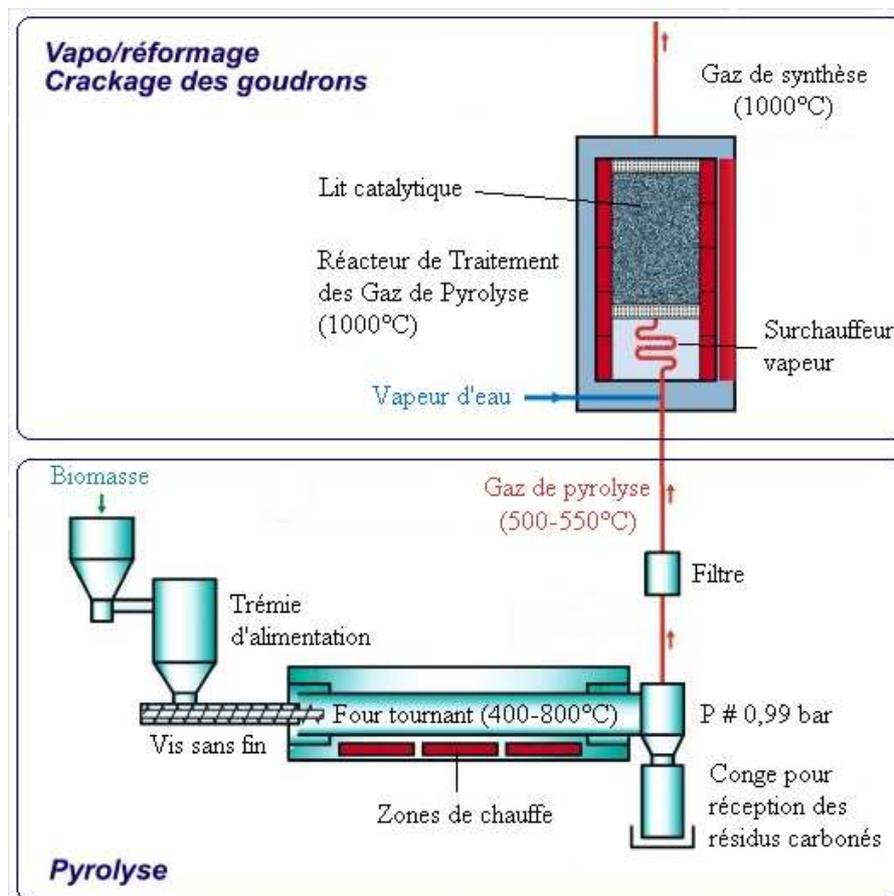


Figure III.1: Schéma simplifié du pilote Biocarb

### III.2.2. LFHT (Lit Fluidisé Haute Température)

Le pilote implanté sur le site du CEA de Grenoble est destiné, quant à lui, à l'étude de la gazéification de résidu carboné de bois dans un lit fluidisé, ce résidu provenant d'une pyrolyse de bois en lit entraîné. Le réacteur (figure III.2), d'une hauteur totale de 4,50 m environ, est alimenté en partie basse par de la vapeur d'eau préchauffée à 200°C environ, et transversalement par la biomasse convoyée par un système de vis sans fin. En partie basse de la calandre, la vapeur d'eau circule dans un serpentin où sa température peut être portée à 1000°C.

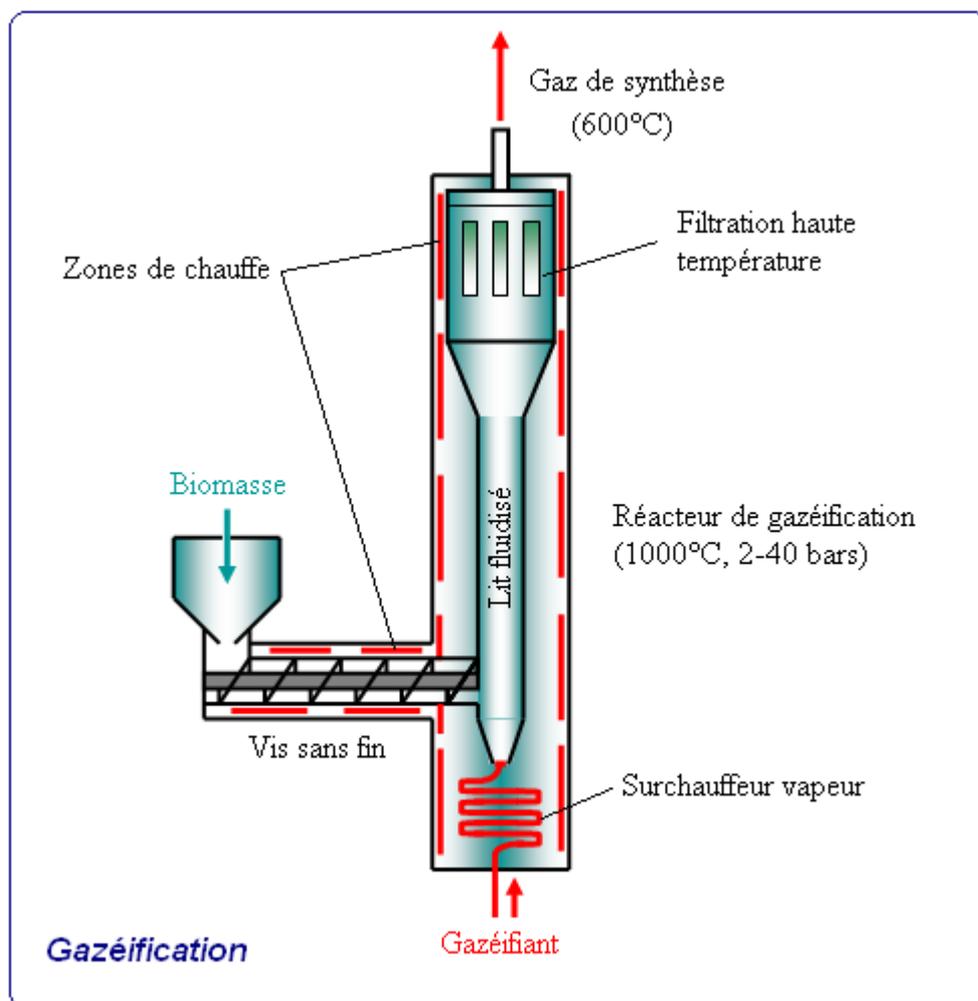


Figure III.2: Schéma simplifié du LFHT

Elle est ensuite injectée dans la zone du lit fluidisé avec un débit de vapeur compris entre 0,3 et 3,6 kg/h pour assurer la fluidisation. La biomasse est stockée dans une trémie verticale, munie d'un agitateur permettant l'écoulement de la biomasse. Elle est acheminée jusqu'au

réacteur par deux vis sans fin montées horizontalement et perpendiculairement l'une par rapport à l'autre. Un faible débit d'argon est injecté de la trémie vers le lit fluidisé et par une cavité à l'intérieur de la seconde vis afin d'éviter la remontée de gaz réactifs vers la trémie de stockage de la biomasse. Ce système d'alimentation en biomasse permet d'introduire un débit de l'ordre de 1 kg/h dans le lit fluidisé. Lors de son passage par les vis et avant l'introduction dans le réacteur, la biomasse est pyrolysée. Le résidu carboné obtenu subit ensuite dans le réacteur une gazéification sous l'action de l'eau. Le réacteur est muni d'un système de filtration vis-à-vis des fines particules. Celui-ci comprend d'abord deux cyclones montés en série (filtration des particules de tailles micrométriques). Le gaz chaud passe ensuite dans deux cartouches de filtration en poral (montées en parallèle) qui permettent de filtrer les particules de taille supérieure à 0,2  $\mu\text{m}$ . La pression dans le réacteur peut être portée jusqu'à 40 bars. Celui-ci est constitué d'une double enceinte :

- la calandre externe, dont la température ne dépasse pas 300°C (température maintenue par une circulation d'eau pressurisée dans des serpentins) supporte la pression de 40 bars ; elle est remplie d'argon ;

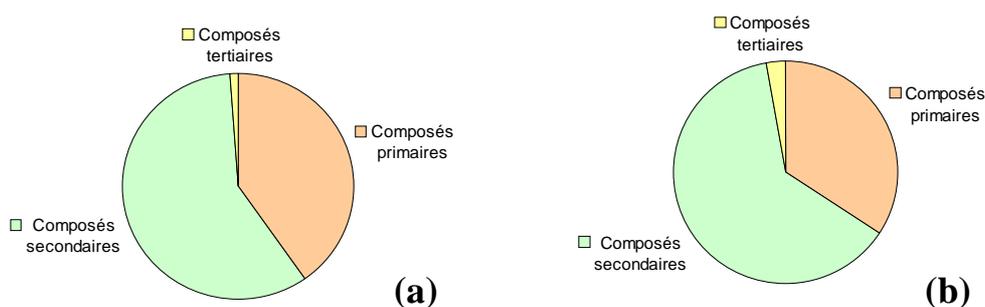
- le réacteur interne, porté jusqu'à 1000°C, où circulent les gaz réactifs, est en légère dépression (1 bar au maximum) par rapport à l'enceinte externe.

### **III.3. Echantillonnages des gaz chauds**

Vu les températures élevées des gaz circulants au sein des installations (figure III.1 et III.2), l'échantillonnage par SPME ne peut pas être réalisé dans les effluents gazeux directement. En effet, les phases polymériques, de par leur nature, ne peuvent tolérer des températures supérieures à 300°C. La SPME nécessite donc un refroidissement des gaz au même titre que les autres techniques employées aussi pour l'analyse des goudrons (SPA et Tar Protocol). Pour ce faire, un système de prélèvement des gaz, permettant de réduire leur température, a été introduit dans le protocole d'échantillonnage par SPME. Il a notamment été utilisé lors de précédents travaux sur l'analyse de composés organiques semi-volatils produits par un pilote de combustion et par le four tournant du pilote Biocarb [GUE2003-1], [GUE2005], [LAS1999]. Ce dispositif est constitué d'une ampoule en verre cylindrique de 3 L préalablement mise sous vide dans laquelle est transféré à température ambiante, le gaz de synthèse. Après remplissage complet de l'ampoule (jusqu'à pression atmosphérique),

l'échantillonnage par SPME est effectué par "piquage" des fibres dans des septums disposés sur l'ampoule.

Une étude comparative a été réalisée entre le Tar Protocol et la méthodologie d'échantillonnage par SPME (fibre 100 µm PDMS) incluant donc le prélèvement des gaz dans l'ampoule [GUE2003-1]. Cette étude s'appuie sur des analyses semi-quantitatives effectuées à l'aide d'une chromatographie gazeuse. Les résultats donnent la proportion (rapport des aires chromatographiques) entre composés primaires, secondaires et tertiaires (de la classification de Milne et Evans [EVA1987]) recueillis par chacune des méthodes. En considérant une erreur globale de l'ordre de 15 à 20% pour la méthodologie SPME, Guéhenneux [GUE2003-1] montre que les deux méthodes donnent des résultats similaires comme l'illustre la figure III.3 pour une pyrolyse de bois à 400°C. Cependant, l'auteur ne mentionne pas si les résultats obtenus tiennent compte des coefficients de partage matrice/fibre des composés.



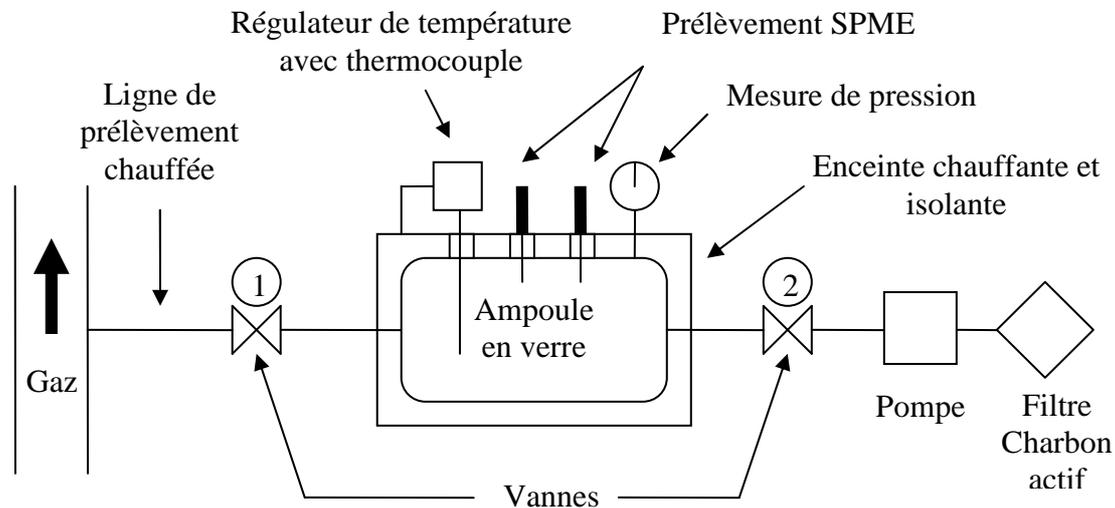
**Figure III.3: Comparaison entre Tar Protocol (a) et SPME (b) sur l'analyse semi-quantitative de goudrons issus de la pyrolyse de bois à 400°C**

Il est également important de remarquer que le domaine de comparaison des deux méthodes se restreint à la fraction des goudrons détectables par chromatographie gazeuse. En effet, l'extension à l'analyse de goudrons plus lourds et non détectables par chromatographie n'est pas possible avec la SPME.

### **III.3.1. Prélèvement sur le pilote Biocarb**

Le système d'échantillonnage des gaz, que nous avons développé dans le cadre de cette étude et mis en place sur le pilote Biocarb, s'inspire directement du dispositif décrit précédemment. Il intègre néanmoins quelques modifications. En raison de la dépendance à la température du coefficient de partage et du temps d'équilibre (paragraphe II.7.1), il devient

important dans le cadre d'analyses quantitatives de pouvoir contrôler la température des gaz prélevés. Ainsi, l'ampoule est placée dans une enceinte isolante régulée en température (figure III.4). Le choix de la température optimale d'échantillonnage par SPME sera discuté plus loin.



**Figure III.4 : Schéma du dispositif d'échantillonnage/prélèvement SPME sur le pilote Biocarb**

De manière à minimiser également les phénomènes de dépôts sur paroi, il a été choisi de diminuer le rapport surface-volume de l'ampoule. Ainsi, elle est passée de 3 à 13,6 L.

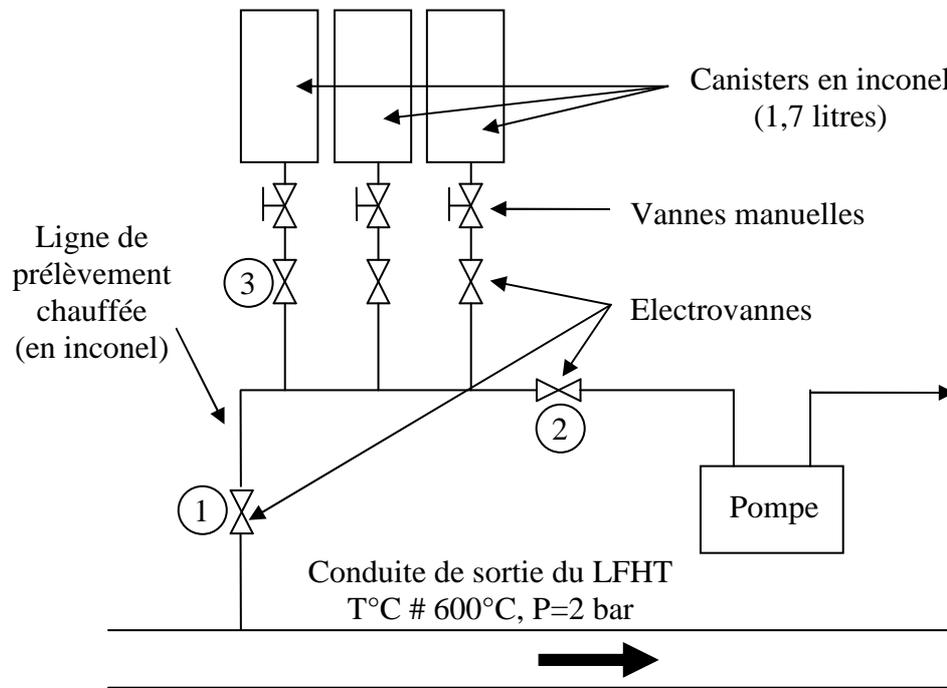
La procédure d'échantillonnage utilisant le dispositif de la figure III.4 se déroule en plusieurs étapes:

- Mise sous vide (vide primaire de l'ordre 2 mbar) par pompage puis fermeture de la vanne 2
- Ouverture de la vanne 1. Prélèvement des gaz et remplissage de l'ampoule jusqu'à pression atmosphérique. Fermeture de la vanne 1.
- Stabilisation de la température de l'ampoule puis échantillonnage par SPME après piquage des fibres à travers le septum

### **III.3.2. Prélèvement sur le LFHT**

En raison des fortes pressions utilisées dans le procédé de gazéification, l'accès au LFHT ne nous a pas été rendu possible. Cette mesure de sécurité interdit, par conséquent, tout prélèvement manuel à proximité du pilote pendant les essais. Un système automatisé, présenté à la figure III.5, a donc été élaboré pour permettre les échantillonnages. Ce système se

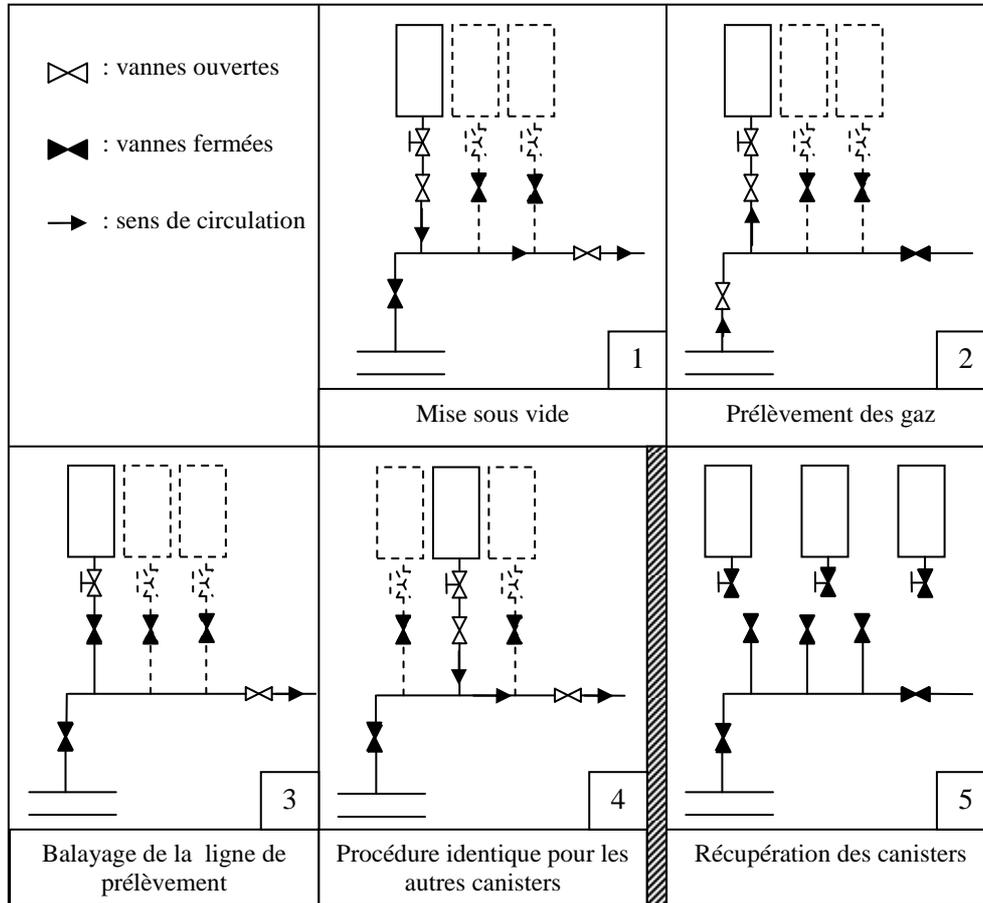
compose de trois canisters d'une capacité de 1,7 L, d'une pompe et d'une ligne de prélèvement chauffée munie d'électrovannes. Pour raisons de coût de fabrication, le volume des canisters a été diminué par rapport au montage utilisé sur le pilote Biocarb. Le mode de fonctionnement de l'ensemble est résumé à la figure III.5.



**Figure III.5: Schéma du dispositif de prélèvement des gaz sur le LFHT**

Il est important de noter que le dispositif implanté sur le LFHT ne permet pas de faire un suivi des goudrons en temps réel car l'échantillonnage par SPME est effectué après récupération des canisters une fois les essais de gazéification terminés. De plus, ces canisters n'ont pas été pourvus de piquage au moment de l'étude. L'échantillonnage par SPME a donc nécessité la mise en place d'une étape supplémentaire qui consiste à transférer le contenu des canisters vers un volume pouvant recevoir des fibres. L'apparition de cette nouvelle étape susceptible d'occasionner une perte non négligeable de composés, peut poser un problème majeur sur l'aspect quantitatif de l'analyse. Par conséquent, l'étude sur le LFHT s'est restreinte à l'identification de goudrons en attendant une modification ultérieure des canisters. Le transfert des composés est assuré par chauffage du canister (environ 300°C, à l'aide d'un ruban chauffant régulé en température) auquel est relié, par l'intermédiaire de connexions type Swagelock, le dispositif utilisé sur le pilote Biocarb. Celui-ci, préalablement mis sous vide primaire, permet de récupérer à température donnée une partie des gaz contenus dans le

canister par ouverture de la vanne 1 (figure III.4). La pression dans l'ampoule, si elle est inférieure à 1 atm, est rétablie par apport de N<sub>2</sub> pur. L'échantillonnage par SPME est ensuite réalisé.



**Figure III.6 : Principe de fonctionnement du système de prélèvement des gaz sur le LFHT**

### **III.3.3. Choix de la fibre SPME**

Il est nécessaire d'identifier la nature de la fibre à plus fort potentiel c'est à dire celle susceptible de constituer un bon compromis entre les contraintes de mise en œuvre et les objectifs d'identification et de quantification des goudrons. La sélection opérée entre les différentes fibres repose sur plusieurs critères comme la représentativité de l'échantillon, le mode d'extraction (absorption ou adsorption), l'influence de l'humidité sur l'extraction, le temps d'extraction et le potentiel de préconcentration lié directement à l'affinité de la phase polymérique avec les goudrons.

L'analyse quantitative, comme il a été montré au chapitre II, est envisageable avec les deux types de fibres: absorbantes et adsorbantes. Toutefois, l'utilisation des fibres adsorbantes est moins favorable en raison de la compétition d'adsorption. Pour des milieux tels que les biogaz constitués d'un grand nombre de composés et possédant une forte humidité, l'analyse quantitative avec des fibres adsorbantes peut, se révéler très délicate même dans des conditions d'extraction hors équilibre (paragraphe II.7.2).

A partir de ces considérations, il est préférable de se diriger vers des fibres absorbantes qui sont moins sujettes à l'influence de l'humidité. Parmi elles, seulement deux types de polymères sont disponibles, le PA destiné aux composés très polaires et le PDMS destinés aux composés peu polaires et/ou apolaires [PAW1997], [VER2000]. Les goudrons étant principalement des hydrocarbures très peu polaires, il semble plus judicieux de s'orienter vers des fibres PDMS.

Le temps d'extraction apparaît également comme un argument en faveur de l'utilisation de fibres PDMS. Le coefficient de diffusion d'un analyte est plus important dans un polymère liquide visqueux (tel que le PDMS) que dans un polymère solide (tel que le PA) [LOU1992]. Ainsi, dans des conditions où le mécanisme de transport de masse est contrôlé par la diffusion, l'enrichissement de la fibre est plus rapide dans le polymère liquide. Des travaux réalisés sur l'échantillonnage de pesticides et d'insecticides montrent, en effet, que les temps d'équilibre obtenus avec des fibres 100  $\mu\text{m}$  PDMS sont plus courts qu'avec des fibres 85  $\mu\text{m}$  PA [CHA2008], [LAM2001]. L'utilisation de fibres PDMS de 30 ou 7  $\mu\text{m}$  pourrait permettre de réduire davantage le temps d'équilibre, celui-ci diminuant avec l'épaisseur de la phase polymérique [PAW1997]. En revanche, elle provoquerait dans le même temps une perte importante de sensibilité par rapport à un échantillonnage effectué avec une fibre PDMS 100  $\mu\text{m}$ .

Une étude comparative entre 5 fibres SPME dont la fibre 100  $\mu\text{m}$  PDMS et la fibre 7  $\mu\text{m}$  PDMS montre que, pour un prélèvement d'une heure à température ambiante pratiquée sur un gaz de pyrolyse de paille de blé (550°C), la phase 100 $\mu\text{m}$  PDMS est celle qui extrait le plus grand nombre de composés (cétones, aldéhydes, des alcanes, des alcènes, des furannes et des dérivés benzéniques) [GUE2003-1]. Ainsi, l'échantillonnage réalisé avec la fibre 100  $\mu\text{m}$  PDMS semble donc le plus représentatif de la composition des gaz de synthèse [GUE2003-1], [GUE2005].

Au final, la fibre 100  $\mu\text{m}$  PDMS semble représenter le meilleur compromis par rapport aux différents critères de sélection cités plus haut. Elle a donc été logiquement retenue pour l'analyse des goudrons. En toute rigueur, ce choix aurait pu être confirmé par une étude

comparative entre les différentes fibres utilisées en situation réelle, ce qui n'a pas été possible compte tenu de la lourdeur de la mise en œuvre des manipulations sur pilotes au CEA.

### **III.3.4. Les limitations – introduction à la notion de composés types**

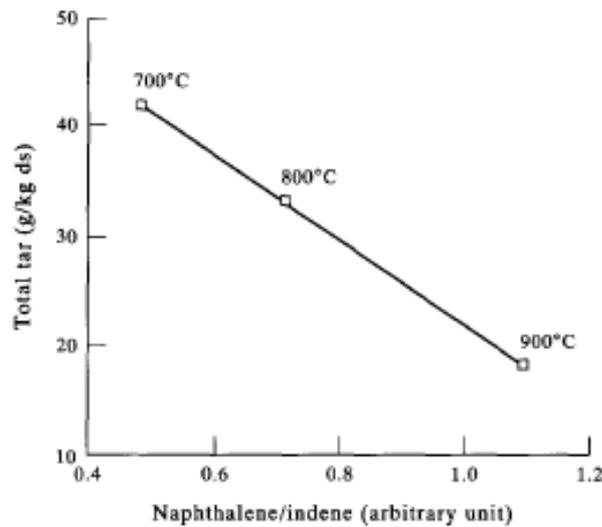
Le dispositif d'échantillonnage des biogaz, tel qu'il est défini ci-dessus, présente deux limitations principales. La première est associée au refroidissement des gaz lors du prélèvement dans l'ampoule (ou les canisters). En supposant, comme pour le cas du Tar Protocol, que le prélèvement n'a pas d'incidence sur la chimie, il est toutefois possible d'émettre un doute quant à la réelle représentativité de l'échantillon par rapport aux effluents chauds. En effet, un dépôt de goudrons sur les parois de l'ampoule est probable.

La deuxième limitation touche l'analyse des goudrons. Le couplage de la chromatographie gazeuse et de la SPME ne permet de quantifier et d'identifier qu'une partie des goudrons c'est-à-dire globalement tous ceux dont la masse molaire est inférieure à  $350 \text{ g.mol}^{-1}$ . Par conséquent, aucun des goudrons dits gravimétriques ne pourra être analysé.

Il est légitime alors d'émettre des réserves quant à la cohérence du choix de la SPME pour la quantification des goudrons totaux. Cependant, une "stratégie" d'échantillonnage a été développée pour s'affranchir partiellement voire complètement des limitations décrites précédemment. Elle est basée sur la notion de composés "types" ou "modèles" représentatifs du comportement global des goudrons. Celle-ci est inspirée essentiellement d'une étude sur l'évolution des goudrons à partir d'une pyrolyse de bois [BRA1996]. Il y apparaît que le rapport des quantités de naphthalène et d'indène est linéairement corrélé à la masse totale de goudrons (figure III.7). Dans une démarche similaire, il est donc envisageable, en procédant à une sélection judicieuse de composés types, d'établir une relation entre la concentration de ces composés types extraits par SPME et la masse totale de goudrons recueillie par le Tar Protocol (la méthode de référence).

Dans la mesure où aucune des méthodes actuellement utilisées ne permet de quantifier les goudrons de manière absolue et dans des gammes de faibles concentrations, cette démarche peut se présenter comme une alternative intéressante d'autant qu'elle constitue une importante simplification opératoire en ce sens qu'il n'est plus question de quantifier l'ensemble des goudrons échantillonnés mais seulement les composés types choisis. De ce fait avec cette nouvelle approche, les limitations relatives à la représentativité et à l'analyse ne sont plus considérées comme un frein pour la mise en application de la SPME. Il faut néanmoins veiller à ce que les composés modèles soient suffisamment volatils ou que leur

concentration soient suffisamment faibles (pression partielle inférieure à la pression de vapeur saturante) pour éviter tout phénomènes de dépôts et de condensation.



**Figure III.7: Relation entre les goudrons totaux et le rapport naphthalène/indène pour une pyrolyse de bois à différentes températures [BRA1996].**

## **III.4. Echantillonnage et sélection des composés modèles**

### ***III.4.1. Conditions opératoires***

La composition et la nature des goudrons peuvent varier de manière significative selon les conditions opératoires, le type de procédé employé (température, temps de séjour...) et la nature de la biomasse entrante (granulométrie, composition, humidité) [ELL1987] [DEV2003] [KIN1994] [GUE2003-2]. Les goudrons produits respectivement par le LFHT et le pilote Biocarb sont donc susceptibles de présenter des différences. Il est alors nécessaire d'identifier des composés types sur chacun des deux pilotes dans les conditions réelles de fonctionnement (tableau III.1). Pour cela, plusieurs échantillonnages ont été effectués sur les gaz de synthèse, d'une part à la sortie du LFHT et d'autre part, en amont et en aval du RTGP sur le pilote Biocarb (figure III.1), régime permanent étant atteint dans les deux cas. Le double échantillonnage sur le pilote Biocarb permettra d'évaluer à posteriori l'efficacité du RTGP sur le craquage des goudrons.

Pilote	Biomasse	Caractéristiques
<b>Biocarb</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Paille de blé</li> <li>- Débit : 600 g.h<sup>-1</sup></li> <li>- Environ 1 heure</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- P # 0,99 bar</li> <li>- Four tournant: 550°C</li> <li>- RTGP: 980 °C avec catalyseurs ou matériaux inertes de type SiC</li> <li>- Catalyseurs utilisés : charbon actif, résidu de paille carboné</li> <li>- Hauteur du lit catalytique: 19 et 38 cm pour les deux types de catalyseurs utilisés</li> </ul>
<b>LFHT</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Sciure de pin et d'épicéa</li> <li>- granulométrie: 1,6~2,4mm</li> <li>- Débit : environ 600 g.h<sup>-1</sup></li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>P = 2 bars absolus</li> <li>Vis sans fin: 800°C</li> <li>Réacteur: 800 - 950 °C</li> </ul>

**Tableau III.1 : Caractéristiques et conditions opératoires des pilotes des deux pilotes lors des prélèvements pour la sélection des composés types.**

### **III.4.2. Echantillonnage**

Avant emploi, les fibres sont préalablement conditionnées à 250°C pendant 30 minutes selon les recommandations du fabricant.

Le prélèvement des gaz et l'échantillonnage par SPME ont été effectués suivant les protocoles décrits aux paragraphes III.3.1 et III.3.2 pour le LFHT et le pilote Biocarb respectivement. Ne connaissant pas les conditions optimales d'extraction à ce stade de l'étude, l'échantillonnage par SPME a été réalisé par défaut à température ambiante (18-20°C). Une étude rapporte qu'à 22°C, les temps d'équilibre de 9 HAPs (compris entre C<sub>10</sub>H<sub>8</sub> (naphthalène) et C<sub>16</sub>H<sub>10</sub> (pyrène)) potentiellement attendus dans la composition des goudrons, s'étendent de 120 à plus de 4500 minutes avec une fibre 100 µm PDMS [KOL2004]. Ces temps d'extraction, à l'échelle d'un essai de pyrolyse ou de gazéification, sont trop importants et ne peuvent pas être envisagés. Sachant que dans cette partie le but de l'échantillonnage est l'identification de composés, l'atteinte de l'équilibre d'absorption n'est pas primordiale. Par conséquent, la durée d'échantillonnage est réduite à 1 heure. Les fibres sont analysées par chromatographie gazeuse couplée à une spectrométrie de masse (GC/MS) après désorption des analytes dans l'injecteur du chromatographe (Annexe H).

Après chaque échantillonnage, l'ampoule et l'ensemble du matériel en contact avec les gaz sont nettoyés à l'hexane puis à l'acétone et enfin séchés. L'ampoule subit, de plus, un cycle de trois mises sous vide suivi de balayages à l'azote. Un blanc est réalisé avant chaque prélèvement.

### III.4.3. Résultats

#### III.4.3.1. En sortie du four de pyrolyse (pilote Biocarb)

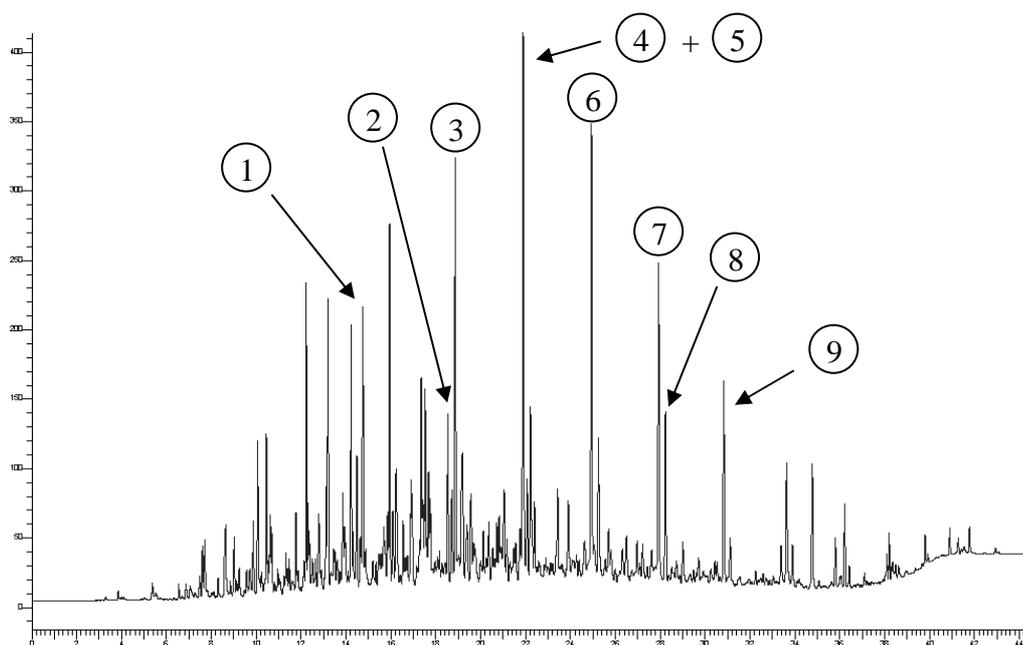
Les composés identifiés en sortie de four tournant sont donnés dans le tableau III.2. En raison du trop grand nombre de goudrons présents dans les gaz, seule une partie d'entre eux a été répertoriée. Ainsi, dans la liste (tableau III.2) sont recensés principalement les goudrons les plus récurrents et présentant des pics chromatographiques importants ou facilement détectables.

Famille	composés	N° de composés sur le chromatogramme (figure III.7)
Phénols	Isomères du méthyl-phénol Isomères du diméthyl-phénol Isomères de l'éthyl-phénol Isomères du diéthyl-phénol Isomères de l'éthyl-méthyl-phénol	1
Composés aliphatiques saturés et insaturés	Dodecane 1-tridécène Tridécane 1-tétradécène Tétradécane 1-pentadécène Pentadécane 1-hexadécène Hexadécane	3 4 6 7 8 9
Furanes	Dibenzofurane 2,3 dihydrobenzofurane	
HAP	Naphthalene Isomères du méthyl-naphthalene 2-diméthyl-naphthalene	2 5

**Tableau III.2: Goudrons produits lors de pyrolyses à 550°C de paille de blé.**

Quatre familles de composés se distinguent parmi ces goudrons. La plus représentée est celle des aliphatiques saturés et insaturés à en juger l'intensité des pics, sur le chromatogramme de la figure III.7, qui sont attribués à des alcanes et des alcènes (les pics numérotés font référence aux composés du tableau III.2). Cependant, ne faisant partie d'aucune des classifications de goudrons et n'étant quasiment jamais mentionnées dans la littérature, l'apparition de cette famille de goudrons suscite quelques interrogations quant au système de prélèvement. L'hypothèse d'une modification des gaz prélevés a donc logiquement été envisagée. Toutefois, un dispositif, conforme au Tar Protocol, a été installé (en parallèle de celui prévu pour la SPME) à la sortie du four de pyrolyse. L'analyse faite par le CEA du

contenu des barboteurs en GC/MS, confirme la présence des alcanes et des alcènes extraits par SPME [NOZ2008]. Il semble que la production de ces alcanes et alcènes linéaires à longues chaînes soit liée au type de procédé employé et aux conditions opératoires. Même si peu d'études rapportent la présence de cette famille de composé dans les goudrons, leur apparition est constatée toutefois lors de pyrolyse lente à basse température (500 à 750 °C) où la production de bio-oils est favorisée [OZB2001], [ATE2006], [WAN2007]. L'hypothèse d'une modification de la matrice par le dispositif d'échantillonnage peut donc être écartée et permet à ce stade une validation de notre protocole analytique.



**Figure III.7: Chromatogramme représentatif des gaz de synthèse issus de la pyrolyse de paille de blé à 550°C**

#### III.4.3.2. En sortie du RTGP

Le passage des gaz de pyrolyse dans le RTGP s'accompagne d'une diminution globale du nombre de goudrons qui reste toutefois encore assez important. Malgré une certaine variabilité de la composition des gaz avec les conditions opératoires, quelques composés apparaissent de manière répétée. Les principaux sont donnés dans le tableau III.3. Certains d'entre eux comme les alcanes, les alcènes et les phénols ont déjà été observés à la sortie du four de pyrolyse, ce qui indique par ailleurs que le traitement des gaz par le RTGP n'est pas complet. Outre la présence de composés rémanents, on constate que le craquage catalytique favorise globalement la formation de composés aromatiques. L'exemple en est donné sur le

chromatogramme de la figure III.8 sur lequel se distinguent des pics importants de HAP. Ces observations s'avèrent être en accord avec les tendances généralement observées sur l'évolution de la nature des goudrons avec la température du procédé (se référer aux paragraphes I.4.1 et I.4.2.2).

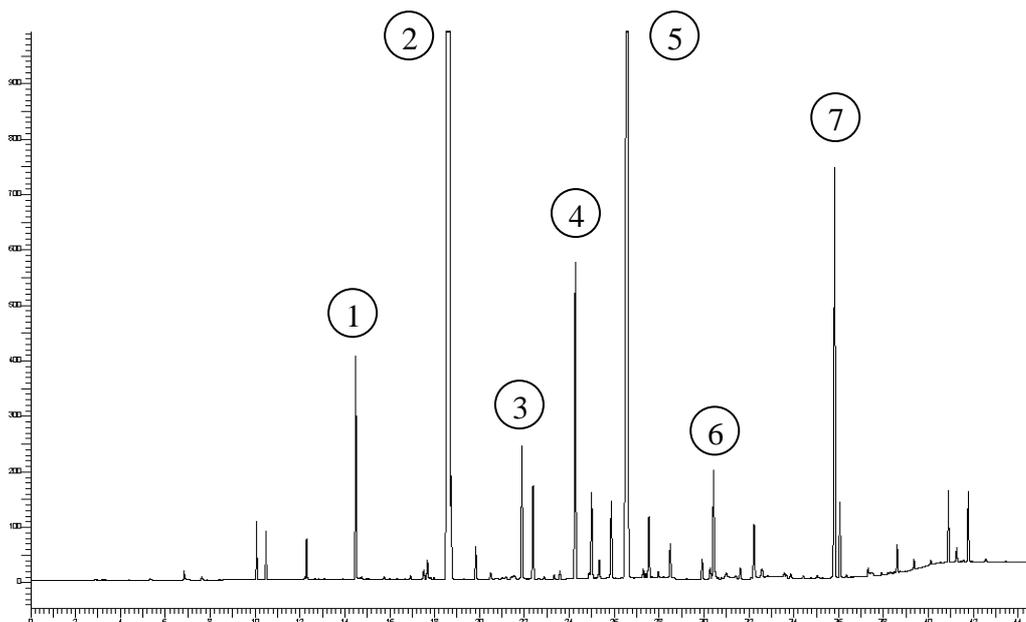
Famille	composés	N° de composés sur le chromatogramme (figure III.8)
<b>Phénols</b>	Isomères du méthyl-phénol Isomères du diméthyl-phénol Isomères de l'éthyl-phenol Isomères du diéthyl-phénol Isomères de l'éthyl-methyl-phenol	
<b>Composés aliphatiques saturés et insaturés</b>	Dodecane 1-tridécène Tridecane 1-tétradécène Tétradécane 1-pentadécène Pentadécane 1-hexadécène Hexadécane	
<b>Composé aromatique (1 cycle)</b>	Indène	1
<b>HAP</b>	Naphthalene 2-méthyl-naphthalène Isomère du diméthyl-naphthalène Acénaphthène Acénaphthylène Fluorène Phénanthrène	2 3 4 5 6 7

**Tableau III.3: Goudrons présents dans les gaz en sortie du RTGP sous différentes conditions opératoires**

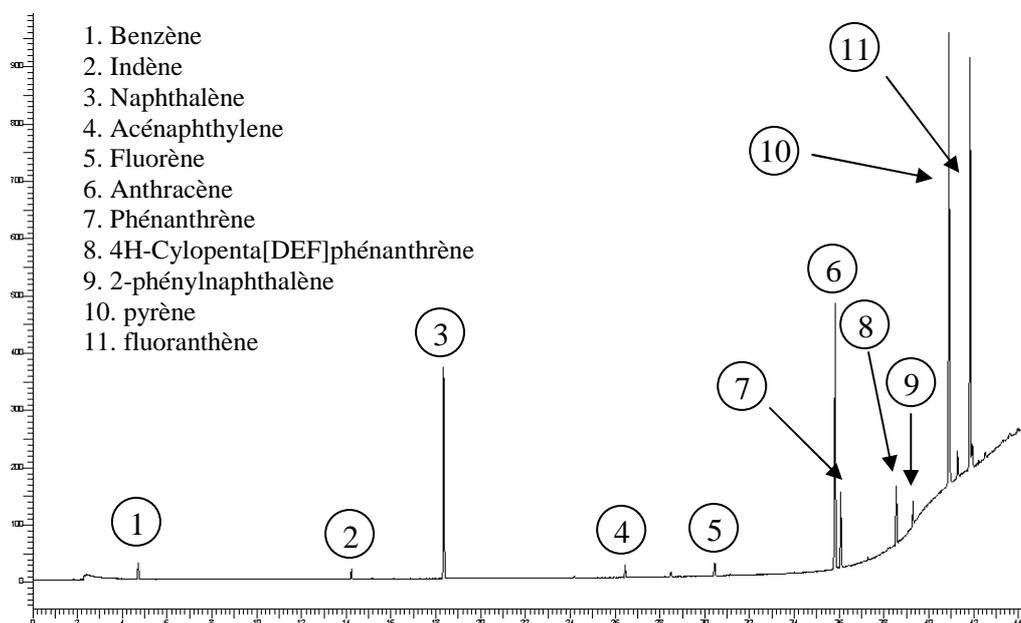
#### III.4.3.3. En sortie du LFHT

L'analyse des fibres révèle que les goudrons produits par le LFHT (gazéification à 950°C et 2 bars absolus) sont essentiellement des HAPs (composés numérotés de 3 à 11 sur la figure III.9). Ce résultat concorde avec le tableau I.2 qui donne notamment la composition représentative des goudrons issus d'une gazéification entre 900 et 1000°C.

En raison d'un problème d'étanchéité sur les canisters, seulement un prélèvement sur les trois réalisés a pu donner lieu à un échantillonnage des gaz par SPME. Les résultats présentés dans cette partie demandent donc à être consolidés par des essais complémentaires que le manque de temps de nous a pas permis de réaliser.



**Figure III.8: Chromatogramme obtenu après analyse GC/MS des gaz en sortie du RTGP (980°C sur un lit de résidu carboné de 19 cm)**



**Figure III.9: Chromatogramme obtenu par GC/MS après analyse des gaz en sortie du LFHT**

### III.4.4. Choix des composés modèles

Le choix des composés est motivé par des contraintes analytiques en premier lieu. Il est nécessaire, pour l'établissement de la méthodologie quantitative, de s'appuyer sur des

composés modèles dont les pics chromatographiques sont facilement détectables et identifiables. Outre cet aspect, il serait peu recommandé de sélectionner des composés dont l'apparition varie d'un essai à l'autre, ce qui implique qu'ils doivent apparaître de manière permanente dans les gaz et sur les chromatogrammes.

De manière à gagner en sensibilité, il est également préférable de se focaliser, à priori, sur les pics chromatographiques qui ont, en proportion par rapport aux autres, les aires les plus importantes. Cette sélection est toutefois très dépendante des conditions d'échantillonnages. Il faut rappeler que la quantité extraite de goudrons est dépendante de la température et du temps d'extraction si l'équilibre d'absorption n'est pas atteint. Les échantillonnages précédents ont été réalisés dans des conditions non optimisées, à température ambiante et avec une durée de prélèvement fixée à une heure.

La volatilité est enfin le dernier critère à prendre en compte. Comme évoqué plus haut, le mode de prélèvement des gaz dans l'ampoule ou les canisters impose que les composés modèles soient suffisamment volatils pour éviter leur condensation. Parmi les goudrons identifiés, les composés les plus facilement sujets à ce type de phénomène sont les HAPs en raison de leurs faibles pressions de vapeur saturante. Cependant, de manière à ce que les HAPs soient représentés dans la liste de composés modèles, il a été choisi de retenir les plus volatils d'entre eux. Ainsi, tous les composés possédant plus de deux cycles aromatiques ou ayant une pression de vapeur saturante inférieure à celle du fluorène ( $p_{\text{vap}}=8,7 \cdot 10^{-2}$  Pa soit  $5,9 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$  à  $20^\circ\text{C}$ ) ont été écartés.

A la suite de cette sélection, 15 composés modèles ont été retenus:

- dans la famille des phénols: 3-méthylphénol, 2,4-diméthylphénol
- dans la famille des hydrocarbures aliphatiques: dodécane, 1-tridécène, tridécane, 1-tétradécène, 1-pentadécène, pentadécane, 1-hexadécène
- dans la famille des HAP: indène, naphthalène, 2-méthylnaphthalène, acénaphthène, acénaphthylène, fluorène .

### **III.5. Conclusion**

La nature des goudrons, l'humidité des gaz, et le niveau de sensibilité de la fibre ont été des critères déterminant pour faire le choix sur la nature et l'épaisseur de la phase

polymère. Ainsi, la fibre 100  $\mu\text{m}$  PDMS a semblé être la mieux adaptée pour l'extraction des goudrons.

Les limitations de température qu'impose cependant l'usage de cette fibre ont posé, en plus de sa sélectivité vis-à-vis des composés, le problème de la représentativité de l'échantillonnage par rapport aux effluents chauds. De ce fait, la notion de composés modèles représentatifs du comportement global de la quantité de goudrons a été introduite. Ceux-ci ont été choisis selon la récurrence de leur apparition et aussi en fonction de contraintes analytiques. Deux dérivés phénoliques, sept hydrocarbures aliphatiques et six HAPs ont été retenus. A l'aide de ces composés modèles, qui représentent les trois familles de composés de la classification de Milne et Evans, il peut être possible de décrire l'évolution de la quantité totale de goudrons dans la mesure où le lien est établi entre ces composés modèles et les goudrons. Bien qu'à la base l'introduction de cette approche soit liée aux limitations de l'échantillonnage, elle peut devenir un atout important pour la simplification du mode opératoire.

**CHAPITRE IV : Etalonnage des fibres - Conditions  
d'échantillonnage et d'analyse**

## **IV.1. Introduction**

L'utilisation de la SPME pour la quantification des composés types nécessite un étalonnage préalable des fibres permettant aussi de déterminer les coefficients de partage. Ainsi, à partir des masses extraites sur les fibres à l'équilibre, il est possible de déduire les concentrations de chacun des composés types dans les gaz de synthèse.

La validité de l'étalonnage repose toutefois sur deux éléments essentiels: la génération d'atmosphère étalons et l'analyse par chromatographie gazeuse (GC). En effet, il est nécessaire de disposer de mélanges gazeux étalons dont la composition et les concentrations sont connues et maîtrisées. Des bouteilles de gaz étalons certifiées sont aujourd'hui disponibles pour une large gamme de composés organiques. Toutefois, l'usage de ces bouteilles, en plus de leur coût, souffre d'un manque de souplesse. Il n'est pas possible, par exemple, de faire varier la composition du mélange de même que les proportions relatives des composés étalons. Le développement d'un système de génération d'atmosphères est alors indispensable. Celui-ci doit être capable de reproduire des atmosphères complexes à des niveaux de concentration proches de ceux rencontrés lors des essais de pyrolyse et de gazéification. Le deuxième point important dans l'étalonnage des fibres est, après extraction, de pouvoir déterminer avec précision les masses absorbées. Cette quantification est obtenue par l'intermédiaire d'un étalonnage externe du chromatographe qui requiert l'emploi de solutions étalons. Cependant, il existe une différence, au niveau de l'injecteur, entre la thermodésorption des fibres et la vaporisation de liquides. Une attention particulière doit donc être portée sur les conditions d'injections pour l'étalonnage du GC et la désorption des fibres.

Dans la perspective d'une application de la méthodologie au suivi des goudrons, il est important de pouvoir minimiser la durée d'échantillonnage. Ceci équivaut à optimiser la durée d'enrichissement des fibres jusqu'à l'équilibre. La température est l'un des principaux paramètres influençant les cinétiques d'absorption. Ainsi en jouant sur ce paramètre, il est possible de diminuer les temps d'échantillonnage. Cependant, la température ayant aussi une influence sur les équilibres d'absorption (et par conséquent sur les coefficients de partage), un compromis doit donc être trouvé entre sensibilité et temps d'échantillonnage.

Outre l'étalonnage des fibres, ce chapitre traite également de l'influence des conditions d'échantillonnage sur l'absorption. Une variation de pression dans l'ampoule ainsi qu'une forte humidité ont pu être observées lors des prélèvements de gaz. Bien que l'influence de ces

paramètres soit décrite dans la littérature, il est toutefois important de pouvoir évaluer leur impact sur l'extraction dans nos conditions expérimentales.

## **IV.2. Génération d'atmosphères gazeuses étalons**

### ***IV.2.1. Méthodes de génération***

L'étalonnage est, de manière générale, un point essentiel dans l'analyse sur lequel repose la crédibilité des mesures quantitatives. De ce fait, une grande importance est accordée à la génération d'atmosphères étalons. Plusieurs méthodes ont donc été mise au point. Parmi elles, se distinguent deux types de techniques: la génération en mode dynamique, d'une part, (injection continue avec pousse seringue [ISO-6145/4], banc à perméation [ISO-6349] [ISO-6145/10], méthode de diffusion par tubes capillaires [GAU1999] [WOR2000],...), et la génération en mode statique, d'autre part. Dans le cadre de l'étude, la production d'étalons gazeux en mode statique semble être mieux adaptée à l'étalonnage des fibres, l'échantillonnage des biogaz ayant été défini lui-même par rapport à ce mode. Les méthodes de génération d'atmosphères en mode statique reposent sur un même principe qui consiste en l'introduction de composés purs ou en solution, seuls ou en mélange dans un récipient fermé de dimensions connues (ampoule ou ballon en verre). L'atmosphère est ensuite obtenue par vaporisation des composés. A ce niveau, deux options sont possibles: la vaporisation complète ou partielle des composés. Dans le premier cas, les concentrations sont déterminées à partir des quantités introduites [ISO-6142]. La vaporisation peut, le cas échéant, être favorisée par une augmentation de température (bain marie ou étuve). Dans le second cas, l'atmosphère est générée par équilibre entre phase gaz et phase condensée [LAS1999][KOL2004]. Les concentrations sont alors directement liées aux pressions de vapeur saturante, ces dernières étant calculées à partir des équations d'Antoine [STE1987] et de Riedel [DAU1989] (annexe I). Avec cette technique, particulièrement bien adaptée aux composés semi et non volatils, les phénomènes de condensation et de dépôts sur les parois sont minimisés. En effet, l'équilibre entre les deux phases permet, à une température donnée, de maintenir les concentrations constantes dans le gaz à condition que les composés soient placés en excès (par rapport à la quantité émise en phase gaz). Dans les deux cas, à la suite de cette vaporisation, si les concentrations générées sont élevées, des dilutions peuvent être

envisagées. Elles sont généralement effectuées à l'aide de seringues à gaz permettant le transfert d'une partie des composés vers un second récipient.

## IV.2.2. Développement d'un système de génération

### IV.2.2.1. Montage

Un premier dispositif élaboré suivant le modèle précédent de génération en mode statique (annexe I) fait apparaître cependant que l'utilisation des seringues dans les phases de dilution entraîne une perte non contrôlée d'une partie des composés. Le principal effet de ce phénomène, dû à l'adsorption des composés à la surface interne de l'aiguille, se manifeste par l'absence de répétabilité et une mauvaise maîtrise des concentrations. Le principe de dilution semble donc particulièrement inapproprié pour les composés semi-volatils. Afin d'éviter l'usage de ces seringues, il a donc été décidé par la suite d'introduire à la source de faibles quantités de composés dans un volume adapté. Il s'agit ainsi d'obtenir des atmosphères peu concentrées. La vaporisation de solutions diluées apparaît alors comme une alternative intéressante pour la production d'atmosphères étalons. Une seconde méthode de génération a donc été développée sur la base de la norme ISO-6144 [ISO-6144]. Les atmosphères sont obtenues par injection des solutions dans une ampoule thermostatée semblable à celle utilisée pour le prélèvement des gaz de synthèse (figure IV.1). L'injection s'effectue à l'aide d'une seringue de type GC de 0,5  $\mu$ L sans volume mort et munie d'un répéteur. De manière à favoriser la vaporisation, l'ampoule est préalablement mise sous vide primaire. Vanne d'évacuation fermée, le vide est maintenu pendant 15 minutes après introduction des composés. La pression est rétablie ensuite à un 1 atm par apport de N<sub>2</sub>.

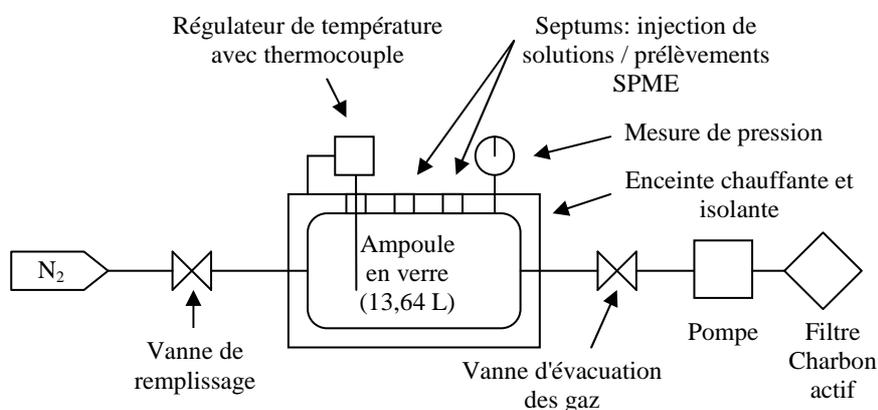


Figure IV.1: Dispositif de génération d'atmosphères étalons en mode statique

#### IV.2.2.2. Solutions étalons

La validité du dispositif de génération d'atmosphères repose en partie sur la préparation des solutions étalons qui doit, de ce fait, répondre à certaines contraintes. Ainsi, il est nécessaire que:

- les composés soient totalement solubles dans les solvants utilisés,
- les concentrations des solutions soient suffisamment importantes pour éviter l'injection de trop grands volumes de solutions,
- après vaporisation, les pressions partielles soient inférieures aux pressions de vapeur saturante (annexe J) afin d'éviter toutes condensations,
- la gamme de concentrations générées à l'intérieur de l'ampoule soit dans une échelle de concentrations comprise en le  $\mu\text{g.m}^{-3}$  et  $\text{mg.m}^{-3}$ .

Le tableau IV.1 donne la composition des 3 solutions (d'hexane, d'éthanol et de toluène) préparées suivant les critères ci-dessus. Chaque composé est disponible en solution sous une unique concentration. Toutefois, en jouant sur le volume d'injection dans l'ampoule, il est possible de générer des atmosphères de concentrations variables et connues. Un exemple d'atmosphère étalon est donné dans le tableau IV.1 pour une injection de 0,1  $\mu\text{L}$  de chaque solution.

Solution/solvants	composés	concentrations en $\text{mg.ml}^{-1}$ des solutions	concentrations générées en $\mu\text{g.m}^{-3}$ pour une injection de solution de 0,1 $\mu\text{L}$
Solution d'hexane	dodecane	$7,70 \pm 0,16$	$56,5 \pm 1,6$
	1-tridecene	$7,42 \pm 0,16$	$54,4 \pm 1,6$
	tridecane	$7,43 \pm 0,16$	$54,4 \pm 1,6$
	1-tetradécène	$7,08 \pm 0,16$	$51,9 \pm 1,6$
	1-pentadécène	$7,55 \pm 0,16$	$55,3 \pm 1,7$
	pentadecane	$7,65 \pm 0,16$	$56,1 \pm 1,7$
	1-hexadécène	$7,20 \pm 0,16$	$52,8 \pm 1,7$
Solution d'éthanol	indène	$17,82 \pm 0,20$	$130,7 \pm 3,2$
	m-crésol	$20,60 \pm 0,21$	$151,0 \pm 3,6$
	2,4-dimethyl phenol	$19,21 \pm 0,20$	$140,8 \pm 3,4$
Solution de toluène	naphthalène	$10,23 \pm 0,10$	$75,0 \pm 1,6$
	2-methyl naphthalène	$10,04 \pm 0,10$	$73,6 \pm 1,6$
	acénaphthène	$10,05 \pm 0,10$	$73,6 \pm 1,6$
	acénaphthylène	$8,44 \pm 0,10$	$61,9 \pm 1,3$
	fluorène	$9,82 \pm 0,10$	$72,0 \pm 1,5$

Calculs d'incertitudes donnés en annexe K

**Tableau IV.1: Composition des solutions étalons pour la génération d'atmosphères et concentrations générées pour une injection de 0,1  $\mu\text{L}$  de chaque solution**

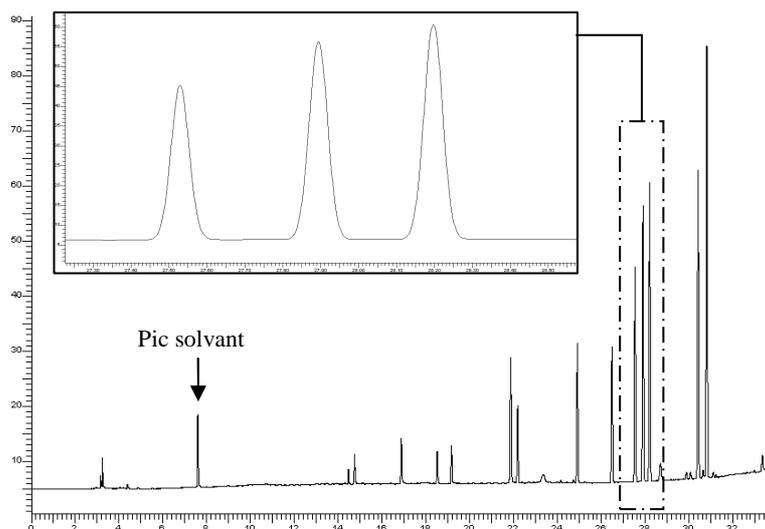
### **IV.3. Conditions d'analyse**

#### ***IV.3.1. Configuration de l'injecteur pour la désorption des fibres***

L'injecteur d'un chromatographe est destiné généralement à l'introduction de solutions. De ce fait, il est muni d'un liner de diamètre interne suffisamment grand (habituellement compris entre 2 et 4 mm) pour permettre l'expansion de volume due à la volatilisation du solvant. L'injecteur est également pourvu d'un mode division dit "split" qui permet d'éviter, d'une part, les surpressions à l'origine de la perte d'une partie des composés via la vanne de purge du septum [KAU1997] et d'autre part, la saturation de la phase stationnaire de la colonne capillaire. Pour l'analyse de fibres SPME, une configuration d'injecteur différente est requise. En effet, la SPME étant une technique sans solvant, l'application du split n'est donc plus justifiée. Il est même recommandé, pour garantir une meilleure sensibilité, d'utiliser le mode d'injection sans division ou splitless. Toutefois, pour conserver des pics chromatographiques fins et une bonne résolution, il est important d'exécuter une désorption rapide. Or, en mode splitless, le volume des liners utilisés pour l'injection de liquides ainsi que le débit de gaz vecteur appliqué ne permette pas d'atteindre une vitesse de désorption optimale. Ainsi, l'utilisation d'un liner spécifique d'un diamètre interne de 0,75-0,80 mm est recommandée [LAN1996] [GAN2005]. Avec un volume réduit de liner, la vitesse du gaz vecteur autour de la fibre est suffisante pour assurer un transfert rapide vers la colonne. Bien que cette configuration soit appliquée en grande majorité dans les études utilisant la SPME, le mode splitless fait apparaître néanmoins, pour certaines analyses de biogaz, des pics chromatographiques dissymétriques dus à une charge trop importante de la colonne analytique, voir une saturation du signal pour quelques composés. Pour éviter ce phénomène, il convient de rétablir le mode d'injection avec division, une seconde alternative étant également envisageable pour réduire l'intensité des pics chromatographiques. Il s'agit d'effectuer les analyses hors équilibres pour permettre l'absorption de moindre quantité de composés. Cette solution n'a toutefois pas été testée en raison de la complexité de sa mise œuvre.

Une seconde modification, consécutive à l'application du mode split, est également apportée à la configuration initiale recommandée pour la désorption des fibres. La vitesse du gaz vecteur dans l'injecteur étant suffisamment importante, l'utilisation de liner de diamètre interne plus large est autorisée. Dans le cas présent, un liner de 2 mm a donc été placé dans

l'injecteur. Avec un débit de split fixé à  $20 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ , la désorption optimale est obtenue avec la température maximale admissible par les fibres PDMS soit  $280^\circ\text{C}$ , un débit de colonne de  $2 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$  et un temps de désorption de 15 secondes. Comme le montre le chromatogramme de la figure IV.2, cette configuration d'injecteur permet d'obtenir avec les conditions d'analyses donnée en Annexe L, une résolution correcte ainsi que des pics chromatographiques symétriques et bien définis.



**Figure IV.2:** Chromatogramme issu de la désorption d'une fibre exposée à un mélange gazeux contenant l'ensemble des composés types retenus (temps de rétention en annexe L).

### ***IV.3.2. Configuration de l'injecteur pour l'étalonnage du GC***

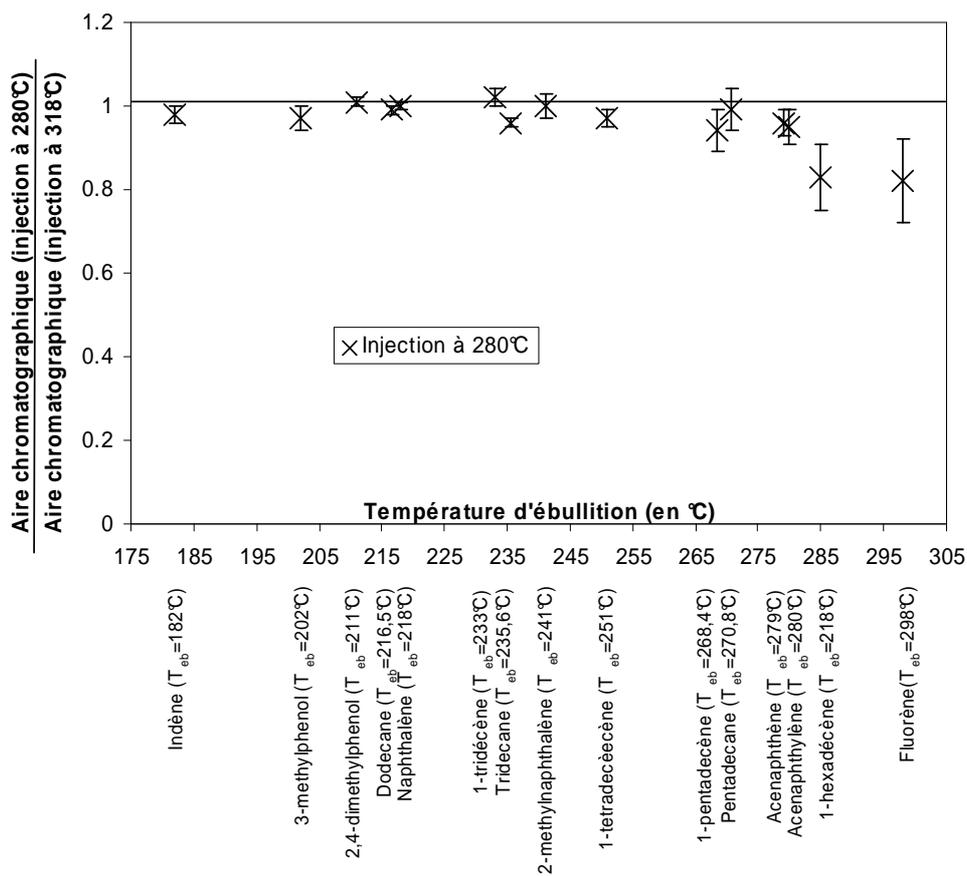
Malgré la différence de comportement au niveau de l'injecteur entre l'introduction de solution et la désorption des fibres, l'étalonnage externe du GC est toutefois la méthode la plus couramment employée pour réaliser des analyses quantitatives avec la SPME. Il faut néanmoins s'assurer que le transfert des composés de l'injecteur à la colonne soit identique entre étalonnage externe et analyses de fibres. En mode splitless, l'expansion de solvant étant limité au faible volume du liner, il est souvent nécessaire d'optimiser la vaporisation des solutions pour éviter, en premier lieu, les surpressions en relation et pour garantir, ensuite, un taux de transfert similaire avec la désorption des fibres [GAN2005]. En mode split, il est supposé que ce transfert s'opère de façon comparable dans la mesure où la vaporisation des solutions étalons et la désorption des composés absorbés sur les fibres peuvent être considérées comme totales.

En toute rigueur, l'étalonnage externe doit être réalisé à la même température que celle utilisée pour la désorption des fibres. Seulement, cette température est susceptible d'être insuffisante pour espérer une vaporisation rapide et non discriminante des composés types les plus lourds tels que le 1-pentadécène ( $T_{eb}=268,4^{\circ}\text{C}$ ), le pentadécane ( $T_{eb}=270,8^{\circ}\text{C}$ ), le 1-héxadécène ( $T_{eb}=285^{\circ}\text{C}$ ), l'acénaphthène ( $T_{eb}=279^{\circ}\text{C}$ ), l'acénaphthylène ( $T_{eb}=280^{\circ}\text{C}$ ), le fluorène ( $T_{eb}=298^{\circ}\text{C}$ ) contenus dans les solutions étalons. Il est généralement préférable d'imposer une température d'injecteur d'au moins  $20^{\circ}\text{C}$  au dessus de la température d'ébullition du composé le moins volatile soit, dans le cas présent,  $318^{\circ}\text{C}$  pour le fluorène.

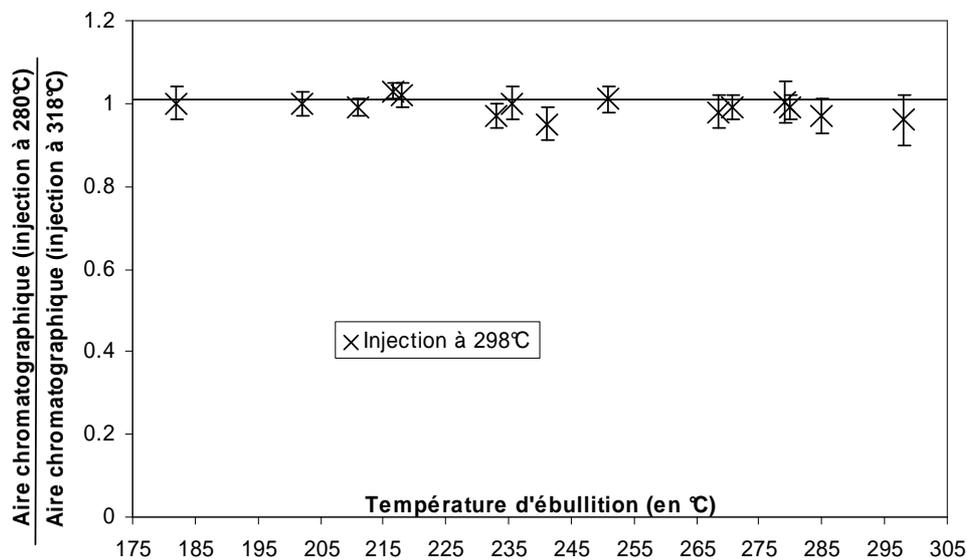
Pour vérifier l'hypothèse d'une discrimination à  $280^{\circ}\text{C}$ , des injections de  $1\ \mu\text{l}$  d'une solution contenant l'ensemble des composés types retenus sont effectuées. L'expérience est réalisée avec un liner dans lequel est introduit de la laine de quartz inerte et la programmation du GC donnée en annexe L. Celle-ci a pour avantage d'aider la vaporisation et de favoriser l'homogénéisation des gaz avant l'entrée dans la colonne analytique. De manière à évaluer l'efficacité de l'injection à  $280^{\circ}\text{C}$ , une comparaison est effectuée, en données relatives normalisées, avec une injection à  $318^{\circ}\text{C}$  supposée permettre, dans les mêmes conditions, une vaporisation complète.

La figure IV.3 montre effectivement que, par rapport à une injection à  $318^{\circ}\text{C}$  et malgré la présence de laine de quartz, il existe une discrimination des composés les plus lourds lors de l'injection à  $280^{\circ}\text{C}$ . Ce phénomène se traduit par une diminution significative de la quantité de 1-héxadécène et de fluorène transférée dans la colonne capillaire. L'utilisation d'une telle température d'injecteur n'est donc pas souhaitable pour l'étalonnage externe car le transfert de la totalité des composés n'est pas assuré.

En outre une augmentation de  $18^{\circ}\text{C}$  de la température d'injecteur (soit  $298^{\circ}\text{C}$ : température d'ébullition du fluorène) permet, d'un point de vu quantitatif, d'atteindre des performances comparables à une injection à  $318^{\circ}\text{C}$ . En effet, aucune discrimination de composés n'est constatée sur la figure IV.4. L'application de cette température pour l'étalonnage externe peut donc constituer un compromis entre une injection à  $280^{\circ}\text{C}$  mal adaptée pour La vaporisation des solutions étalons (discrimination) et la température d'injection à  $318^{\circ}\text{C}$  relativement éloignée des conditions de désorption des fibres.



**Figure IV.3: Efficacité d'injection à 280°C en fonction de la température d'ébullition des composés. Données relatives normalisées par rapport à une injection à 318°C.**



**Figure IV.4: Efficacité d'injection à 298°C en fonction de la température d'ébullition des composés. Données relatives normalisées par rapport à une injection à 318°C.**

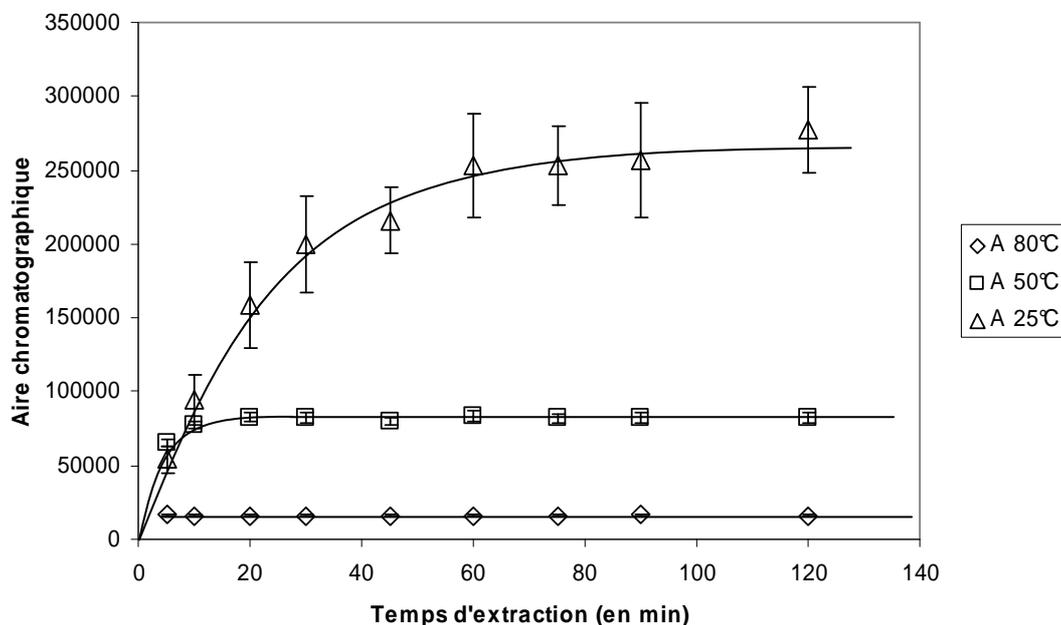
#### **IV.4. Etalonnage des fibres**

Comme évoqué précédemment, un des objectifs est de minimiser le temps d'extraction afin de procéder à un suivi régulier des goudrons lors de la gazéification/pyrolyse. Or, une augmentation de la température d'extraction permet d'accélérer l'enrichissement des fibres. L'application d'une température d'extraction élevée semble donc logique. Cependant, elle coïnciderait aussi avec une perte de sensibilité. En effet, sous l'effet d'une augmentation de température, l'équilibre d'absorption se déplace vers la phase gaz, impliquant l'extraction de moindre quantité de composés par la fibre et une diminution de K. Par conséquent, il est important de choisir une température d'échantillonnage qui permette d'avoir un compromis entre sensibilité et temps d'extraction. Pour cela, l'étalonnage des fibres est réalisé à 3 températures d'extraction différentes: 25, 50 et 80°C. Pour les niveaux de concentrations attendus de l'ordre du mg.Nm<sup>-3</sup>, ces températures permettent d'éviter la condensation des composés types

##### **IV.4.1. Equilibre d'absorption**

Pour réaliser une analyse quantitative, l'équilibre d'absorption doit être atteint. Pour remplir cette condition et assurer un temps d'extraction suffisant, il est important de déterminer le temps d'équilibre de chaque composé. Celui-ci peut être estimé à partir de profils d'absorption tracés en fonction du temps. Pour ce faire, des prélèvements de durées croissantes (5, 10, 20, 30, 45, 60, 75, 90, 120 minutes) sont réalisés à 25, 50 et 80°C. Le temps d'équilibre étant indépendant de la concentration (équation II.11), l'étude est effectuée avec une seule concentration par composé, générée par injection dans l'ampoule de 0,1 µl de chacune des solutions du tableau IV.1. Des échantillonnages successifs réalisés sur une même atmosphère seraient susceptibles d'engendrer une extraction de composés non négligeable devant la quantité totale présente dans l'ampoule. Afin d'éviter que ce phénomène ne se produise, les atmosphères sont renouvelées pour chaque extraction selon le même protocole. L'ampoule étant munie de deux points de piquage, chaque atmosphère est échantillonnée par deux fibres simultanément. L'expérience est répétée trois fois soit, au total, 6 extractions pour un point de mesure.

Pour certaines fibres, l'analyse n'a pas pu être effectuée directement après échantillonnage. Pour empêcher la perte de composés par désorption, les fibres sont conservées à -10°C avec l'aiguille obturée par un septum.



**Figure IV.5: Profil d'absorption sur fibre 100 µm PDMS de l'acénaphthylène à 25, 50 et 80°C**

L'état d'équilibre se manifeste, sur les profils d'absorption, par la présence d'un palier. En effet, lorsque l'équilibre est atteint entre la phase polymère et la phase gaz, la quantité de composés présente dans la fibre devient constante. Le temps d'équilibre est alors défini comme la durée permettant d'atteindre ce palier d'absorption.

Ainsi, sur la figure IV.5 qui présente les profils d'absorption de l'acénaphthylène, le temps d'équilibre a été estimé, pour ce composé, à environ 60, 20 et 5 minutes à 25, 50 et 80°C respectivement. De la même façon, les temps d'équilibre de chacun des autres composés modèles choisis ont été systématiquement déterminés à partir de leurs profils d'absorption respectifs. Les résultats, résumés dans le tableau IV.2, confirment que la vitesse d'enrichissement des fibres croît avec la température. Plus de la moitié des composés ont un temps d'équilibre supérieur ou égal 60 minutes à 25°C alors qu'à 80°C, tous ont atteint l'équilibre en moins de 15 minutes. En ne considérant que l'aspect, cinétique, il semble donc que l'extraction à 80°C soit la plus intéressante. En effet, les temps d'équilibres observés à 25°C s'avèrent trop importants pour une application de la méthodologie au suivi des goudrons.

A 50°C, les temps d'équilibre supérieurs à 60 minutes peuvent se présenter comme des facteurs limitants pour l'application de cette température à l'échantillonnage.

Famille de composés	composés	Temps d'équilibre (en min)		
		A 25°C	A 50°C	A 80°C
Phénols	m-crésol	15	5	< 5
	2,4-diméthyl phénol	30	5	< 5
Hydrocarbures aliphatiques	dodecane	20	5	<5
	1-tridécène	60	20	< 5
	tridécane	60	20	< 5
	1-tétradécène	75	30	< 5
	1-pentadécène	> 120	60	5
	pentadécane	> 120	60	5
	1-hexadécène	> 120	90	15
HAP	indène	10	5	< 5
	naphthalène	15	5	< 5
	2-méthyl naphthalène	45	10	< 5
	acénaphthylène	120	20	< 5
	acénaphthène	> 120	30	< 5
	fluorène	> 120	75	10

**Tableau IV.2: Temps d'équilibre des composés modèles déterminés à partir des profils d'absorption à 25, 50 et 80°C**

Comme l'illustre la figure IV.5, il a été remarqué, sur les profils d'absorption réalisés à 25°C pour les composés les moins volatils (fluorène, acénaphthène, acénaphthylène et 1-hexadécène), que les écarts types sur les points de mesure sont plus importants en proportion que ceux obtenus aux températures plus élevées. Pour le fluorène, par exemple, la moyenne des écarts types relatifs calculée sur l'ensemble des points du profil d'absorption à 25°C s'élève à près de 40% alors qu'elle est à moins de 10% à 50 et 80°C. Toujours à 25°C, cette moyenne se porte respectivement pour l'acénaphthène, l'acénaphthylène et le 1-hexadécène à 21, 12 et 17%. Pour le reste des composés, non touchés par ce phénomène, elle est en dessous des 10%, et ce, quelque soit la température.

Cette évolution de l'écart type, pour les composés les plus lourds, peut être expliquée soit par une mauvaise répétabilité dans la génération d'atmosphère à 25°C (vaporisation mal maîtrisée) soit par une condensation des composés (effets de paroi). Quelque soit l'origine, les concentrations générées à l'intérieur de l'ampoule ne sont donc pas bien contrôlées ce qui potentiellement peut engendrer de larges erreurs sur le calcul des coefficients de partage des composés les plus lourds. Conjugué à une cinétique d'absorption lente, il semble que l'application de cette température (25°C) pour l'échantillonnage ne soit pas judicieuse pour la suite.

#### IV.4.2. Détermination des coefficients de partage

Le coefficient de partage  $K$  est le lien de proportionnalité qui existe, à température donnée, entre la quantité d'analyte à doser dans l'échantillon et la masse extraite par les fibres à l'équilibre (équation II.3), cette masse étant connue par l'intermédiaire de l'étalonnage externe du chromatographe (annexe M). Pour déterminer  $K$ , des atmosphères étalons de concentrations croissantes sont générées par injection dans l'ampoule de 0,1 à 0,5  $\mu\text{l}$  de chaque solution du tableau IV.1 soit cinq niveaux de concentrations par composés.

Pour chaque échantillonnage, le temps d'extraction est défini par rapport au composé ayant le temps d'équilibre le plus élevé (tableau IV.2). Par exemple, pour une atmosphère générée à 50°C à partir de la solution d'hexane, le temps d'extraction sera de 90 minutes. Chaque atmosphère est échantillonnée par 2 fibres simultanément. Les expériences sont répétées 3 fois soit, au total, 6 extractions par niveaux de concentrations.

Les fibres qui ne sont pas analysées directement après échantillonnage sont conservées dans les mêmes conditions que dans l'expérience précédente.

La figure IV.6 présente les points d'étalonnage obtenus pour 5 HAP à 50°C.

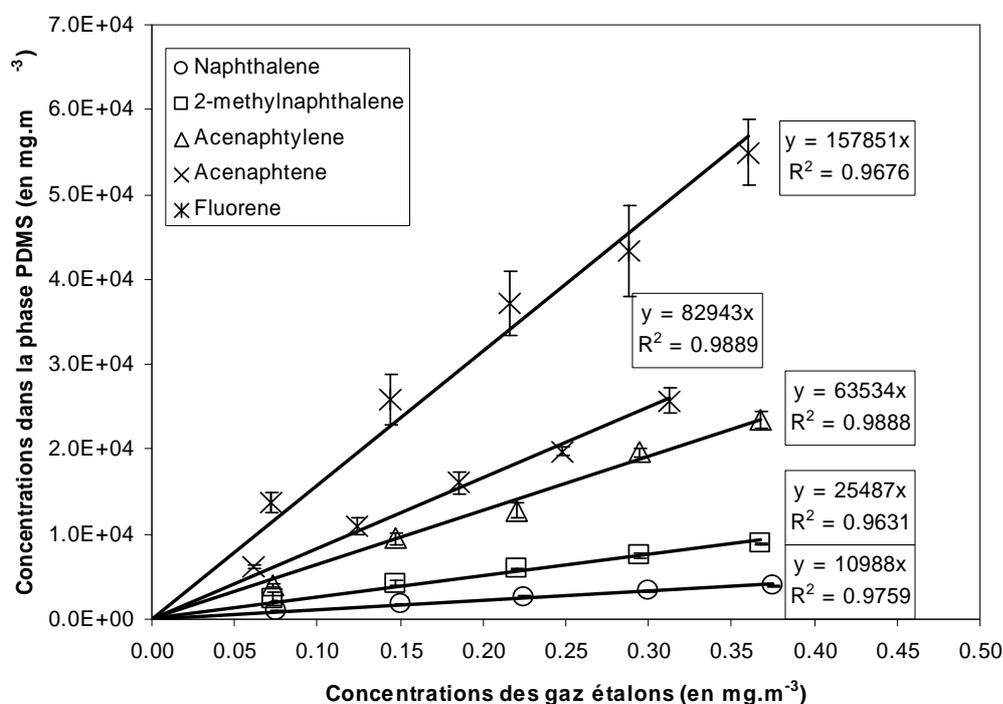


Figure IV.6: Droite d'étalonnage pour la détermination des coefficients de partage de 5 HAP à 50°C

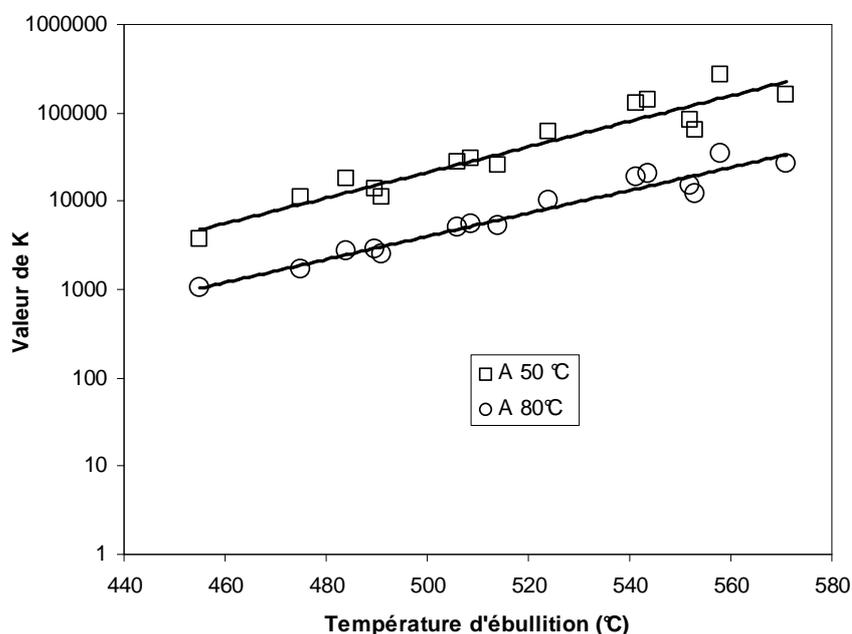
Les abscisses correspondent aux concentrations théoriques des mélanges gazeux étalons et les ordonnées, aux concentrations dans la phase PDMS calculées à partir des masses extraites par les fibres. La droite d'étalonnage représentée sur le graphique pour chacun des composés est obtenue par régression linéaire. La pente donne alors la valeur du coefficient de partage. Le tableau IV.3 présente les valeurs de K de chacun des composés modèles déterminées à 50 et 80°C.

Famille de composés	composés	Température d'ébullition (en K)	K			
			A 50°C		A 80°C	
Phénols	m-crésol	475	11014	± 9,9 %	1704	± 7.6 %
	2,4-dimethyl phenol	484	17740	± 10,6 %	2738	± 7.2 %
HAP	indène	455	3711	± 9,5 %	1055	± 6.1 %
	naphthalène	491	10988	± 5,2 %	2459	± 5.5 %
	2-methyl naphthalène	514	25487	± 6,0 %	5245	± 7.0 %
	acénaphthylène	553	63534	± 7,6 %	11853	± 7.6 %
	acénaphthène	552	82943	± 6,0 %	15066	± 6.6 %
	fluorène	571	157851	± 13,5 %	26916	± 5.5 %
Hydrocarbures aliphatiques	dodecane	489,5	13583	± 9,2 %	2867	± 12.5 %
	1-tridecene	506	27289	± 9,3 %	5148	± 10.8 %
	tridecane	508,6	30282	± 10,3 %	5425	± 10.9 %
	1-tetradécène	524	60166	± 10,6 %	9959	± 12.1%
	1-pentadécène	541,4	125575	± 8,2 %	18662	± 8.6 %
	pentadecane	543,8	138630	± 7,9 %	20030	± 8.8 %
	1-hexadécène	558	270496	± 8,3 %	33849	± 6.6 %

**Tableau IV.3: Coefficients de partages des composés modèles déterminés à 50 et 80°C**

Conformément à ce qui était attendu, l'augmentation de la température entraîne une diminution du coefficient de partage. Toutefois, l'évolution de K en fonction de la température ayant été détaillée au paragraphe II.4.2.2, le phénomène ne sera pas plus détaillé ici. Une seconde tendance se dégage néanmoins des résultats. En effet, il s'avère que le coefficient de partage diminue avec la volatilité des composés. Bien que la température d'ébullition ne soit pas une mesure de la volatilité, un rapprochement peut être proposé entre ces deux propriétés. Ainsi, en reportant sur un graphique les valeurs de K du tableau IV.3 en fonction de la température d'ébullition des composés, il est possible de remarquer globalement sur la figure IV.7 que plus un composé a une température d'ébullition élevée, plus le coefficient de partage est grand. D'après cette même figure, une corrélation (courbe de tendance représentée sur le graphique) peut même être envisagée entre  $\ln(K)$  et la température d'ébullition  $T_{eb}$ . Cette constatation (non mentionnée dans la littérature) s'avère intéressante et sera exploitée par la

suite pour prédire notamment les coefficients de partage en fonction de la température d'ébullition des composés.



**Figure IV.7: Valeur de K à 50 et 80°C en fonction de la température d'ébullition des composés modèles (axe des ordonnées en échelle logarithmique)**

## **IV.5. Performances analytiques**

### **IV.5.1. Seuil de quantification**

L'approche qui a été adoptée pour déterminer les limites de quantification est basée sur la méthode des blancs de matrice. Elle consiste à mesurer les aires chromatographiques des blancs sur plusieurs essais aux mêmes temps de rétention que les analytes et sur la largeur des pics. La limite de quantification  $LQ$  est ensuite calculée, pour chaque composé, selon l'équation suivante:

$$LQ = M_{blancs} + 10S_{blancs} \quad \text{IV.(1)}$$

Avec:

$M_{blancs}$  : moyenne des aires chromatographiques

$S_{blancs}$  : écart type des aires chromatographiques

Les blancs sont générés par introduction d'azote sec dans le dispositif de génération à 50 et 80°C. En tout, 5 blancs sont générés pour chaque température. Le temps d'extraction est établi à 90 min à 50°C et à 15 min à 80°C.

Les résultats, obtenus à 50°C et à 80°C pour chaque composé, sont résumés dans le tableau IV.4. La température joue un rôle important sur la limite de quantification. Comme attendu, à température élevée, les quantités extraites sont plus faibles et les limites de quantification diminuent. Ainsi, un échantillonnage à 50°C se rapproche plus des objectifs de mesures de goudrons totaux à moins de 0,1 mg.m<sup>-3</sup>.

composés	Limite de quantification (en µg.m <sup>-3</sup> )	
	A 50°C	A 80°C
m-crésol	24,5	158,6
2,4-dimethyl phenol	15,5	100,3
indène	37,5	131,7
naphthalène	16,1	84,6
2-methyl naphthalène	7,5	46,4
acénaphthylène	2,8	21,3
acénaphthène	2,8	18,1
fluorène	1,8	13,5
dodecane	14,9	70,7
1-tridecene	9,8	51,9
tridecane	7,1	39,5
1-tetradécène	3,8	22,8
1-pentadécène	2,4	15,9
pentadecane	1,9	13,2
1-hexadécène	1,2	9,3

**Tableau IV.4: Limite de quantification pour chaque composé modèles à 50 et 80°C**

#### **IV.5.2. Répétabilité de la méthode SPME/GC**

Comme critère d'estimation de la répétabilité, il a été choisi d'effectuer une comparaison "inter-fibre". L'étude consiste, dans les conditions d'équilibre, à réaliser des extractions d'un même gaz étalons avec différentes fibres. La répétabilité est ensuite évaluée à l'aide des écarts types sur les mesures.

Les variations de concentrations, consécutives à la génération de plusieurs atmosphères identiques, sont susceptibles d'entacher les résultats. Pour éviter leur apparition, les extractions sont alors réalisées avec une atmosphère unique pour chacune des deux températures de l'expérience. Toutefois, avec des extractions répétées, il est possible que les quantités absorbées soient non négligeables par rapport à celles présentes dans l'ampoule. De

manière à prendre en compte ce phénomène, la masse absorbée à la suite d'une extraction est déduite de la masse initiale présente dans l'ampoule. Cette procédure est réalisée autant de fois qu'il y a d'extractions.

L'étude de répétabilité est menée à 50°C et à 80°C dans les conditions d'équilibre. Le gaz étalon est généré, pour chacune des températures, par injection de 0,4 µl de chaque solution du tableau IV.1. 8 extractions sont réalisées par 8 fibres différentes.

Les résultats sont donnés dans le tableau IV.5. Hormis le cas du dodecane à 80°C, les écarts types relatifs sont tous inférieurs à 10% et entre les deux températures, aucune tendance n'est observable. La température n'a donc pas d'influence sur la répétabilité.

composés	Ecart type relatif %	
	50°C	80°C
m-crésol	8,4	5,5
2,4-diméthyl phénol	9,2	4,9
indène	6,5	3,3
naphthalène	1,5	2,6
2-méthyl naphthalène	4,5	9,4
acénaphthylène	2,9	3,8
acénaphthène	4,6	4,6
fluorène	3,3	4,5
dodecane	6,5	10,2
1-tridécene	6,8	9,1
tridécene	6,8	7,7
1-tétradécène	7,0	8,6
1-pentadécène	7,6	6,7
pentadécane	7,3	7,0
1-hexadécène	8,9	3,1

**Tableau IV.5: Etude de répétabilité pour l'ensemble des composés modèles à 50 et 80°C**

## **IV.6. Influences des conditions d'échantillonnages**

Des variations de pression de 0,1 bar à 0,2 bar ont parfois pu être constatées, dans l'ampoule d'échantillonnage des biogaz, (figure III.4) entre les différents prélèvements. En effet, dans le cas du four de pyrolyse, la pression dans l'ampoule est imposée par la pression régnant au sein même du procédé. Or, cette dernière est souvent sujette à des fluctuations. De plus, avec le refroidissement des gaz qui s'opère dans l'ampoule après prélèvement, ces variations sont accentuées. La plupart des études réalisées à l'aide de la SPME se déroulent à pression ambiante (atmosphérique). L'influence de la pression sur l'extraction est donc un phénomène peu étudié et peu connu. Néanmoins, il est possible que ces variations de pression puissent avoir un effet sur l'extraction, ce que nous avons vérifié.

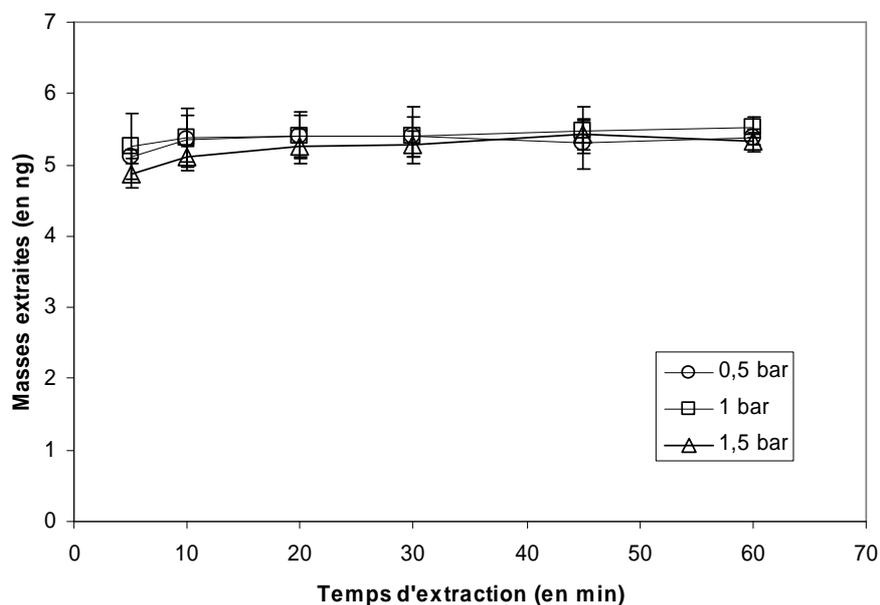
De plus, la conversion thermique de la biomasse s'accompagne très souvent d'une production d'eau. Ainsi, lors des prélèvements, des taux d'humidité élevés ont pu être constatés. L'influence de ce phénomène sur l'absorption a été vue au paragraphe II.7.2. Toutefois, comme pour les variations de pression, il est important d'évaluer l'impact de l'humidité sur l'absorption.

L'absorption permet, a priori, une extraction sans phénomènes de compétitions entre les composés. Toutefois, afin de vérifier cette propriété, il a été jugé nécessaire de mener une étude sur la masse extraite de composé modèle seul ou en présence d'autres composés.

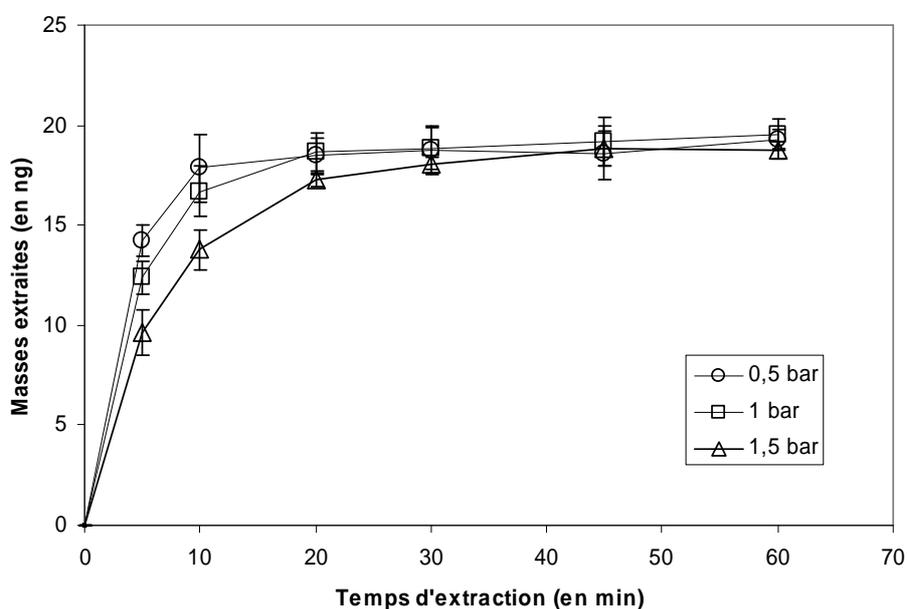
#### ***IV.6.1. Influence de la pression***

Pour connaître cette influence sur l'extraction, il est nécessaire de s'affranchir des variations de concentrations volumiques consécutives aux changements de pression. De ce fait, l'étude est menée à concentration constante pour trois pressions différentes 0,5 bar, 1 bar et 1,5 bar. L'ensemble des expériences est réalisé à 50°C. Les atmosphères sont générées par injection dans l'ampoule de 0,4 µl de la solution de toluène contenant les 5 composés choisis (tableau IV.1), le remplissage à l'azote étant contrôlé de manière à obtenir la pression voulue. Afin de suivre l'enrichissement des fibres en fonction du temps, l'échantillonnage est effectué avec des durées d'extractions croissantes (5, 10, 20, 30, 45 et 60 minutes). Les expériences sont répétées trois fois pour chaque pression et durées d'extraction à raison de deux fibres par atmosphère, soit 6 extractions par point de mesure. Les résultats obtenus pour les 5 composés de la solution de toluène semblent suivre les mêmes tendances. Comme le montre la figure IV.8, qui présente les courbes d'enrichissement du 2-méthyl-naphtalène en fonction du temps entre 0,5 et 1,5 bar, il apparaît que les masses extraites à l'équilibre (palier d'équilibre) aux différentes pressions sont identiques si l'on tient compte des incertitudes. Ainsi, la pression n'a pas d'effet sur les équilibres d'absorption. Cette tendance est confirmée sur le profil d'absorption de l'acénaphthène donnée à la figure IV.9. Toutefois, il est possible de remarquer, sur cette même figure, que l'équilibre semble être atteint moins rapidement quand la pression augmente. Cette deuxième tendance est observée également pour l'acénaphthylène et le fluorène pour lesquels ne sont pas donnés les profils d'absorption. Cette évolution du temps d'équilibre peut être expliquée par la dépendance à la pression du coefficient de diffusion des composés. Quand la pression s'accroît, le libre parcours moyen diminue et donc le coefficient de diffusion diminue. Il en résulte que les molécules de gaz diffusent plus lentement (d'après la théorie cinétique des gaz). Pour le cas du naphthalène et du 2-

méthyl-naphtalène (figure IV.8), l'évolution du temps d'équilibre avec la pression n'est pas visible en raison de la vitesse d'absorption plus importante.



**Figure IV.8: Influence de la pression sur l'absorption du 2-méthyl-naphtalène à 50°C**



**Figure IV.9: Influence de la pression sur l'absorption de l'acénaphthène à 50°C**

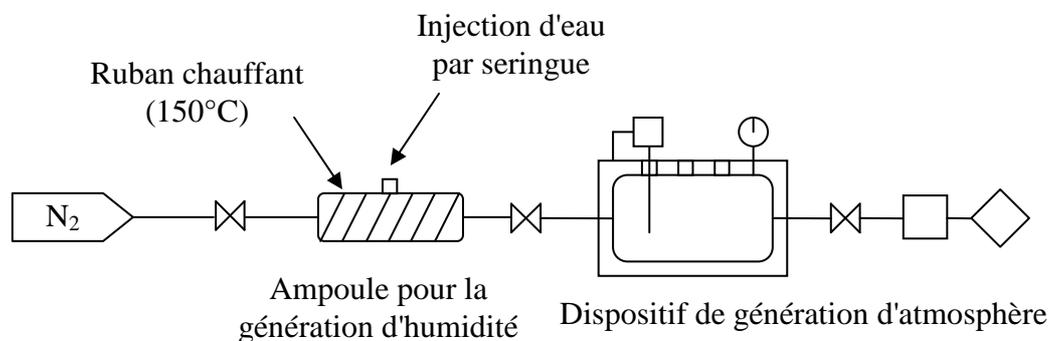
Bien que les expériences aient été menées seulement avec les HAP pour une température donnée (50°C), il est possible d'admettre par analogie que l'influence de la pression sur l'extraction des autres composés modèles est la même, quelque soit la température.

Les variations de pressions observées sur les prélèvements de biogaz n'ont donc pas d'influence sur l'absorption à l'équilibre et sur les quantités extraites à température donnée. En revanche, les cinétiques d'absorption y sont sensibles. Il faut donc, pour respecter les conditions d'équilibre, ajuster les temps d'extraction selon la pression mesurée lors de l'échantillonnage.

#### **IV.6.2. Influence de l'humidité**

Pour évaluer l'influence de l'humidité sur l'extraction, des atmosphères avec un taux d'humidité croissant (humidité relative de 0, 25, 50, 75 et 100%) ont été générées à 50 et 80°C avec la solution de toluène contenant les 5 composés (tableau IV.1). Les composés modèles étant très peu solubles et voir même insolubles dans l'eau pour la majorité, il est supposé que l'effet de l'humidité est identique entre tous les composés et que la perte par dissolution dans l'eau est négligeable.

L'humidité est produite à l'aide d'une ampoule en verre de 500 ml munie d'un septum et deux de vannes. Celle-ci est placée, par rapport à l'arrivée d'azote, en amont du dispositif de génération d'atmosphère (figure IV.10).



**Figure IV.10: Dispositif de génération d'atmosphère humide**

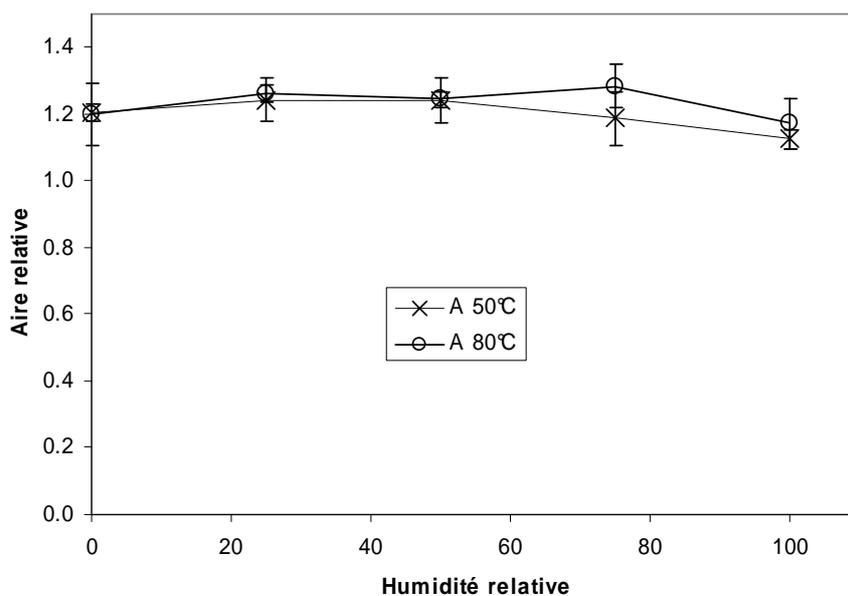
Une quantité d'eau correspondant au taux humidité recherché (tableau IV.6) est injectée à l'aide d'une seringue dans l'ampoule chauffée et mise sous vide préalablement. Après vaporisation totale de l'eau et injection de 0,4 µl de l'une des solutions dans le dispositif de génération d'atmosphère sous vide, la vanne positionnée entre les deux ampoules est ouverte. L'ajustement de la pression est ensuite effectué par l'ouverture de la vanne d'alimentation en azote. Lorsque la pression atteint 1 atm, la vanne entre les deux ampoules est fermée. Les

extractions, réalisées dans les conditions d'équilibre, se déroulent de la même façon que dans les expériences précédentes soit au final 6 extractions par point de mesure.

Humidité relative (%)	Volume d'eau (en $\mu\text{l}$ )	
	A 50°C	A 80°C
25	282	991
50	564	1981
75	846	2972
100	1129	3963

**Tableau IV.6: Volume d'eau nécessaire pour la génération à 50 et 80°C d'une humidité relative de 0, 25, 50, 75 et 100%**

La figure IV.11 présente les résultats obtenus pour le fluorène (les aires relatives données en ordonnées représentent le rapport des aires chromatographiques moyennes sur le coefficient de partage). Compte tenu des variations propres à la SPME, il est possible de considérer que l'influence de l'humidité sur l'extraction n'a pas d'influence même si une légère tendance semble se dégager. Pour une humidité relative de 100% aux deux températures, les masses extraites sont moins importantes. La perte de composés absorbés représente moins de 9% à 50°C par rapport à la moyenne des points obtenus à 0, 20 et 50% d'humidité relative et à 6% à 80°C par rapport à la moyenne des points obtenus à 0, 20, 50 et 75% d'humidité relative. Par ailleurs, cette tendance reflète le comportement général observé pour les 4 autres composés pour lesquels, aussi, les pertes ne dépassent pas 10% à 50°C et 80°C.



**Figure IV.11: Influence de l'humidité sur la quantité de fluorène extraite à 50 et 80°C**

Par rapport aux résultats obtenus, il est difficile de conclure sur l'influence de l'humidité sur l'extraction des composés modèles à l'équilibre. Toutefois, si cette influence existe, elle est très limitée et peut donc être négligée par la suite.

### IV.6.3. Compétition d'absorption

Afin d'évaluer l'influence du nombre de composés sur les masses extraites, des atmosphères étalons ont été générées à 50°C par injection d'un composé seul ou en présence des autres composés modèles. Dans les deux cas, les concentrations générées pour un composé donné sont constantes. Le temps d'extraction est défini de manière à ce que l'équilibre d'absorption soit atteint pour l'ensemble des composés c'est-à-dire 90 min. Les expériences sont répétées 3 fois pour chaque composés et pour les deux types de configuration (seul ou en présence des autres composés).

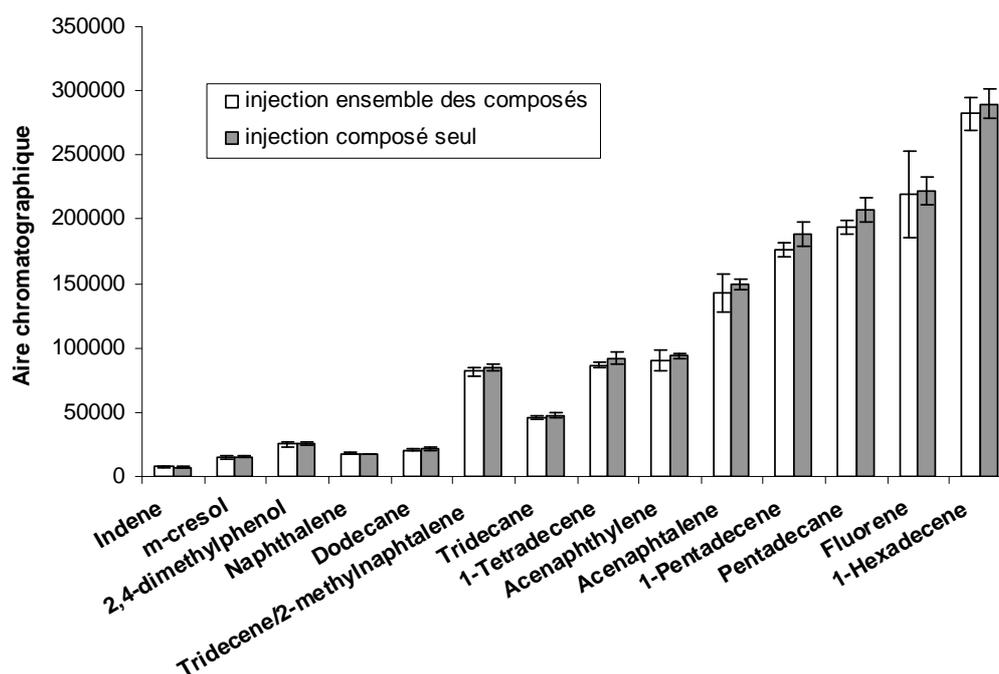


Figure IV.12: Compétition d'absorption entre composés modèles

Les résultats présentés sur l'histogramme de la figure IV.12 montre que la masse extraite d'un composé (représentée par l'aire chromatographique) est moins importante lorsque celui-ci est échantillonné en présence des autres composés. Néanmoins, cette diminution n'excède pas 7% dans le plus mauvais des cas et compte tenu des erreurs de mesure

(répétabilité représentée par les barres d'incertitudes de la figure IV.12), on peut donc considérer le phénomène de compétition entre composés comme négligeable.

## **IV.7. Conclusion**

Dans cette étude, nous avons démontré que le choix de la température d'échantillonnage est un paramètre déterminant pour la quantification par SPME. En effet, les équilibres et les cinétiques d'absorption sont directement dépendants de la température.

A 25°C, les temps d'équilibre de certains composés peuvent dépasser 120 min. Pour le suivi des goudrons de telles durées d'extractions sont rédhibitoires. L'application de cette température à l'échantillonnage des biogaz n'est donc pas envisagée.

Une température plus élevée permet d'accéder à des temps d'équilibre moins longs. A 80°C ceux-ci n'excèdent pas 15 minutes. En contrepartie, les limites de quantification peuvent se révéler insuffisantes pour une mesure quantitative inférieure à  $0,1 \text{ mg.m}^{-3}$ . L'application de cette température peut donc également être écartée. Le meilleur compromis entre sensibilité et temps d'échantillonnage est obtenu à une température de 50°C. Les limites de quantification sont acceptables compte tenu des objectifs de mesures de goudrons dans les biogaz. Toutefois, le temps d'équilibre de certains composés reste encore important. Il pourrait être envisagé par exemple de réaliser des extractions sur une plage de température intermédiaire (entre 50 et 80°C) qui permettraient de réduire les durées d'échantillonnages. Nous avons également montré que l'humidité relative ainsi que la pression n'avaient pas d'influence significative sur nos échantillonnages par SPME. Cette conclusion est particulièrement importante dans l'optique de l'application de notre méthode aux effluents industriels ou ces deux paramètres sont très souvent non maîtrisés et donc fortement variables.

## **CHAPITRE V : Application de la SPME pour la quantification des composés types**

## **V.1. Introduction**

Suite à l'étalonnage des fibres et après détermination de la température d'échantillonnage la plus favorable pour l'extraction des composés types retenus, la SPME est appliquée à la quantification de ces composés dans les effluents gazeux à la sortie d'un réacteur similaire au RTGP. De manière à évaluer les performances de la SPME, des échantillonnages sont réalisés en parallèle avec une version simplifiée de la méthode de référence (Tar Protocol). La première partie de ce chapitre est donc destinée à la comparaison des deux méthodes.

L'une des caractéristiques innovantes de la méthodologie présentée dans cette étude est qu'elle se base, contrairement au Tar Protocol, sur la notion de composés modèles représentatifs du comportement global des goudrons. L'intérêt que présente cette méthodologie sur la simplification du mode opératoire peut être contre-balançée par le fait qu'il faille redéfinir des composés types à chaque fois que le procédé et les conditions de traitement de la biomasse changent. En effet, il peut être attendu que la nature des gaz et des goudrons évolue conjointement avec la géométrie du procédé et les conditions expérimentales. Dans ce cas, le gain apporté sur le nombre de manipulations devient alors minime puisque l'étape d'étalonnage des fibres doit être rééditée pour chaque nouveau composé types retenus. Pour respecter une certaine cohérence dans le choix de la SPME, il a semblé intéressant, pour s'affranchir des étapes d'étalonnage, de développer une méthode permettant de déterminer le coefficient de partage en se basant sur les propriétés thermodynamique des équilibres et les caractéristiques physico-chimiques des composés. Ainsi, la nouvelle approche, dont il est question dans la seconde partie de ce chapitre, permet d'envisager l'application de la SPME à l'échantillonnage de composés types sur d'autres procédés que ceux rencontrés dans le présent rapport.

## **V.2. Montage expérimental**

Pour des raisons de lourdeurs expérimentales liées à la taille des pilotes, les essais n'ont pas pu être effectués sur le pilote Biocarb. Ils ont été réalisés sur un réacteur similaire au RTGP dont les dimensions ont été réduites, ce qui permet, par ailleurs, de mieux maîtriser les paramètres expérimentaux. Ce réacteur, utilisé à la base par le CEA de Cadarache pour étudier les cinétiques de dégradation de goudrons et la gazéification du résidu carboné produit

pendant la pyrolyse de la biomasse [NOZ2008], permet de répéter facilement les expériences contrairement aux pilotes de plus grandes tailles pour lesquels les essais sont particulièrement longs à mettre en œuvre (3 à 4 semaines).

L'ensemble du dispositif expérimental est présenté à la figure V.1. Il se compose de trois parties:

- une zone de génération: elle permet de produire des gaz dont la composition est identique à celle des effluents en sortie du four de pyrolyse (pilote Biocarb), à la différence près que les gaz générés ne contiennent qu'un goudron.
- une zone réactionnelle qui reprend les conditions expérimentales de craquage catalytique des goudrons et de gazéification du résidu carboné dans le RTGP.
- une zone de prélèvements qui permet l'échantillonnage des gaz, après craquage et gazéification, par deux techniques: la SPME et le Tar Protocol simplifié.

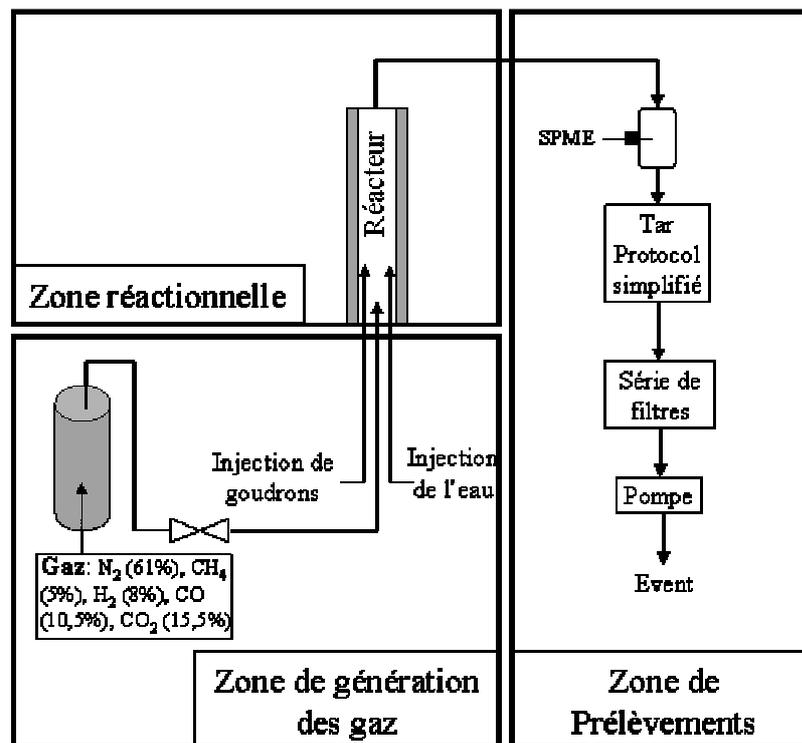
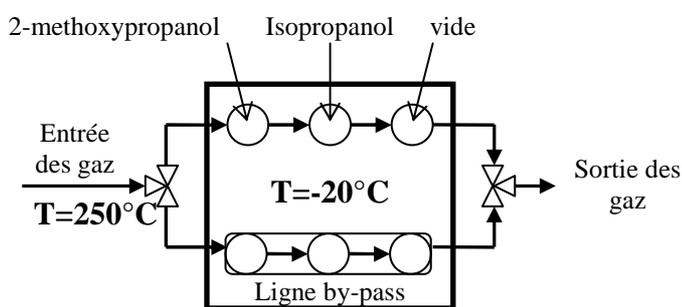


Figure V.1: Schéma du dispositif expérimental

### V.2.1. Tar Protocol simplifié

Le Tar Protocol étant mal adapté à l'échelle du réacteur, le CEA de Cadarache utilise un modèle simplifié dont le schéma est présenté à la figure V.2. Le principe de

fonctionnement est basé sur le piégeage à froid des goudrons dans deux barboteurs remplis pour le premier de 100 ml de 2-méthoxypropanol et le second, de 100 ml d'isopropanol.



**Figure V.2: Schéma du dispositif de piégeage à froid ou Tar Protocol simplifié**

L'échantillonnage étant effectué sur le flux total de gaz, l'utilisation d'une canne isocinétique n'est pas nécessaire. Toutefois, la ligne de circulation des gaz est maintenue à 250°C. Le contenu des barboteurs est récupéré après chaque expérience et conservé à basse température (<5°C) dans des flacons hermétiques.

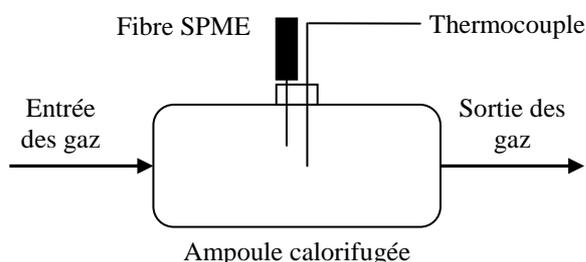
Compte tenu des faibles quantités de goudrons émis en aval du réacteur, la méthode gravimétrique ne peut pas être employée pour la quantification des goudrons, l'erreur de mesure étant trop importante. L'analyse des solutions de barbotage est donc réalisée par GC/FID (chromatographie gazeuse munie d'un détecteur à ionisation de flamme) (annexe L).

### **V.2.2. Echantillonnage par SPME**

Contrairement aux prélèvements sur le pilote Biocarb, la méthode SPME est utilisée en mode dynamique, l'échantillonnage en mode statique n'ayant pas été possible. En effet, les débits de gaz dans le réacteur (45-48 NL.h<sup>-1</sup>) ne sont pas suffisants pour permettre des prélèvements avec le dispositif mis au point pour le pilote Biocarb. Par rapport à l'étalonnage effectué en mode statique, la quantification à partir d'une extraction en mode dynamique est autorisée dans la mesure où les conditions d'équilibre sont respectées. En effet, le mode d'échantillonnage n'a pas d'influence sur l'équilibre d'absorption mais en possède, en revanche, sur les cinétiques d'absorption. Il apparaît que l'équilibre est atteint plus rapidement en mode dynamique [BUR2001].

Pour procéder à l'extraction, il a été nécessaire d'utiliser une ampoule calorifugée de faible volume (500ml) dans laquelle passe le flux total de gaz (figure V.3). Cette ampoule est

munie d'un septum pouvant accueillir une fibre SPME ainsi qu'un thermocouple pour contrôler la température d'échantillonnage fixée à  $50 \pm 3^\circ\text{C}$ .

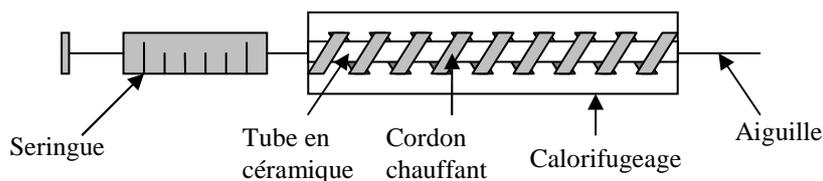


**Figure V.3: schéma du dispositif d'échantillonnage par SPME**

### **V.2.3. Validation de la SPME**

#### **V.2.3.1. Description de l'expérience**

L'expérience suivante, destinée à valider la SPME, utilise le montage expérimental comme un dispositif de génération d'atmosphère en mode dynamique. Le réacteur est alors vide (sans résidus carbonés) et est maintenu à une température de  $250^\circ\text{C}$ . Les gaz représentatifs des effluents en entrée du RTGP sont reproduits au niveau du réacteur par entrainement d'eau et d'une solution de goudrons dans un gaz dont la composition est donnée à la figure V.1. L'injection de l'eau et de la solution de goudrons (solution d'hexane du tableau IV.1) est effectuée en continue à l'aide de deux pousses-seringue dont les débits sont fixés respectivement à  $4,5 \text{ ml.h}^{-1}$  et  $0,44 \text{ ml.h}^{-1}$ . Pour favoriser la vaporisation des produits, un dispositif de chauffage est placé autour des aiguilles des seringues (figure V.4). Le débit total de gaz obtenu après vaporisation est de  $48 \text{ Nl.h}^{-1}$ .



**Figure V.4: Schéma du dispositif de chauffage des aiguilles**

Pendant l'expérience, l'ensemble des circuits de circulation des gaz est porté à une température de 250°C. Les temps d'échantillonnage pour le Tar Protocol simplifié et la SPME sont fixés respectivement à 2 heures et 1 heure. Sachant que la température d'échantillonnage est de 50°C, le temps d'extraction pour le SPME ne permet pas d'atteindre l'équilibre d'absorption pour le 1-hexadécène (tableau IV.2). Ce composé ne sera donc pas quantifié. Les échantillonnages par les deux techniques citées précédemment sont réalisés consécutivement. L'expérience n'a pu être effectuée qu'une fois.

### V.2.3.2. Résultats

Les résultats obtenus par le biais de la SPME et du Tar Protocol simplifié ainsi que les concentrations théoriques générées par le dispositif expérimental sont rapportés dans le Tableau V.1. Les écarts relatifs entre concentrations mesurées et théoriques obtenus pour la SPME sont de l'ordre de grandeur des incertitudes de mesure inhérentes à la méthode, ce qui confirme la capacité de la SPME à mesurer avec une erreur acceptable les concentrations des composés modèles dans les effluents chauds.

	Concentrations théoriques générées (en $\mu\text{g}\cdot\text{Nl}^{-1}$ )	SPME		Tar Protocol simplifié	
		Concentrations mesurées (en $\mu\text{g}\cdot\text{Nl}^{-1}$ )	ER <sup>(+)</sup> (%)	Concentrations mesurées (en $\mu\text{g}\cdot\text{Nl}^{-1}$ )	ER <sup>(+)</sup> (%)
dodecane	70,6	67,8	-4,0	67,9	-3,8
1-tridecene	68,0	69,3	1,9	55,3	-18,7
tridecane	68,1	73,6	8,1	58,3	-14,3
1-tetradécène	64,9	71,7	10,5	42,6	-34,4
1-pentadécène	69,2	70,4	1,7	29,0	-58,1
pentadecane	70,1	79,0	12,7	49,3	-29,6
1-hexadécène	66,0	Equilibre non atteint	-	9,2	-86,1

<sup>(+)</sup> ER: Ecart relatif entre concentrations mesurées et théoriques (exprimés en %)  
 Détail des calculs de concentrations donnés en annexe N

**Tableau V.1 : Concentrations théoriques de goudrons et concentrations mesurées par SPME et Tar Protocol simplifié.**

Dans le cas du Tar Protocol simplifié, les écarts importants observés entre concentrations mesurées et théoriques révèle une défaillance de la méthode qui est d'autant plus marquée que les composés sont lourds. L'apparition de ce problème peut trouver plusieurs origines. La mise en cause de l'efficacité de piégeage des solvants peut néanmoins être écartée. En effet, la nature et les propriétés des composés types étant quasiment similaires, le piégeage par les solvants est donc supposé ne pas être discriminant vis-à-vis des

goudrons les plus lourds. L'origine du problème est probablement liée à la condensation des composés dans les lignes de circulation des gaz au niveau des barboteurs. A ce niveau, le chauffage des lignes n'est plus assuré. Contrairement à la procédure de quantification des goudrons décrite dans le Tar Protocol, les solvants de lavages des lignes d'échantillonnages n'ont pas été récupérés, expliquant vraisemblablement les écarts observés entre concentrations théoriques et mesurées. L'expérience n'ayant pas été renouvelée, cette hypothèse reste toutefois à confirmer.

#### ***V.2.4. Application de la SPME pour l'échantillonnage de matrices réelles***

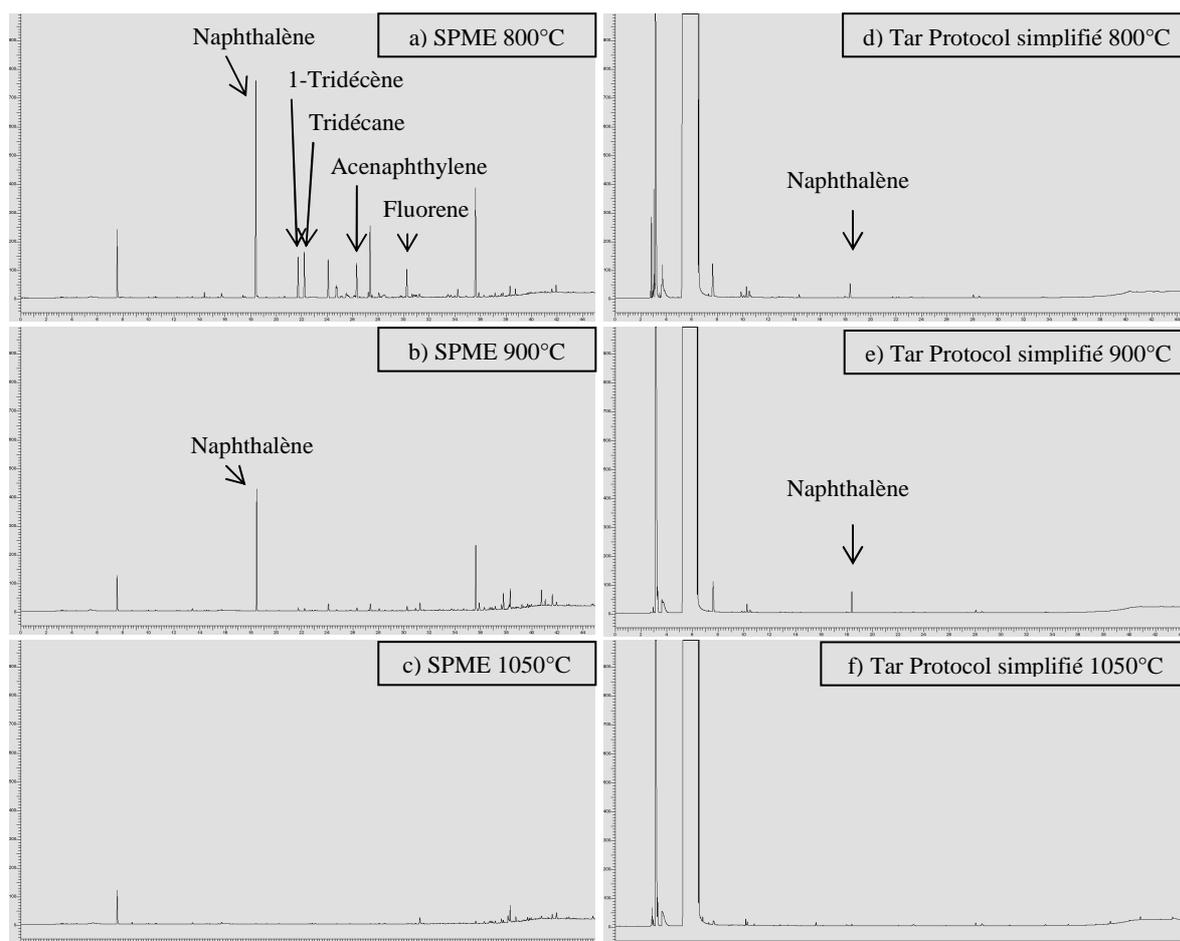
##### **V.2.4.1. Description de l'expérience**

Pour cette série d'expériences, le réacteur est utilisé à haute température avec un lit de résidus carbonés. Le gaz en entrée de réacteur est généré de la même façon que dans l'expérience précédente, à la différence près que seul un goudron est injecté: le 1-tétradécène, le débit étant fixé à  $4,5 \text{ ml.h}^{-1}$ . Le débit total de gaz est de  $48 \text{ NI.h}^{-1}$ . La température du réacteur est portée successivement par ordre croissant à 800, 900 et  $1050^\circ\text{C}$  pour chaque expérience. Les différents échantillonnages de gaz sont réalisés successivement dès que le procédé atteint un régime stable pour chaque température. En raison de la courte durée des expériences, le temps d'extraction par SPME n'a pu dépasser 30 minutes ce qui signifie que le pentadécane, le 1-pentadécène, le 1-hexadécène et le fluorène ne peuvent pas être quantifiés, les temps d'équilibre étant supérieurs au temps d'échantillonnage. Pour le Tar Protocol simplifié, le temps d'échantillonnage est de 1 heure. L'ensemble des expériences de craquage est répété trois fois à chaque température.

##### **V.2.4.2 Résultats**

En raison des difficultés rencontrées dans l'expérience précédente pour quantifier les composés types à partir des prélèvements par Tar Protocol, les résultats obtenus par cette méthode sont exploités uniquement de manière qualitative voire de manière semi quantitative bien que les solvants de rinçage des lignes de prélèvements aient été récupérés. Les deux approches (qualitatives et semi quantitatives) sont donc la seule base de comparaison des deux méthodes mises en œuvre dans cette expérience. La figure V.5, qui présente les

chromatogrammes représentatifs des différents échantillonnages réalisés par SPME et Tar Protocol simplifié pour les 3 niveaux de températures de l'expérience, montre que la SPME est la méthode la plus sensible avec les conditions d'analyses définies en annexe L. Les exemples les plus explicites sont visibles aux températures de craquage de 800 et 900°C, les composés émis à 1050°C étant en trop faible quantité pour distinguer une différence entre les deux méthodes. En comparant les chromatogrammes (a) et (d) d'une part et (b) et (e) d'autre part (chromatogrammes présentés selon la même échelle), il est possible de constater que le nombre de composés détectés (ou nombre de pics chromatographiques) est supérieur dans le cas de la SPME. Il apparaît également que pour les pics du naphthalène, composé identifié le plus abondant dans les effluents gazeux, sont plus importants sur les chromatogrammes de la SPME. L'extraction sur les fibres permet, pour un temps d'échantillonnage moindre et dans les conditions d'analyses définies en annexe L, de détecter de plus faibles quantités de composés. Il est donc à ce niveau raisonnable de penser que la SPME sera nettement plus sensible que le Tar Protocol.



**Figure V.5: Chromatogrammes représentatifs des échantillonnages par SPME et Tar Protocol simplifié obtenus pour un essai.**

Il est important de signaler néanmoins que ces résultats s'appuient sur une comparaison avec le Tar Protocol simplifié dont l'efficacité d'échantillonnage n'a pas été démontrée de manière formelle. Celle-ci dépend de plus directement de la géométrie de la méthode et des conditions de prélèvement (volume de solvants, géométrie des barboteurs, débits et temps d'échantillonnage).

Hormis le naphthalène, aucun autre composé modèle n'a pu être identifié avec le Tar Protocol simplifié alors qu'avec la SPME, 5 des 15 goudrons retenus initialement l'ont été comme le montre le chromatogramme (a) de la figure V.5. On constate, avec l'augmentation de la température du réacteur, que les quantités de composés modèles diminuent ce qui indique que le traitement des gaz est plus efficace à haute température. Cette tendance qu'il est possible d'observer sur les chromatogrammes (a), (b) et (c), n'est pas visible sur les chromatogrammes (d), (e) et (f) du Tar Protocol simplifié. Du fait du manque de sensibilité de cette dernière méthode, il est difficile par ailleurs de dégager une tendance et de se prononcer sur les résultats d'analyse. Les concentrations des composés modèles obtenues par le biais de la SPME sont reportées dans le tableau V.2 (celles du fluorène n'ont pas été calculées, l'équilibre d'absorption n'ayant pas été atteint). Leur évolution en fonction de la température sur les 3 essais confirme effectivement la tendance observée précédemment sur les chromatogrammes (a), (b) et (c). Ainsi, l'application dans le RTGP d'une température de 1050°C pour le craquage catalytique et la gazéification du résidu carboné permet donc de se rapprocher des objectifs de production de biogaz à moins de 0,1 mg.Nm<sup>-3</sup> de goudrons totaux. Néanmoins, il semble que cette température soit encore insuffisante, la concentration du naphthalène dépassant à elle seule la limite de concentration imposée par le procédé Fischer-Tropsch.

		800°C	900°C	1050°C
<b>naphthalène</b>	essai 1	48,7	12,5	0,096
	essai 2	Fibre endommagée	27,1	0,173
	essai 3	8,51	2,70	0,135
<b>1-tridécène</b>	essai 1	4,24	0,306	Pic non détecté
	essai 2	Fibre endommagée	0,206	
	essai 3	0,567	Pic non détecté	
<b>tridécane</b>	essai 1	4,24	0,222	Pic non détecté
	essai 2	Fibre endommagée	0,132	
	essai 3	0,569	Pic non détecté	
<b>acenaphthylene</b>	essai 1	1,33	0,123	Pic non détecté
	essai 2	Fibre endommagée	0,064	
	essai 3	0,242	0,018	

**Tableau V.2 : Concentrations (exprimées en mg.Nm<sup>-3</sup>) des composés modèles obtenues pour chaque essai et aux 3 températures de travail du réacteur.**

Les concentrations mesurées pour chaque composé et niveaux de températures entre les différents essais rendent compte de la mauvaise répétabilité des expériences. Ces résultats sont en accord avec ceux de Nozahic [NOZ2008] qui constate que l'avancement de la réaction de gazéification du résidu carboné par la vapeur d'eau ainsi que les taux de dégradation du 1-tetradécène sont sujets à des variations entre les différents essais. Celles-ci sont donc susceptibles d'impliquer des modifications sur la production de goudrons en aval du réacteur. Les paramètres impliqués dans ces variations restent néanmoins à déterminer

### **V.2.5. Conclusions**

D'après la première série d'expériences, la SPME permet de mesurer avec une erreur acceptable (erreurs relatives inférieures à 12%) les concentrations générées de composés types en mode dynamique. A l'inverse, les résultats obtenus par le biais du Tar Protocol simplifié dévoilent les performances médiocres de la méthode qui peuvent être expliquées entre autre par la condensation des composés dans les lignes de prélèvements avant l'arrivée dans les barboteurs. Le rapprochement de ces résultats avec l'efficacité de la version d'origine du Tar Protocol ne peut néanmoins pas être fait.

Dans la seconde série d'expériences, il apparaît, d'après les extractions par SPME, que les concentrations et le nombre des composés modèles diminuent avec la température. Malgré l'absence de suivi des goudrons totaux par gravimétrie dans les expériences de craquage catalytique réalisées, il est néanmoins possible de s'attendre à une diminution de la quantité de goudrons avec la température [YU1997], [BRA1996], [MOR2002]. Ainsi, à travers la mesure des composés modèles, la SPME permettrait donc de dégager les principales tendances sur la production des goudrons totaux en aval des procédés de traitement de la biomasse. Par conséquent, l'application d'une température de 1050°C permettrait de se rapprocher des objectifs de pureté imposés par le procédé Fischer-Tropsch.

## **V.3. Méthode de détermination des coefficients de partage**

D'un procédé à un autre, la nature des goudrons peut être significativement différente. De manière à étendre l'application de la méthodologie présentée dans ce rapport à d'autres procédés de traitement de la biomasse, il convient donc d'adapter le choix des composés en fonction de la composition des biogaz produits. Les conditions d'extraction étant liées aussi à

la nature des composés types choisis, il peut être question de redéfinir la température optimale d'absorption selon le type de procédé. Dans ces circonstances, l'étalonnage des fibres, qui doit être renouvelé pour chaque nouveau composé type retenu et pour chaque température testée, peut vite devenir fastidieux. Pour rester cohérent dans notre démarche de simplification des modes opératoires (échantillonnage et quantification), il est nécessaire de s'affranchir de ces étapes d'étalonnage répétitives. Pour ce faire, il est possible d'utiliser les méthodes présentées au paragraphe II.4.2 pour déterminer K. Toutefois, une autre méthode, plus simple d'utilisation, a été développée dans ce cadre. La nouvelle approche proposée est basée sur une observation faite au paragraphe IV.4.2 faisant état de l'évolution de  $\ln(K)$  avec la température d'ébullition des composés.

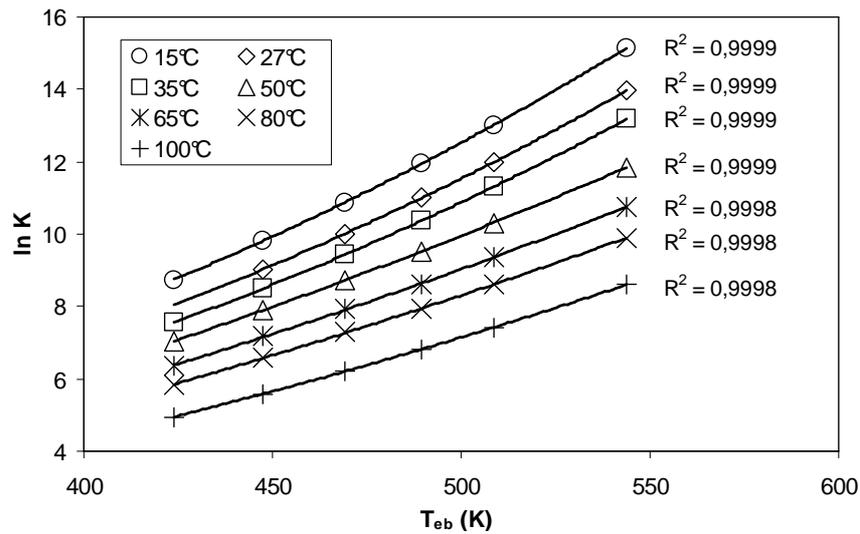
### V.3.1. Evolution de $\ln(K)$ avec la température d'ébullition

De manière à confirmer la tendance observée au paragraphe IV.4.2 sur l'évolution des coefficients de partage K en fonction de la température d'ébullition  $T_{eb}$ , une étude a été réalisée sur 6 alcanes linéaires de C<sub>9</sub> à C<sub>15</sub> (nonane, décane, undécane, dodécane, tridécane et pentadécane) dont les valeurs des coefficients de partage sont connues sous 7 températures différentes. Ces valeurs sont issues soit de la littérature [BAR1999], soit de l'expérience. Dans le deuxième cas, un mode opératoire similaire à celui du paragraphe IV.4.2 a été utilisé. Les valeurs de  $\ln(K)$  des 6 composés pour les 7 températures sont données dans le tableau V.3.

Composés	$T_{eb}$ (K)	Valeurs de la littérature [BAR1999]			Valeurs expérimentales			
		15°C	27°C	35°C	50°C	65°C	80°C	100°C
nonane	423,9	8,741	Non disponible	7,560	7,039	6,365	5,844	4,944
decane	447,3	9,809	9,020	8,497	7,901	7,172	6,578	5,593
undecane	469,1	10,88	10,01	9,432	8,721	7,921	7,292	6,227
dodecane	489,5	11,94	11,00	10,37	9,517	8,614	7,922	6,794
tridecane	508,6	13,01	11,99	11,30	10,32	9,345	8,602	7,415
pentadecane	543,8	15,14	13,96	13,17	11,84	10,77	9,905	8,611

**Tableau V.3 : Valeurs des  $\ln(K)$  de 6 alcanes linéaires à 7 températures différentes.**

La figure V.6 présente les valeurs de  $\ln(K)$  (tableau V.3) en fonction de la température d'ébullition  $T_{eb}$  ainsi que les courbes de régression pour chacune des températures d'extraction. Le modèle de régression choisi est une fonction polynomiale du second degré de type  $Y=c_1X^2+c_2X+c_3$  ou Y est la variable dépendante, X la variable explicative et  $c_1$ ,  $c_2$  et  $c_3$  les coefficients de régression déterminé par le modèle.



**Figure V.6: Valeur de  $\ln(K)$  en fonction de la température d'ébullition**

D'après les valeurs des coefficients de corrélation ( $>0,9998$ ) qui apparaissent sur la figure V.6, il semble que le modèle explique bien la variable  $\ln(K)$  à partir de  $T_{eb}$ . Ainsi, il est possible de prédire pour une température d'absorption donnée, le coefficient de partage à partir de la température d'ébullition selon une équation de type:

$$\ln(K) = c_{1(T)}T_{eb}^2 + c_{2(T)}T_{eb} + c_{3(T)} \quad (V.1)$$

### V.3.2. Théorie

Les composés absorbés dans la phase SPME de type PDMS (phase liquide) peuvent être considérés comme des espèces dilués. D'après la loi de Henry (équation V.2), leur concentration  $C$  est donc proportionnelle à leur pression partielle  $P_p$ :

$$P_p = HC \quad (V.2)$$

$H$ , la constante de Henry, qui définit le lien de proportionnalité entre  $C$  et  $P$  est, comme la plupart des constantes traduisant un état d'équilibre, dépendante de la température. Les variations de  $H$  avec la température d'absorption  $T$  sont donnés par l'équation de Van't Hoff où  $\Delta H_S$  représente l'enthalpie d'absorption des composés dans la phase PDMS:

$$\frac{d\ln(H)}{dT} = -\frac{\Delta H_s}{RT^2} \quad (\text{V.3})$$

$\Delta H_s$  est la somme algébrique de l'enthalpie de condensation des composés absorbés (égale à  $-\Delta H^{vap}$ ) et de l'enthalpie de mélange des composés dans la phase PDMS traduisant l'écart à l'idéalité de la solution PDMS-soluté [DIX2000].

K, le coefficient de partage, peut être lié à H à l'aide de l'équation V.4.

$$K = \frac{RT}{H} \quad (\text{V.4})$$

avec :

$R$  : constante des gaz parfaits

Ainsi, en combinant les équations (V.3) et (V.4), il est possible d'obtenir une relation donnant les variations de K avec la température.

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H_s}{RT^2} + \frac{1}{T} \quad (\text{V.5})$$

Les enthalpies, qui sont des fonctions dépendantes de la température, peuvent s'exprimer souvent sous la forme d'un polynôme. Ainsi, sur le domaine de température d'extraction considéré dans cette étude (de 15°C à 100°C), on supposera que  $\Delta H_s$  peut être approché par un polynôme du premier degré ou  $A$  et  $B$  sont des coefficients de la fonction linéaire suivante:

$$\Delta H_s = AT + B \quad (\text{V.6})$$

Par conséquent, avec l'expression de  $\Delta H_s$  en fonction de la température, l'équation (V.5) sous sa forme intégrée devient:

$$\ln K = \left( \frac{A}{R} + 1 \right) \ln T - \frac{B}{RT} + Q \quad (\text{V.7})$$

avec :

$Q$  : constante d'intégration

Avec la nature du lien qui existe entre  $\ln(K)$  et la température d'ébullition  $T_{eb}$  (équation V.1), il ressort, de fait, que les 3 coefficients doivent être aussi dépendant de  $T_{eb}$ . En déterminant ainsi l'expression de A, B et Q en fonction de  $T_{eb}$ , il est possible à partir de l'équation (V.7) d'obtenir un moyen de prédire les valeurs de K en fonction de T et  $T_{eb}$ .

### V.3.3. Détermination des coefficients A, B et Q

Avant de pouvoir obtenir les expressions de A, B et Q en fonction de  $T_{eb}$ , il est nécessaire de déterminer la valeur de ces 3 coefficients pour chaque composé. Pour ce faire une régression non-linéaire basée sur l'équation (V.7) est réalisée avec les données du tableau V.3. L'outil statistique employé pour l'analyse des données est une version du logiciel XLSTAT. Un processus itératif (500 itérations) est utilisé pour ajuster les valeurs de A, B et Q au modèle de régression. Les conditions d'arrêt sont définies par défaut pour un seuil de convergence de  $1.10^{-7}$  (différence entre la somme des carrés des résidus de deux itérations successives). Les valeurs de A, B et Q obtenus sont données dans le tableau V.4.

	nonane	decane	undecane	dodecane	tridecane	pentadecane
<b>T<sub>eb</sub> (K)</b>	423,9	447,3	469,1	489,5	508,6	543,8
<b>Valeurs des coefficients</b>						
<b>A</b>	-20,44	-21,39	-22,58	-24,31	-25,68	-28,80
<b>B</b>	-34223	-38037	-42150	-47209	-51584	-60935
<b>Q</b>	2,642	2,781	2,919	3,027	3,183	3,536
<b>Statistiques des modèles de régression</b>						
<b>R<sup>2</sup></b>	0,996	0,997	0,998	0,999	0,999	0,998
<b>SCR</b>	0,037	0,044	0,039	0,028	0,027	0,055
<b>IC</b>	0,237	0,222	0,209	0,179	0,174	0,249
SCR: Somme des carrés des résidus, IC: Intervalle de confiance à 95%						

**Tableau V.4: Résultats du modèle de régression non-linéaire pour les 6 alcanes**

Les valeurs des coefficients de corrélation  $R^2$  obtenus pour les 6 régressions indiquent que la variabilité de  $\ln(K)$  est bien expliquée par la température d'extraction. Ces résultats montrent également, à travers l'utilisation de l'équation (V.7) comme modèle de régression, que l'approximation faite sur  $\Delta H_S$  (fonction linéairement dépendante de T) semble raisonnable a posteriori. En outre, les intervalles de confiance donnés pour chacune des régressions restent relativement faibles par rapport aux valeurs de  $\ln(K)$  dans le tableau V.3 ce qui signifie que le modèle semble bien ajusté aux données.

Les valeurs de A et B impliquent en relation avec l'équation (V.6) que l'enthalpie d'absorption  $\Delta H_S$  est négative dans les conditions de l'étude et tend à diminuer avec  $T$  et  $T_{eb}$ .

### V.3.4. Expressions de A, B et Q en fonction de $T_{eb}$

Comme attendu, d'après le tableau V.4, A et B semblent évoluer avec la température d'ébullition. De manière à connaître les tendances de ces évolutions, les valeurs des 3 coefficients sont représentées en fonction de  $T_{eb}$ . Il apparaît effectivement, d'après les courbes de régression de la figure V.7, que A, B diminuent avec  $T_{eb}$  tandis que Q augmente. La figure montre aussi que A, B et Q peuvent être corrélés à  $T_{eb}$  selon une fonction polynomiale du second degré confirmant ainsi l'hypothèse de la dépendance à la température d'ébullition des 3 coefficients.

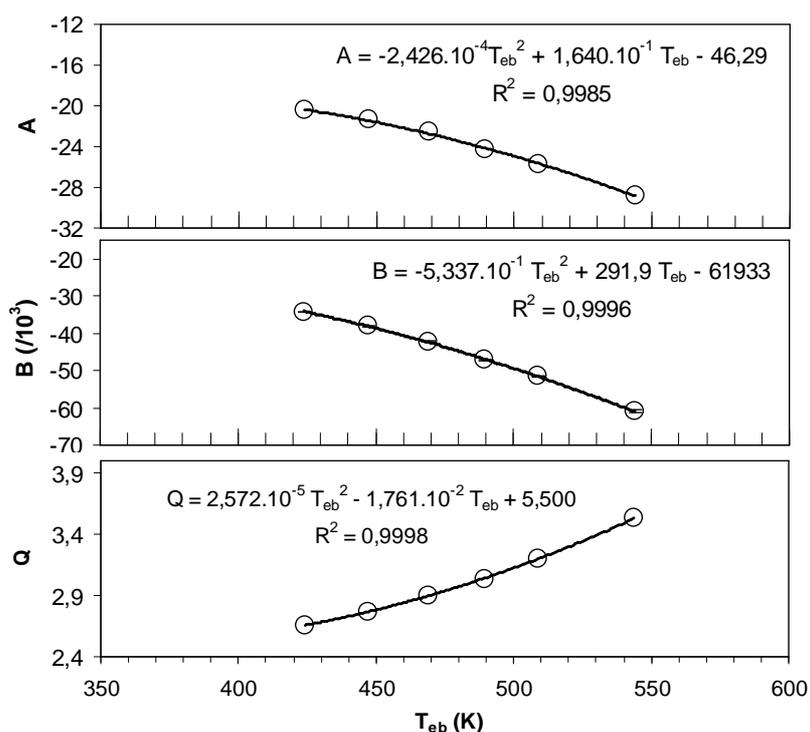


Figure V.7: Evolution des coefficients A, B et Q en fonction de la température  $T_{eb}$

### V.3.5. Equation du modèle

Les expressions de A, B et Q en fonction de  $T_{eb}$  peuvent maintenant être combinées à l'équation (V.7) pour donner l'équation (V.8) qui peut être utilisée ensuite pour prédire les valeurs de  $\ln(K)$  (et par conséquent K) pour toute température d'échantillonnage comprise entre 15 et 100°C et pour tout composé dont la température d'ébullition est connue.

$$\begin{aligned} \ln K = & \left( -2,426 \cdot 10^{-4} T_{eb}^2 + 1,640 \cdot 10^{-1} T_{eb} - 37,98 \right) \frac{\ln T}{R} \\ & + \left( 5,337 \cdot 10^{-1} T_{eb}^2 - 291,9 T_{eb} + 61933 \right) \frac{1}{RT} \\ & + 2,572 \cdot 10^{-5} T_{eb}^2 - 1,761 \cdot 10^{-2} T_{eb} + 5,500 \end{aligned} \quad (V.8)$$

La représentation graphique (figure V.8) des valeurs de  $\ln(K)$  du tableau V.3 en fonction des valeurs prédites démontre les performances du modèle défini par l'équation (V.8). L'analyse des résidus montre, de plus, une distribution normale (figure V.9). Avec un écart type de 0,084, relativement faible devant les valeurs de  $\ln(K)$ , le modèle semble donc bien expliquer la variable  $\ln(K)$ .

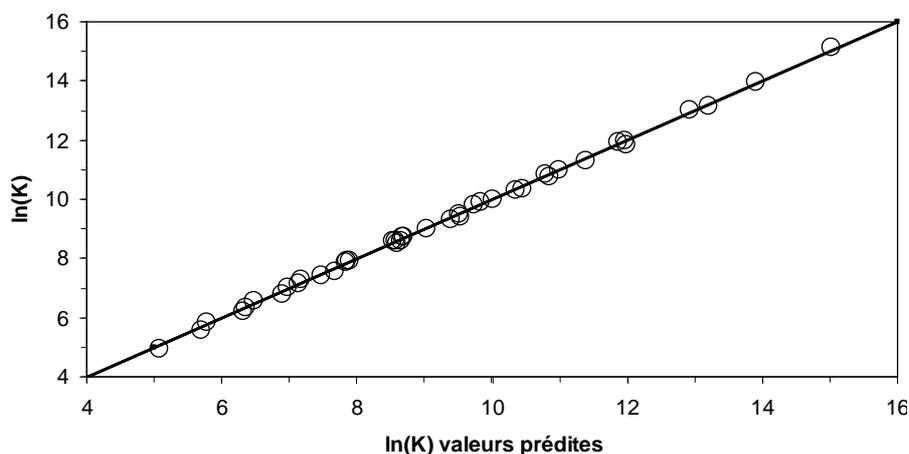
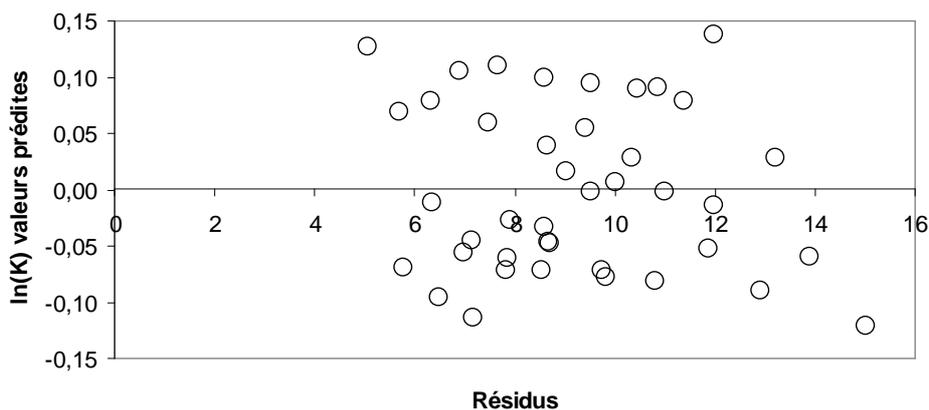


Figure V.8: Valeurs de  $\ln(K)$  du tableau V.3 en fonction des valeurs prédites



**Figure V.9: Résidus en fonction des valeurs de  $\ln(K)$  prédites**

Il est possible de s'attendre à ce que l'absorption se comporte différemment selon la nature des composés (groupes fonctionnels différents). Par exemple, pour une température d'ébullition identique, les alcools en comparaison aux hydrocarbures ont besoin de plus d'énergie pour se vaporiser en raison de l'existence des liaisons hydrogène. Ce phénomène peut être révélé en comparant directement les enthalpies de vaporisation de ces deux familles de composés. Il est possible également que le mélange des composés dans la phase PDMS soit différent. Par conséquent, l'application de l'équation (V.8) reste destinée aux composés ayant les mêmes propriétés physico-chimiques que les hydrocarbures et ayant aussi une température d'ébullition comprise entre 423,9 et 543,8 K. De plus, la construction ayant été faite avec des valeurs de  $\ln(K)$  déterminées entre 15 et 100°C, l'extrapolation en dehors de cette gamme de température n'est pas recommandée.

### **V.3.6. Validation du modèle**

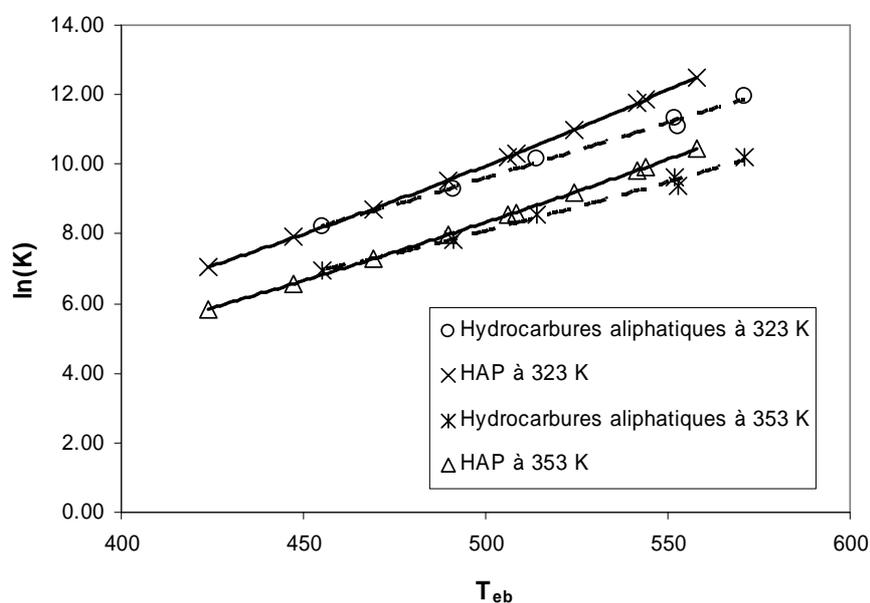
Dans le but de vérifier la capacité du modèle à prédire les valeurs de  $\ln(K)$  et donc de  $K$ , une comparaison est engagée entre des valeurs de  $K$  de la littérature [MAR1997-1] [MAR1997-2] ou déterminées expérimentalement (non utilisées pour l'élaboration du modèle) et des valeurs données par le modèle pour les mêmes composés. Pour cette partie, aucun rapprochement ne peut être fait entre la nature des composés choisis pour la validation du modèle et la nature des goudrons. Il s'agit essentiellement de démontrer la pertinence du modèle à partir de valeurs de  $K$  connues. Les résultats de comparaison sont résumés dans le tableau V.5. Dans la majorité des cas, le modèle s'avère être en accord avec les valeurs observées. Excepté pour 4 cas particulier, l'erreur relative reste inférieure à 15%.

Composés	Température d'échantillonnage (K)	T <sub>eb</sub> (K)	K	K modèle	% ER
α-pinene	296	429,4	5500	4864	-12
mesitylene	296	437,9	7282	6986	-4,1
d-limonene	296	451,2	12362	12529	1,3
undecane	296	469,1	29851	28769	-3,7
2,5-dimethylheptane	298	409,2	1970	1962	-0,4
3,3-dimethylheptane	298	410,5	2090	2062	-1,3
2,3-dimethylheptane	298	413,7	2390	2334	-2,4
2-methyloctane	298	416,4	2600	2594	-0,2
3-methyloctane	298	417,4	2890	2698	-6,9
3,3-diethylpentane	298	419,5	2610	2932	12
2,2-dimethyloctane	298	428,2	4320	4167	-3,6
2,3-dimethyloctane	298	437,5	6100	6144	0,7
2-methylnonane	298	440,3	6690	6924	3,4
3-methylnonane	298	441,1	7100	7158	0,9
n-undecane	298	469,1	25000	25328	1,3
α-pinene	298	429,4	4500	4378	-2,8
n-propylbenzene	298	432,4	5040	4966	-1,5
1-methyl-3-ethylbenzene	298	434,5	4750	5413	13
1-methyl-4-ethylbenzene	298	435,2	6230	5575	-11
1,3,5-trimethylbenzene	298	437,9	6480	6260	-3,4
1,3,5-trimethylbenzene	298	437,9	5800	6260	7,6
1-methyl-2-ethylbenzene	298	438,4	6580	6384	-3,0
isobutylbenzene	298	442,3	8360	7546	-10
sec-butylbenzene	298	446,5	8590	9059	5,3
1-methyl-3-isopropylbenzene	298	448,3	10100	9804	-3,0
1-methyl-4-isopropylbenzene	298	450,3	10200	10711	4,9
d-limonene	298	451,2	10300	11148	7,9
1-methyl-2-isopropylbenzene	298	451,3	12000	11197	-6,9
1-methyl-3-n-propylbenzene	298	455,2	13200	13336	1,0
1,3-dimethyl-5-ethylbenzene	298	456,8	15000	14337	-4,5
1-methyl-2-n-propylbenzene	298	458,2	14900	15279	2,5
1,4-dimethyl-2-ethylbenzene	298	460,1	15900	16665	4,7
1,2-dimethyl-4-ethylbenzene	298	462,7	17400	18783	7,6
1,3-dimethyl-2-ethylbenzene	298	463,2	18100	19223	6,0
1,2-dimethyl-3ethylbenzene	298	467,2	20000	23162	15
1,2,4,5-tetramethylbenzene	298	470,0	24700	26428	6,8
pentylbenzene	298	478,6	34500	39922	15
1,3,5-triethylbenzene	298	489,1	67300	67060	-0,4
1,2,4-triethylbenzene	298	491,2	75600	74538	-1,4
hexylbenzene	298	499,3	90100	112757	22
1-tridecene	323	506,0	27290 <sup>b</sup>	27670	1,4
1-tetradecene	323	524,2	60170 <sup>b</sup>	63122	4,7
1-pentadecene	323	541,4	125600 <sup>b</sup>	141738	11
indene	323	455	3711 <sup>b</sup>	3351	-11
naphthalene	323	491	10988 <sup>b</sup>	14391	27
2-methyl naphthalene	323	514	25487 <sup>b</sup>	39389	42
1-tridecene	353	506,0	5148 <sup>b</sup>	4609	-10
1-tetradecene	353	524,2	9959 <sup>b</sup>	8908	-11
1-pentadecene	353	541,4	18660 <sup>b</sup>	16918	-9,3
indene	353	455	1055 <sup>b</sup>	828	-24
naphthalene	353	491	2459 <sup>b</sup>	2721	10
2-methyl naphthalene	353	514	5245 <sup>b</sup>	6113	15

% ER: erreur relative entre K et K modèle  
<sup>b</sup> Valeurs déterminées expérimentalement

**Tableau V.5: Comparaison entre les valeurs observées de K et les valeurs du modèle**

Cette valeur est toutefois acceptable si l'on tient compte de l'incertitude de mesure relative à l'extraction par SPME. Néanmoins pour l'hexylbenzène, l'indène, le naphthalène et le 2-methylnaphthalène, cette erreur peut dépasser les 15%. Le point commun entre ces composés est qu'ils possèdent tous au moins un cycle aromatique. Il est possible que le modèle élaboré à partir d'alcane linéaires ne soit pas adapté à la prédiction de valeurs de  $K$  de composés aromatiques (HAP et dérivés benzéniques). Ainsi, il semble que l'absorption dans la phase PDMS se comporte différemment entre alcanes et composés aromatiques. Cette différence de comportement est visible sur la figure V.10 où sont représentées les valeurs de  $\ln(K)$  de deux familles de composés, les hydrocarbures aliphatiques et les HAPS pour deux températures d'absorption. Les courbes de régression (fonction polynomiale du second degré) tracées en trait plein pour les composés aliphatiques et en traits discontinus pour les HAPs illustrent effectivement la divergence des tendances pour les températures d'ébullition élevées. A l'inverse, du fait que les courbes soient pratiquement confondues pour des températures d'ébullition plus faibles, il est possible de comprendre que le modèle soit en accord avec les valeurs observées de  $K$  de composés aromatiques dont les températures d'ébullition sont comprises entre 450 et 500°C



**Figure V.10 : Différence d'évolution de  $\ln(K)$  en fonction de  $T_{eb}$  entre composés aliphatiques et HAP à deux températures d'absorption**

### **V.3.7. Conclusion**

Le principal avantage du modèle, qui est en partie basé sur des considérations thermodynamiques, est qu'il permet de rassembler l'effet de la température d'extraction et de la température d'ébullition des composés en une seule équation. Cette équation permet d'obtenir aisément et avec une relative précision des valeurs des constantes K d'hydrocarbures non aromatiques sur une gamme de température d'extraction assez large et sans avoir recours à des étapes d'étalonnage. Il est donc possible à partir du modèle de déterminer les concentrations d'hydrocarbures présents dans les biogaz juste en connaissant leur température d'ébullition et la température d'extraction. Néanmoins, l'application du modèle reste limitée aux hydrocarbures de C<sub>9</sub>-C<sub>15</sub> approximativement. Toutefois, la démarche proposée est tout à fait applicable à d'autres familles de composés. Il serait donc possible de réaliser un modèle similaire pour les hydrocarbures aromatiques tels que les HAP présents en grand nombre dans les biogaz. Cette solution permettrait ainsi d'avoir une méthode complète qui assurerait une simplification significative de la méthodologie analytique en vue d'application ultérieure à la problématique industrielle.

## CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

Ce travail a été réalisé dans le cadre d'un programme ADEME (GASPAR) et avait pour objectif de répondre à une problématique concernant la quantification des goudrons présents dans les gaz produits lors du traitement thermochimique de la biomasse. L'enjeu est donc de quantifier les goudrons à des niveaux de concentrations proches des limites imposées par le procédé Fischer-Tropsch soit  $0,1 \text{ mg.Nm}^{-3}$ .

Il apparaît que la technique de référence, le "Tar Protocol", ne répond pas de manière satisfaisante à la problématique posée. La technique est, en effet, très lourde à mettre en œuvre et ne permet une mesure des goudrons que pour des concentrations supérieures à  $1 \text{ mg.Nm}^{-3}$ . De plus, en raison de la discrimination des goudrons les plus légers, l'incertitude de mesure est importante. Le recours à d'autres méthodes semble donc indispensable dans l'objectif d'une mise œuvre de procédés industriels à grande échelle. La Micro-Extraction en Phase Solide (SPME) a montré, dans des études préliminaires, qu'elle avait un fort potentiel pour l'échantillonnage de goudrons. De plus, cette méthode présente l'avantage d'être simple d'utilisation. Ainsi, l'objectif de la thèse a donc été de développer une méthodologie utilisant la SPME pour la quantification des goudrons et de proposer une simplification globale de l'échantillonnage des goudrons en gardant comme objectif une application aux procédés industriels.

L'utilisation de la SPME dans le cadre des études de gazéification et de pyrolyse de la biomasse a demandé en premier lieu la mise en place et la validation d'un dispositif de prélèvement des effluents chauds ( $500$  et  $1000^\circ\text{C}$ ). Il autorise ainsi, à travers le refroidissement des gaz, l'extraction par SPME (méthode ne pouvant pas tolérer des températures supérieures à  $300^\circ\text{C}$ ). La mise en œuvre de ce système de prélèvement est à l'origine d'une "stratégie" d'échantillonnage basée sur la notion de composés types représentatifs du comportement global de la quantité de goudrons produits. L'introduction d'une étape de refroidissement des gaz est susceptible, en effet d'apporter une modification de la composition de la matrice échantillonnée par une condensation des goudrons les plus lourds. Néanmoins, en choisissant judicieusement des composés parmi les goudrons non concernés par ce refroidissement des gaz, il semble possible à partir de leur concentration de déterminer la quantité totale de goudrons dans la mesure où le lien est établi entre composés types et goudrons dits "totaux". A ce propos, une étude a montré que sur un type de réacteur

de pyrolyse donné, le rapport des quantités naphthalène/indène est corrélé à la quantité de goudrons produits. Cette corrélation témoigne donc de la pertinence d'une telle approche. Etant donné qu'aucune des méthodes actuellement utilisées ne permet de quantifier les goudrons de manière absolue et dans des gammes de faibles concentrations, cette démarche peut se présenter comme une alternative intéressante d'autant qu'elle constitue une importante simplification opératoire en ce sens qu'il n'est plus question de quantifier l'ensemble des goudrons échantillonnés mais seulement les composés types choisis et nombre limité.

Suite à l'adoption de cette démarche, deux dérivés phénoliques, sept hydrocarbures aliphatiques et six HAPs ont été retenus à partir d'échantillonnages réalisés sur des installations de traitement de la biomasse du CEA de Grenoble et du CEA de Cadarache.

La fibre de 100  $\mu\text{m}$  d'épaisseur en polydiméthylsiloxane (PDMS) a été retenue pour l'échantillonnage des composés types en raison de son affinité pour les hydrocarbures et de son mode de sorption (absorption) qui permet une extraction sans phénomène de compétition entre les analytes. Pour cette fibre, il a fallu définir la température d'extraction la plus favorable pour une quantification des composés types. Entre l'étalonnage de la fibre et l'évaluation des performances du couplage SPME – GC, il apparaît que l'extraction à 50°C offre le meilleur compromis entre temps d'équilibre (5 à 90 min selon le composé) et seuil de quantification (de l'ordre de 1 à 100  $\mu\text{g.Nm}^{-3}$  selon le composé). Par rapport aux objectifs initiaux, l'application de cette température semble donc acceptable même si pour certains composés types le seuil de quantification se rapproche des 0,1  $\text{mg.Nm}^{-3}$ .

Après validation, la SPME a été appliquée à la mesure de composés types en sortie d'un réacteur de traitement des gaz dont le but est l'abattement des goudrons. La méthode a également été comparée à une version simplifiée du Tar Protocol. La comparaison des deux méthodes confirme que le seuil de détection de la SPME est inférieur au Tar Protocol simplifié. Le suivi des concentrations à l'aide de la SPME a permis de mettre en évidence la diminution de la quantité de composés types avec la température du réacteur. Cette tendance, en rapport à l'évolution de la quantité de goudrons avec la température de procédé, laisse penser qu'un rapprochement peut effectivement être fait entre la concentration de composés types et la quantité de goudrons. Cette constatation permet donc de justifier l'emploi des composés types pour représenter globalement les goudrons.

L'application de la méthodologie à d'autres procédés que ceux rencontrés dans la présente étude peut demander une redéfinition complète de la liste des composés types. Dans ce cas, afin d'éviter les étapes d'étalonnage pour les nouveaux composés types retenus, un modèle semi-empirique basée sur des considérations thermodynamiques a été proposé pour

déterminer les coefficients de partage K en fonction de la température d'extraction et de la température d'ébullition des composés. Le modèle s'avère toutefois limité à la prédiction des valeurs de K d'hydrocarbures aliphatiques dont la température d'ébullition ne dépasse pas 271°C. La comparaison du modèle avec des valeurs de K connues montre que l'erreur relative reste inférieure à 15%.

La complexité et la lourdeur de mise en œuvre des procédés de traitement de la biomasse a réduit considérablement le nombre d'expériences. Pour cette raison, la corrélation entre concentration de composés types et quantité de goudrons sur laquelle est fondée la méthodologie présentée dans ce rapport n'a pas encore été établie de manière formelle. Ce travail répond donc en partie à la problématique initiale et fait office d'avancement dans le projet de développement de la méthodologie quantitative utilisant la SPME pour le suivi des goudrons. Toutefois, les résultats obtenus permettent de mettre en évidence la forte potentialité de la méthodologie ici développée et montre que la SPME se pose comme une méthode sensible et facile à utiliser, ce qui présente un intérêt majeur pour l'appliquer aux analyses industrielles.

La suite logique de ce travail est d'établir le lien entre les composés types et les goudrons "totaux" sur les pilotes BIOCARB et LFHT. Pour cela, la mise en place de plans d'expériences pourra se révéler nécessaire. La validation de la méthodologie sera également une étape importante à effectuer pour consolider le travail présenté. Dans ce but, la méthodologie utilisant la SPME devra être comparé à la méthode de référence le "Tar protocol". Dans l'optique d'élargir ensuite la méthodologie à d'autres procédés dans un contexte industriel, il pourra être intéressant d'étendre le modèle de prédiction des valeurs de coefficient de partage à d'autres composés tels que les HAP majoritaires dans les effluents gazeux.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [AI1997] Ai J., *Solid Phase Microextraction for Quantitative Analysis in Nonequilibrium Situations*, Analytical Chemistry, 69, p. 1230 – 1236, 1997.
- [AI1998] Ai J., *Solid-Phase Microextraction in headspace analysis. Dynamics in non-steady-state mass transfer*, Analytical Chemistry, 70, p. 4822 – 4826, 1998.
- [ATE2006] Ates F, Pütün A.E., Pütün E.; *Pyrolysis of two different biomass samples in a fixed-bed reactor combined with two different catalysts*; Fuel, 85, p.1851-1859, 2006.
- [AUG2001] Augusto F., Koziel J., Pawliszyn J., *Design and Validation of Portable SPME Devices for Rapid Field Air Sampling and Diffusion-Based Calibration*, Analytical Chemistry, 73, p. 481 – 486, 2001.
- [BAL2006] Ballerini D., Alazard-toux N., *Les Biocarburants. Etat des lieux, perspectives et enjeux du développement*, ed. Technip, 2006.
- [BAR1997] Bartelt R. J., *Calibration of a Commercial Solid-Phase Microextraction Device for Measuring Headspace Concentrations of Organic Volatiles*, Analytical Chemistry, 69, p. 364 – 372, 1997.
- [BAR1999] Bartelt R. J., Zilkowski B. W., *Nonequilibrium Quantitation of Volatiles in Air Streams by Solid-Phase Microextraction*, Analytical Chemistry, 71, p. 92 – 101, 1999.
- [BAR2000] Bartelt R. J., Zilkowski B. W., *Airflow Rate in the Quantitation of Volatiles in Air Streams by Solid-Phase Microextraction*, Analytical Chemistry, 72, p. 3949 – 3955, 2000.

- [BAT2001] Battle R., Colmsjo A., Nilsson U., *Determination of gaseous toluene diisocyanate by use of Solid Phase Microextraction with on-fibre derivatisation*, *Fresenius journal of analytical chemistry*, 369, p. 524-529, 2001.
- [BAU2006] Baumlin S.; *Craquage thermique des vapeurs de pyrolyse-gazéification de la biomasse en réacteur parfaitement auto-agité par jets gazeux*, Thèse de doctorat " Génie Des Procédés et des Produits", Institut National Polytechnique de Lorraine, 2006.
- [BRA1996] Brage C., Yu G.-Z., Sjöström K.; *Characteristics of evolution of tar from wood pyrolysis in a fixed-bed reactor*, *Fuel*, 75 (2), p. 213-219, 1996.
- [BRA1997] Brage C., Yu Q., Chen G., Sjöström K.; *Use of amino phase adsorbent for biomass tar sampling and separation*, *Fuel*, 76 (2), p.137-142, 1997.
- [BRA2000] Brage C., Yu Q., Chen G., Sjöström K.; *Tar evolution profiles obtained from gasification of biomass and coal*, *Biomass and Bioenergy*, 18, p. 87-91, 2000.
- [BUR2003] Burgot G., Pellerin F. *Microextraction en phase solide (SPME)*, Techniques de l'Ingénieur, P1430, 2003.
- [CHA1993] Chai M., Arthur C.L., Pawliszyn J., Belardi R.P., Bratt K.F., *Determination of volatile chlorinated hydrocarbons in air and water with solid phase microextraction*, *The Analyst*, 118, p. 1501-1505, 1993.
- [CHA1995] Chai M., Pawliszyn J., *Analysis of environmental air samples by solid phase microextraction and gas chromatography/ion trap mass spectrometry*, *Environmental Science and Technology*, 29, p. 693-701, 1995.

- [CHA2008] Chai M., Tan G., Lal A., *Optimization of headspace solid-phase microextraction for the determination of pesticide residues in vegetables and fruits*, *Analytical Sciences*, 24, p. 273-276, 2008.
- [CHE2003] Chen Y., Pawliszyn J., *Time-Weighted Average Passive Sampling with a Solid-Phase Microextraction Device*, *Analytical Chemistry*, 75, p. 2004 – 2010, 2003.
- [CHE2004] Chen Y., *New calibration approaches in solid phase microextraction for on-site analysis*, Thesis “Philosophy in Chemistry”, University of Waterloo, Ontario, Canada, 2004.
- [COR2002] Corella J., Toledo J.M., Aznar M.P.; *Improving the modeling of the kinetics of the catalytic tar elimination in biomass gasification*, *Industrial & Engineering Chemistry Research.*, 41, p. 3351–3356, 2002.
- [DAU1989] Daubert T.E., Danner R.P.; *Physical and thermodynamic properties of pure chemicals : Data compilation*, New York: Hemisphere Pub. Corp, 1989.
- [DEM2000] Demirba A.; *Mechanisms of liquefaction and pyrolysis reactions of biomass*, *Energy Conversion and Management*, 41 (6), p. 633-646, 2000.
- [DEV2003] Devi L., Ptasinski K.J., Janssen F.J.J.G.; *A review of the primary measures for tar elimination in biomass gasification processes*; *Biomass and Bioenergy*, 24, p.125 – 140, 2003.
- [DEV2005] Devi L., Ptasinski K.J., Janssen F.J.J.G., Van Paasen S.V.B., Bergman P.C.A.; Kiel J.H.A.; *Catalytic decomposition of biomass tars: use of dolomite and untreated olivine*, *Renewable Energy*, 30, p. 565–587, 2005.
- [DGE2007-1] Direction générale de l’Energie et des Matières Premières, *Facture énergétique de l’année 2006 de la France*, 2007. Disponible sur <http://www.industrie.gouv.fr/energie/statisti/pdf/facture-2006.pdf>

- [DGE2007-2] Direction générale de l’Energie et des Matières Premières, *Bilan énergétique de l’année 2006 de la France*, 2007. Disponible sur <http://www.industrie.gouv.fr/energie/statisti/pdf/bilan2006.pdf>
- [DOO2000] Doong R., Chang S., *Determination of Distribution Coefficients of Priority Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Using Solid-Phase Microextraction*, *Analytical Chemistry*, 72, p. 3647 – 3652, 2000.
- [DUF2007] Dufour A., Girods P., Masson E., Normand S., Rogaume Y. and Zoulalian A.; *Comparison of two methods of measuring wood pyrolysis tar*, *Journal of Chromatography A*, 1164, p. 204-247, 2007.
- [EIS1998] Eisert R., Pawliszyn J., Barinshteyn G., Chambers D., *Design of an automated analysis system for the determination of organic compounds in continuous air stream using solid-phase microextraction*, *Analytical Communications*, 35, p. 187-189, 1998.
- [ELL1987] Elliott D.C.; *Relation of reaction time and temperature to chemical composition of pyrolysis oil*, in: *Pyrolysis oils from biomass*. Edited by Soltes J, Milne T.A. Denver: American Chemical Society, 1987.
- [ENE2006] Enerdata, *Energy Statistics YearBook*, 2006.
- [EVA1987] Evans R.J., Milne T.A., *Molecular characterization pyrolysis biomass : Fundamentals*, *Energy and Fuels* 1 (2), p. 123-137, 1987.
- [EVA1997] Evans R.J., Milne, T.A.; *Chemistry of Tar Formation and Maturation in the Thermochemical Conversion of Biomass*, *Developments in Thermochemical Biomass Conversion*, Vol. 2., Ed A.V. Bridgwater and D.G.B. Boocock. London: Blackie Academic & Professional, 803–816, 1997.

- [FUL1966] Fuller E., Schettler P., Giddings J. C., *New method for prediction of binary gas-phase diffusion coefficients*, Industrial Engineering Chemistry, 58(5),p. 18-27, 1966.
- [GAN2005] Ouyang G., Chen Y., Setkova L., Pawliszyn J.; *Calibration of solid-phase microextraction for quantitative analysis by gas chromatography*; Journal of Chromatography A, 1097, p. 9–16, 2005.
- [GAU1999] Gautrois M., Koppmann R.; *Diffusion technique for the production of gas standards for atmospheric measurements*; Journal of Chromatography A, 848, p. 239-249, 1999.
- [GUE2003-1] Guéhenneux G.; *Etude des composés organiques semi-volatiles en milieux extrêmes par micro-extraction en phase solide*, Thèse de doctorat "chimie de la Pollution Atmosphérique et Physique de l'Environnement", Université Joseph Fourier – Grenoble 1, 2003.
- [GUE2003-2] Guéhenneux G., Varin S., Brothier M.; Estubier P.; Fournel B., Baussand P.; *Influence of temperature and biomass type on gaseous emissions and tar composition produced by biomass pyrolysis*. Proceedings of European Hydrogen Energy Conference, Grenoble; 2003.
- [GUE2004] Guéhenneux, G., Wortham, H., Baussand, P.; *Determination of the detection limit of SPME coupled with GC/MS analysis for naphthalene*, Fresenius Environmental Bulletin, 13, p.1173-1178, 2004.
- [GUE2005] Guéhenneux G., Baussand P., Brothier M., Poletiko C., Boissonnet G.; *Energy production from biomass pyrolysis: a new coefficient of pyrolytic valorisation*, Fuel, 84, p.733-739, 2005.
- [GOO2005] Good J., Ventress L., Knoef H., Zielke U. Lyck Hansen P., Van De Kamp W., De Wild P., Coda B., Van Paasen S., Kiel J., Sjöström K., Liliedahl, Unger C., neeft J., Suomalainen M., Simell P.; *Sampling and analysis of tar and particles in biomass producer gases – technical report*, CEN BT/TF 143, July 2005.

Disponible sur [http://www.gasifiers.org/results/pdf/Technical-Report-version-3\\_8-final.pdf](http://www.gasifiers.org/results/pdf/Technical-Report-version-3_8-final.pdf).

- [GOR1998] Górecki T., Martos P., Pawliszyn J., *Strategies for the analysis of polar solvents in liquids matrices*, Analytical Chemistry, 70, p. 19-27 , 1998.
- [GOR1999] Górecki T., Yu X., Pawliszyn J., *Theory of analyte extraction by selected porous polymer SPME fibres*, Analyst, 124, p. 643-649 , 1999.
- [GRO1997] Grote C., Pawliszyn J., *Solid phase microextraction for the analysis of human breath*, Analytical Chemistry, 69, p. 587-596, 1997.
- [GRA1993] Graham R.G.; Bain R., *Biomass Gasification: Hot Gas Clean-up*, Report Submitted to IEA Biomass Gasification Working Group, Ensyn Technologies/NREL, 44 p., 1993.
- [HAJ2001] Hajaligol M.; Low temperature formation of aromatic hydrocarbon from pyrolysis of cellulosic materials, Fuel, 80, p. 1799-1807, 2001.
- [HAN2006] Han J., Kim H.; *The reduction and control technology of tar during biomass gasification/pyrolysis: An overview*, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 12, p.397-416, 2006.
- [HYS200] Hyspler R., Crhova S., Gasparic J., Zadak Z., Cizkova M., Balasova V., *Determination of isoprene in human expired breath using solid phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry*, Journal of Chromatography B, 739, p. 183-190, 2000.
- [IFP2007] Institut Français du Pétrole, *Rapport Annuel 2006: Innover les Energies*, Chapitre 2, 2007. Disponible sur <http://www.ifp.fr/IFP/fr/ifp/fb02.htm>.

- [ISO-6145/4] NF 6145/4, norme française homologuée – Préparation des mélanges de gaz pour étalonnage, méthodes volumétriques dynamique – Partie 4 : Méthode d'injection continue, 1986.
- [ISO-6349] ISO-6349, norme internationale, Analyse des gaz – Préparation des mélanges de gaz pour étalonnage – Méthode par perméation, 1979.
- [ISO-6145/10]ISO-6145-10, projet de norme internationale, Analyse des gaz - Préparation des mélanges de gaz pour étalonnage – Partie 10: Méthode par perméation, 1999.
- [ISO-6142] ISO-6142 Norme internationale, Analyse des gaz – Préparation des mélanges de gaz pour étalonnage – Méthodes gravimétriques, 2001.
- [ISO-6144] ISO-6144 Norme internationale Analyse des gaz - Préparation des mélanges de gaz pour étalonnage - Méthode volumétrique statique, 2003.
- [JIA2000] Jia M., Koziel J., Pawliszyn J., *Fast field sampling/sample preparation and quantification of volatile organic compounds in indoor air by solid phase microextraction and portable gas chromatography*, Field Analytical Chemistry and Technology, 4 (2), p. 73-84, 2000.
- [KAU1997] Kaufmann A.; *Maximum transfer for splitless injection*; Journal of High Resolution Chromatography, 20 (4), p. 193-200, 1997.
- [KHA2000] Khaled A., Pawliszyn J., *Time-weighted average sampling of volatile and semi-volatile airborne organic compounds by the solid-phase microextraction device*, Journal of Chromatography A, 892, p. 455-467, 2000
- [KIE2004] Kiel H.A., Neeft J.P.A, Devi L., Ptasinski K.J., Janssen F.J.J.G., Meijer R, Berends R.H., Temmink H.M.G., Brem G., Padban N., Bramer E.A.; *Primary measures to reduce tar formation in fluidised-bed biomass gasifiers. Final SDE*, Report ECN-C--04-. 014, project P1999-012, 2004.

- [KIN1994] Kinoshita CM, Wang Y, Zhou J.; *Tar formation under different biomass gasification conditions*; Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 29, p. 169–81, 1994]
- [KOL2004] Kolá K., Ciganek M., Malecha J., *Air/polymer distribution coefficients for polycyclic aromatic hydrocarbons by solid-phase microextraction sampling*, Journal of Chromatography A, 1029, p. 263-266, 2004.
- [KOZ2000] Koziel J., Jia M., Pawliszyn J., *Air Sampling with Porous Solid-Phase Microextraction Fibers*, 72, Analytical Chemistry, p. 5178 – 5186, 2000.
- [LAM2001] Lambropoulou D. A., Albanis T. A., *Optimization of headspace solid-phase microextraction for the determination of organophosphorous insecticides in natural waters*, Journal of Chromatography A, 922, p. 243-255, 2001.
- [LAN1996] Langenfeld J.J., Hawthorne S.B., Miller D.J.; *Optimizing split/splitless injection port parameters for solid-phase microextraction*, Journal of Chromatography A, 740, p. 139-145, 1996.
- [LAR2006] Larroque V., Desauziers V., Mocho P., *Development of a solid phase microextraction (SPME) method for the sampling of VOC traces in indoor air*, journal of Environmental Monitoring, 8, p.106-111, 2006.
- [LAS1999] Lassagne L.; *Conception et réalisation d'un pilote de combustion en lit fluidisé circulant. Caractérisation et dosage des HAP gazeux à l'émission: Développement d'une méthodologie analytique par micro-extraction en phase solide*, Thèse de doctorat "chimie de la Pollution Atmosphérique et Physique de l'Environnement", Université Joseph Fourier – Grenoble 1, 1999.
- [LES2003] Lestremau F., Annika F., Andersson T., Desauziers R., Fanlo J.L., *Evaluation of solid-phase microextraction for time-weighted average sampling of volatile*

*sulfur compounds at ppb concentrations*, Analytical Chemistry, 75, p-2626-2632, 2003.

- [LOU1992] Louch D., Motlagh S., Pawliszyn P., *Dynamics of organic compound extraction from water using liquid-coated fused silica fibers*, Analytical Chemistry, 64, p. 1187 – 1199, 1992.
- [LOR1997] Lord H. L., Pawliszyn J., *Method Optimization for the Analysis of Amphetamines in Urine by Solid-Phase Microextraction*, Analytical Chemistry, 69, p. 3899-3906, 1997.
- [MAR1997-1] Martos P., Saraullo A., Pawliszyn J., *Estimation of Air/Coating Distribution Coefficients for Solid Phase Microextraction Using Retention Indexes from Linear Temperature-Programmed Capillary Gas Chromatography. Application to the Sampling and Analysis of Total Petroleum Hydrocarbons in Air*, Analytical Chemistry, 69, p. 402 – 408, 1997.
- [MAR1997-2] Martos P. A., Pawliszyn J., *Calibration of Solid Phase Microextraction for Air Analyses Based on Physical Chemical Properties of the Coating*, Analytical Chemistry, 69, p. 206-215, 1997.
- [MAR1999] Martos P. A., Pawliszyn J., *Time-Weighted Average Sampling with Solid-Phase Microextraction Device: Implications for Enhanced Personal Exposure Monitoring to Airborne Pollutants*, Analytical Chemistry, 71, p. 1513 – 1520, 1999.
- [MCG2001] Mc Grath T., Sharma R., hajaligol M.; *An experimental investigation into the formation of polycyclic aromatic hydrocarbons from pyrolysis of biomass materials*, Fuel, 80 p. 1787-1797, 2001.

- [MES2001] Mester Z., Sturgeon R., Pawliszyn, J. *Solid phase microextraction as a tool for trace element speciation*, Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 56 (3), p.233-260, 2001.
- [MES2005] Mester Z., Sturgeon R. *Trace element speciation using solid phase microextraction*, Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 60, p.1243-1269, 2005.
- [MIL1998] Milne, T.A., Evans R.J., Abatzoglou N. *Biomass Gasifier "Tars": Their Nature, Formation, and Conversion*, NREL/TP-570-25357, National Renewal Energy Laboratory, 1998.
- [MOE2000] Moersch O.; Spliethoff H.; Hein K.R.G.; *Tar quantification with a new online analyzing method*, Biomass and Bioenergy, 18, 79-86, 2000.
- [MOR2001] Morf O., *Secondary reactions of tar during thermochemical biomass conversion*, for the degree of Doctor of Technical Sciences, Swiss Federal Institute of Technology ZURICH, 2001.
- [MOR2002] Morf P., Hasler H., Nussbaumer T.; *Mechanisms and kinetics of homogeneous secondary reactions of tar from continuous pyrolysis of wood chips*, Fuel, 81, p. 843-853, 2002.
- [NAM1998] Namiesnik J., Gorlo D., Wolska L. Zygmunt B., *Analysis of selected gaseous organic micro-pollutants in air by means of solid phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry. Calibration problems*, Analusis, 26, p. 170-174, 1998.
- [NEE1999] Neeft J.P.A., Knoef H.A.M., Onaji P.; *Behavior of Tars in Biomass gasification Systems*, NOVEM EWAB Program Report 9919, Available from MHP Management Services, P.O. box 127, 3950 AC Maarn, Netherland,. 1999.

- [NEE2002] Neeft J.P.A., Van Paasen S.V.B, Knoef H.A.M., Buffinga G.J., Zielke U., Sjöström K., Brage C., Hasler P., Simell P.A., Suomalainen M., Dorrington M.A., Thomas L.; *Tar Guideline: A standard method for measurement of tars and particles in biomass producer gases*, 12<sup>th</sup> European conference and technology exhibition on biomass for energy, industry and climate protection, June 2002.
- [NEEFT] Neeft J.P.A., Knoef H.A.M., Zielke U., Sjöström K., Hasler P., Simell P.A., Dorrington M.A., Thomas L., Abatzoglou N., Deutch S., Greil C., Buffinga G.J., Brage C., Suomalainen M., *Guideline for Sampling and Analysis of Tar and Particles in Biomass Producer Gases*, Energy project ERK6-CT1999-20002.
- [NOZ2008] NOZAHIC F., *Production de gaz de synthèse par interactions à haute température du gaz, des goudrons et du résidu carboné issus de la pyrolyse de biomasses*, Thèse de doctorat "Génie des Procédés et environnement", Institut National polytechnique de Toulouse, 2008.
- [OES2006] Observatoire Economique et Social de Vendée, *Réflexions sur la valorisation non alimentaire de la biomasse*, 2006. Disponible sur [http://agriculture.gouv.fr/spip/IMG/pdf/environnement\\_biomasse\\_etude.pdf](http://agriculture.gouv.fr/spip/IMG/pdf/environnement_biomasse_etude.pdf)
- [OSI2007] Osivops S.; *Sampling of benzene in tar matrices from biomass gasification using two different solid-phase sorbents*, Analytical and Bioanalytical Chemistry, in press, accepted: 2007.
- [OZB2001] Özbay N., Pütün A.E., Pütün E.; *Structural analysis of bio oils from pyrolysis and steam pyrolysis of cottonseed cake*; Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 60, p. 89-101, 2001.
- [PAS2004] Paschke A., Poppb P., *Diffusion-based calibration for solid-phase microextraction of benzene, toluene, ethylbenzene, p-xylene and*

*chlorobenzenes from aqueous samples*, Journal of Chromatography A, 1025, p. 11-16, 2004.

- [PAW1997] Pawliszyn J. *Solid Phase Microextraction : Theory and Practice*, Wiley-VCH ed., New York, 1997.
- [PAW1999] Pawliszyn J. *Application of Solid Phase Microextraction*, RSC ed., Cambridge, 1999.
- [PEC2003] Parlement Européen et du Conseil, *Directive 2003/30/CE du 8 mai 2003 visant à promouvoir l'utilisation des biocarburants ou autres carburants renouvelables dans les transports*, Journal officiel L.123, 17.05.2003.
- [PER1997] Perez P., Aznar P.M., Caballero M.A., Gil J., Martin J.A.; Corella J.; *Hot gas cleaning and upgrading with a calcined dolomite located downstream a biomass fluidised bed gasifier operating with steam–oxygen mixtures*, Energy Fuels, 11, p. 1194–1203, 1997.
- [PRI2007] Prikryl P., Sevcik J.G.K., *Characterization of sorption mechanisms of solid-phase microextraction with volatile organic compounds in air samples using a linear solvation energy relationship approach*, Journal of Chromatography A, in press, 2007.
- [ROB2000] Roberts D. D., Pollien P., Milo C., *Solid-Phase Microextraction Method Development for Headspace Analysis of Volatile Flavor Compounds*, Journal of Agricultural and Food Chemistry, 48(6); 2430-2437, 2000.
- [ROY2005] Roy C., *Coordination de la valorisation de la biomasse*, 2005. Disponible sur <http://www.industrie.gouv.fr/energie/prospect/pdf/facteur4-contrib-roy.pdf>
- [SEM2000] Semenov S. N., Koziel J. A., Pawliszyn J., *Kinetics of solid-phase extraction and solid-phase microextraction in thin adsorbent layer with saturation sorption isotherm*, Journal of Chromatography A, 873, p. 39-51, 2000.

- [STA1998] Stahlberg P., Lappi M., Kurkela E., Simell P., Oesh P., Nieminen M.; *Sampling of contaminants from gases of biomass gasifiers*, Research notes of Valtion Teknillinen Tutkimuskeskus, Oy edita Ab, ESPOO, 1998)
- [STE1987] Stephenson R.M., Malanowski S. Ambrose D.; *Handbook of the thermodynamics of organic compounds*, New York : Elsevier, 1987.
- [SUK2001] Sukola K., Koziel J., Augusto F., Pawliszyn J. *Diffusion-Based Calibration for SPME Analysis of Aqueous Samples*, Analytical Chemistry, 73, p. 13 – 18, 2001.
- [TIJ2002] Tijmensen M.J.A., Faaij A.P.C., Hamelinck C.N., Van Hardeveld M.R.M., *Exploration of the possibilities for production of Fischer Tropsch liquids and power via biomass gasification*, Biomass and Bioenergy, 23, p. 129-152, 2002.
- [TIS1994] Tissot B., *Apport de la modélisation en géologie et en géochimie à l'industrie pétrolière*, HorowitzJ, lions J-L, Les grands systèmes des sciences et de la technologie, Masson, p. 771-792, 1994.
- [TUD2002] Tuduri L. *Analyse de traces de composés organiques volatils dans l'air par microextraction sur phase solide*, Thèse de doctorat « chimie et microbiologie de l'eau », Université de Pau et des Pays de l'Adour, 2002.
- [TUM2005] Tumbiolo s., Gal J.F., Maria P.C, Zerbinati O.; *SPME Sampling of BTEX before GC/MS Analysis: Examples of outdoor and indoor Air Quality Measurements in Public and Private Sites*, Annali di Chimica, 95 (11-12), p.757 – 766, 2005.
- [VAN2006] Van Paasen S.V.B, Cieplik M.K., Phokawat N.P.; *Gasification of Non-woody Biomass Economic and Technical Perspectives of Chlorine and Sulphur Removal from Product Gas*, report of the Energy Research Center of the

Netherland, 2006. Disponible sur  
<http://www.ecn.nl/docs/library/report/2006/e06032.pdf>

- [VER2000] Vercammen J., Sandra P., Baltussen E., Sandra T., David F., *Considerations on Static and Dynamic Sorptive and Adsorptive Sampling to Monitor Volatiles Emitted by Living Plants*, Journal of High Resolution Chromatography, 23 (9), p. 547-553, 2000.
- [VEX2005] Vexiau T., *La biomasse, énergie du futur*, 2005. Disponible sur  
[http://www.cnisf.org/biblioth\\_cnisf/presentations/biomasseenergiefutur.pdf](http://www.cnisf.org/biblioth_cnisf/presentations/biomasseenergiefutur.pdf)
- [WAN2007] Wang C., Du Z., Pan J., Li J., Yang Z.; Direct conversion of biomass to bio-petroleum at low temperature; Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 78, p. 438-444, 2007.
- [YU1997] Yu G.-Z., Brage C., Chen G.-X., Sjöström K.; *Temperature impact on the formation of tar from biomass pyrolysis in a free-fall reactor*, Journal of Analytical Applied Pyrolysis, 40-41, 481-489, 1997.
- [WOR2000] Worthington B., Rey A.R.; generation of dynamic standard test atmospheres for aromatic compounds by using the diffusion vial method, American industrial Hygiene Association Journal, 52 (11), p. 464-468, 2000.
- [ZHA1993] Zhang Z., Pawliszyn J., *Headspace solid-phase microextraction*, Analytical Chemistry, 65, p. 1843 – 1852, 1993.

## **ANNEXES**

## Annexe A: Protocole et directives internationales

1979	Première conférence mondiale sur le climat	
1987	Protocole de Montréal	Interdiction des CFC pour la protection de la couche d'ozone : premier exemple de décision contraignante relative à l'environnement mondiale.
1988	Création du Groupe Intergouvernemental sur l'Evolution du Climat	
1992	Sommet de la Terre à Rio de Janeiro	Discussion de la convention-cadre des Nations Unies sur le changement climatique ratifiée en 1994. Cette convention appelle la planète à stabiliser en 2000 au plus tard les émissions de gaz à effet de serre au niveau de 1990
1997	Protocole de Kyoto	Le protocole engage 38 pays sur la réduction des six gaz à effet de serre. Les pays de l'OCDE et les pays de l'Europe de l'Est (dont la Russie) s'engagent à une réduction de 5,2% en moyenne en 2008-2012 par rapport à 1990. pour l'Union européenne une diminution de 8% des émissions répartie inégalement entre les états membres est prévue. Dans ce cadre, le France serait autorisée à rester au niveau de ses émissions de 1990.
2001	Conférence à Marrakech	Prévisions de pénalités. Mise en place de principes tels que : mécanismes d'échange de quotas, reconnaissance des besoins de développement durable dans les pays en voies de développement
2002	Conférence de Johannesburg : Sommet mondial sur le développement durable	Le Canada et la Russie déclarent leur intention de ratifier le protocole de Kyoto
2004	La Chine et la Russie ont ratifié le protocole de Kyoto	La condition selon laquelle au moins 55 pays représentant 55% des émissions de gaz à effet de serre doivent ratifier le protocole est réalisée
2005	Le protocole de Kyoto est entré en vigueur	141 pays ont ratifié le protocole dont 34 pays industrialisés devant réduire en moyenne 5,2% leurs émissions de CO <sub>2</sub> et de cinq autres gaz à effet de serre et 107 pays en développement ayant de simples obligations d'inventaire d'émissions polluantes
2005	1 <sup>ère</sup> réunion de suivi du protocole de Kyoto et 11 <sup>ème</sup> Conférence des Nations Unies sur les changements climatiques à Montréal.	Entérinement des accords de Marrakech. Négociations d'un prolongement du protocole au-delà de son échéance de 2012
2007	Publication du 4 <sup>ème</sup> rapport du GIEC	Confirmation du rôle des émissions de gaz à effet de serre et la gravité des changements en cours. Présentation de deux principaux messages : le réchauffement déjà en cours frappera toutes les régions du monde ; au-delà de 2 à 3 degrés de hausse par rapport à 1990, ce réchauffement aura des impacts négatifs. Présentation des principales options pour atténuer le réchauffement

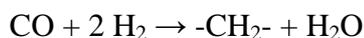
## **Annexe B: Synthèse de biocarburant à partir d'un gaz issu de pyrolyse/gazéification du bois et du procédé Fisher-Tropsch**

### 1. Définition

La synthèse d'hydrocarbures liquides en présence de catalyseurs à base de fer ou de cobalt a été découverte par des scientifiques allemands : Fischer et Tropsch en 1923. Au cours de ce procédé, des hydrocarbures sont produits à partir de gaz de synthèse, c'est-à-dire un mélange de CO et d'H<sub>2</sub>. Historiquement, les procédés Fischer Tropsch ont été utilisés à de larges échelles, à partir du charbon, comme alternative aux carburants d'origine fossile devenant de plus en plus onéreux à cause de l'épuisement des réserves pétrolières. Les développements technologiques et les changements dans les réserves d'énergies fossiles ont rendu nécessaire la conversion de gaz en liquide. Le diesel Fischer Tropsch est un carburant de très haute qualité car il ne contient ni soufre, ni composés aromatiques. De plus, le combustible produit est directement utilisable dans les infrastructures existantes et les engins diesels, contrairement à l'hydrogène qui nécessiterait une modification des moteurs et des structures de transport.

### 2. Réactions chimiques

Dans le procédé chimique Fischer Tropsch, une mole de CO réagit avec deux moles de H<sub>2</sub> pour former majoritairement des hydrocarbures à longue chaîne carbonée linéaires avec des petites quantités d'hydrocarbures branchés ou insaturés (2-méthylparaffines et α-oléfines) et des alcools primaires :

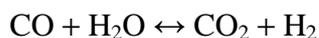


Il est donc nécessaire d'avoir un ratio molaire H<sub>2</sub>/CO = 2 en sortie du gazéifieur pour augmenter le rendement du procédé.

La synthèse Fischer Tropsch est réalisée à des températures comprises entre 225 et 365°C et des pressions variant de 5 à 40 bars.

Cette réaction est exothermique, environ 20% de l'énergie chimique est convertie en chaleur.

Lorsque le ratio molaire H<sub>2</sub>/CO est inférieur à 2, il peut être ajusté avec la réaction du gaz à l'eau selon le bilan:



### 3. Influence de la température

L'influence de la température est très importante pour tous les catalyseurs Fischer Tropsch. Des températures trop élevées réduisent la longueur de chaîne des molécules produites, favorisant la formation de méthane, le dépôt de carbone et par conséquent la désactivation de catalyseur (en particulier le fer). Comme le procédé de synthèse Fischer Tropsch est fortement exothermique, il est essentiel de garder les conditions de procédé isothermes pour maintenir une durée de vie optimale du catalyseur et une cinétique de réaction élevée sans influencer les sélectivités en produits de réaction.

### 4. Les catalyseurs FT

Le cobalt, le fer, le nickel, le ruthénium catalysent la réaction Fischer Tropsch.

- Le ruthénium est le catalyseur le plus actif, agissant aux températures les plus faibles (jusqu'à 150°C) et produisant les hydrocarbures les plus lourds. Malheureusement, son prix et les faibles ressources mondiales l'excluent de l'application industrielle (Schultz 1999).
- Les catalyseurs au cobalt ont l'avantage d'avoir un meilleur taux de conversion et un temps de vie plus long (plus de 5 ans). Ce sont des catalyseurs employés le plus souvent en hydrogénation c'est pourquoi ils produisent moins d'hydrocarbures insaturés (oléfines) et d'alcools en comparaison avec les catalyseurs au fer.
- Les catalyseurs au fer ont une meilleure tolérance aux sulfures, sont moins chers, et produisent plus d'oléfines et d'alcools. Leur durée de vie est courte et limitée à environ huit semaines dans les installations industrielles de grande taille.

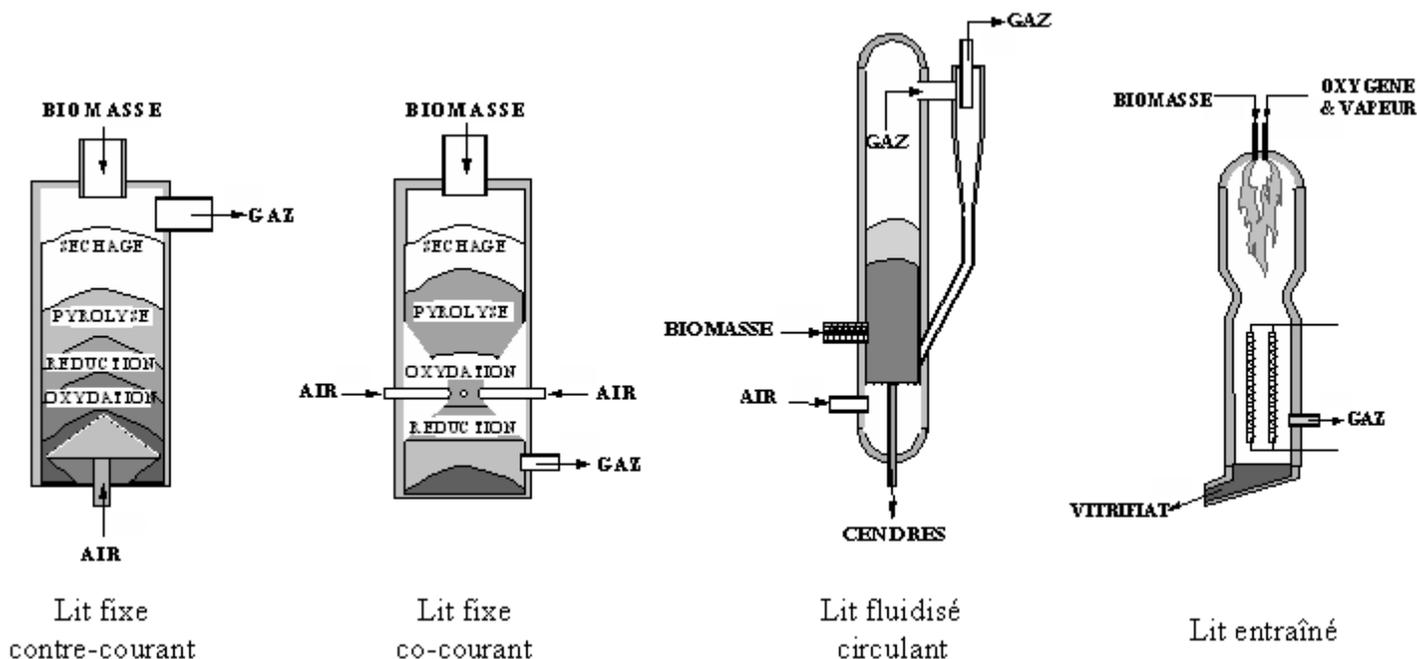
Les catalyseurs utilisés dans la synthèse Fischer Tropsch sont très sensibles aux petites quantités d'impuretés. Dans les opérations commerciales, les catalyseurs sont remplacés ou régénérés après une période dite "opérationnelle". La définition de la purification des gaz est basée sur des considérations économiques : soit il faut investir en purification de gaz, soit accepter le décroissement de la vitesse de production dû à l'empoisonnement du catalyseur. Voilà pourquoi il n'y a pas de données précises quant au niveau d'impuretés acceptable dans le gaz d'alimentation du Fischer Tropsch. Pour chaque usine, ce niveau acceptable peut être variable.

## Annexe C: Types de réacteurs rencontrés en pyrolyse et en gazéification

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

Réacteurs en gazéification	Conditions	- Avantages - Inconvénients	Débit de biomasse maximal
Lit fixe à contre-courant	1200°C puis 800°C	- simple - gaz riche en goudrons	4 t/h
Lit fixe à co-courant		- simple, peu de goudrons - instable, débit faible	500 kg/h
Lit fluidisé bouillonnant uniforme	800-900°C	débites et taux de goudrons moyens	10-15 t/h
Lit circulant uniforme	800-900°C	- plus rapide - plus complexe	15-20 t/h
Lit circulant à double corps	comb : 1000°C gazéif : 800-900°C	- séparation des gaz de combustion - complexe	> 10t/h
Courant fluide ou flux entraîné	1300-2000 °C	- rapide, gaz CO/H2 pur - préparation de la biomasse (broyée ou huile)	15 t/h

## Annexe C bis: Schéma des différents procédés de gazéification



> **Réacteur à lit fixe à contre-courant** : Procédé dans lequel la biomasse est introduite par le haut et le réactant par le bas. De par cette disposition, le gaz généré est évacué du réacteur près de la zone de pyrolyse et présente une forte teneur en goudrons. Le combustible solide est en effet complètement converti en gaz et goudrons. Ce procédé peut être utilisé pour des combustibles solides humides et est relativement peu sensible à la granulométrie de la matière première. Ses avantages sont la simplicité de construction et une efficacité thermique élevée. En principe, il n'existe pas de réelle limitation en taille. Toutefois, il n'existe pas d'installation de très forte puissance et les applications industrielles sont quasiment restreintes aux procédés thermiques. Ce type de conception est totalement inappropriée pour la production d'électricité et à plus forte raison en petite puissance.

> **Réacteur à lit fixe co-courant** : Seul procédé exploitable pour de petites puissances, il constitue en outre une technologie attractive du fait de sa relative simplicité. Dans ce réacteur, le solide et l'agent oxydant se déplacent dans le même sens, de sorte que le gaz produit durant la gazéification est évacué du réacteur près de la zone la plus chaude. La concentration en goudrons est beaucoup plus faible et la production de carbone gazeux est plus élevée. De façon générale, les gazogènes co-courants doivent seulement être utilisés avec des combustibles solides relativement secs (typiquement 15 % d'humidité) et à la

granulométrie bien précise (quelques centimètres cubes) et exempts de poussières. Du fait de la faible teneur en goudrons, cette configuration est généralement plus favorable pour la production d'électricité de faible puissance avec un moteur thermique. Une limite maximale en puissance théorique se situe autour de 500 kWe. Il est probable que dans la pratique elle soit plus basse et de l'ordre de 400 kWe.

> **Réacteur à lit fluidisé** : Après un broyage grossier du combustible (granulométrie de 2 à 5 mm), la fluidisation améliore très sensiblement les échanges thermiques. Le combustible introduit est rapidement chauffé jusqu'à la température du lit, permettant le dégagement des matières volatiles qui sont craquées et oxydées avant de quitter le gazéifieur. Le gaz contient donc généralement des hydrocarbures légers, mais peut également contenir des composés organiques ou aromatiques plus lourds, en faible quantité. La température du lit doit impérativement rester inférieure au point de ramollissement des cendres pour éviter leur agglomération. La température de fonctionnement est donc de l'ordre de 850 à 1 000 °C. Les cendres extraites du lit en continu ou périodiquement, contiennent quelques pour-cent de carbone imbrûlé. Elles doivent donc, pour augmenter le rendement de valorisation, subir une combustion post-réactive dans des dispositifs appropriés. Les cendres volantes sont majoritairement récupérées dans une batterie de cyclones et peuvent être réintroduites dans le lit fluidisé pour en améliorer le rendement. Les procédés en lit fluidisé peuvent être classés en trois catégories en fonction de la vitesse de fluidisation : les lits fluidisés denses ; les lits fluidisés circulants ; les lits entraînés. Ces procédés ont été largement développés pour la combustion et la gazéification du charbon et pour le secteur papetier. Les travaux sur la gazéification de la biomasse ont amplement bénéficié de ces expériences. Ce type de technologie n'est concevable que sur des grosses puissances supérieures à 5-10 MW.

> **Réacteur à lits étagés** : De conception pourtant très ancienne (Imbert) ce type de réacteur n'a été remis au goût du jour que très récemment, notamment au Danemark. La gazéification est réalisée en deux étapes et dans deux réacteurs distincts. Le premier réacteur est un réacteur de pyrolyse. Les vapeurs de pyrolyse sont acheminées vers une chambre de combustion. Les gaz chauds produits (1 000 à 1 100 °C) sont injectés dans le deuxième réacteur où le charbon

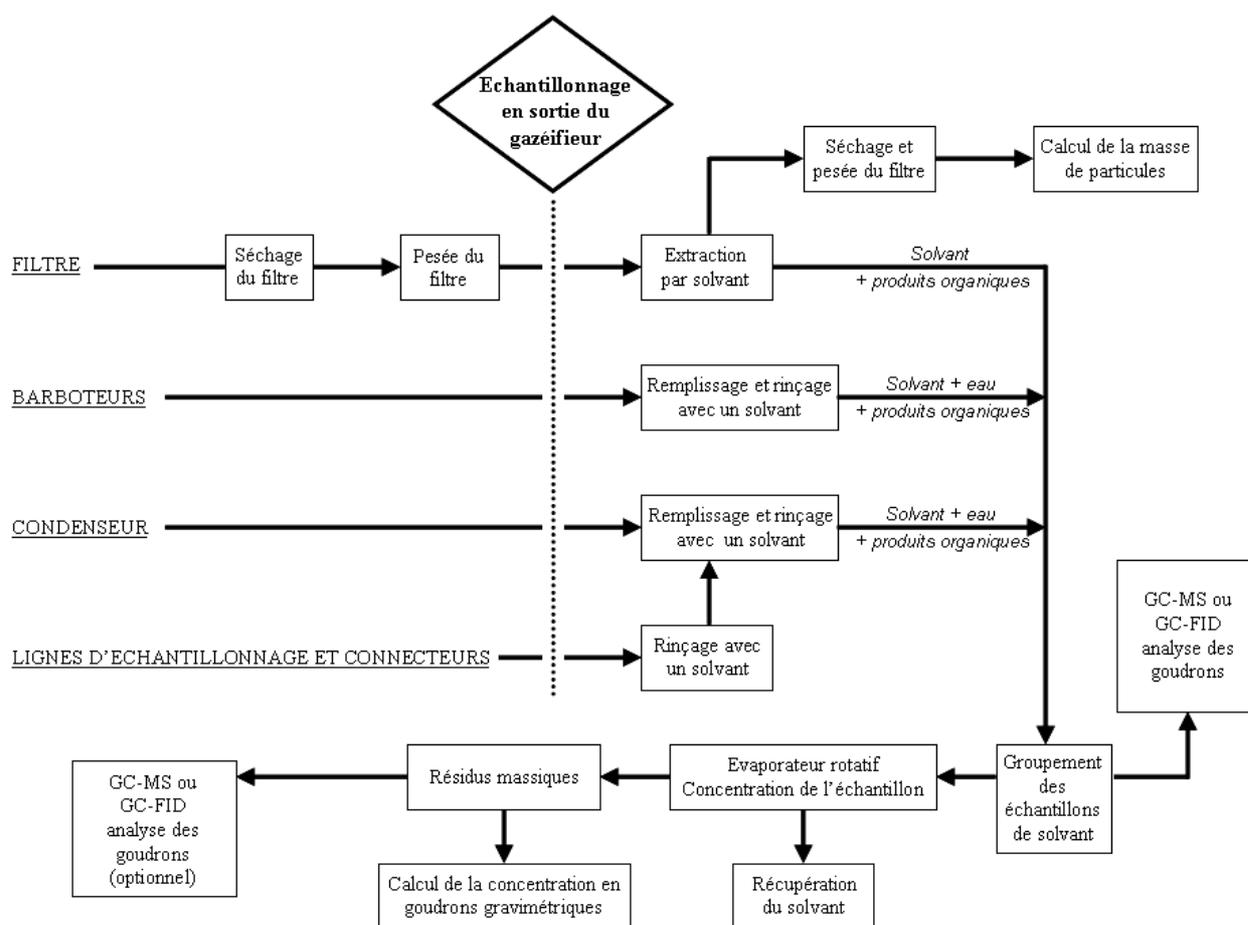
de bois issu du premier réacteur est gazéifié par la vapeur d'eau et le dioxyde de carbone contenus dans les gaz chauds. Ces réactions sont très endothermiques et utilisent la chaleur sensible produite par la combustion des vapeurs de pyrolyse. Ce principe présente l'avantage, lorsqu'il est bien maîtrisé, de produire un gaz très propre (vis-à-vis des goudrons). Son inconvénient concerne les problèmes d'écoulement des solides notamment au niveau de la

zone de réduction des charbons. En effet, les temps de séjour et les températures à atteindre pour obtenir une conversion complète du carbone sont peu compatibles avec les biomasses cendreuses (fusion des cendres). Cette technologie constitue indiscutablement la solution la plus prometteuse pour la production d'électricité en petite puissance à partir de la biomasse car le faible taux de goudrons dans les gaz simplifie considérablement le système de traitement des gaz et réduit donc les besoins et les coûts de maintenance.

## Annexe D: Systèmes d'élimination des goudrons contenus dans un gaz de synthèse, avantages et inconvénients

Procédé	Conditions	Avantages	Inconvénients
Craquage thermique	-1000 < Température < 1500°C -Addition de vapeur d'eau et/ou d'oxygène	-Pas de consommables à renouveler -Conduite du procédé plus aisée	-Diminution du rendement énergétique -Besoin de matériel résistant coûteux -Formation de suies
Craquage catalytique	Effectué dans une seconde partie de réacteur	-Température des gaz inchangée	-Coût du catalyseur -Contrôle difficile (renouvellement du catalyseur, contrôle du lit)
Lavage	-Dissolution dans une huile qui est rebrûlée dans le gaséifieur -Lavage par solvant ou par eau	-Contrôle facile	-Diminution du rendement énergétique car refroidissement des gaz -Gestion des liquides pollués

## Annexe E: Représentation schématique des différentes procédures d'échantillonnage existant en sortie de réacteur d'après le "Tar Protocol"



## **Annexe F: Protocole de récupération des goudrons par la méthode gravimétrique**

### 1. Extraction des goudrons retenus sur le filtre du module 2

Avant d'effectuer un prélèvement, le filtre est séché dans un four à 110°C à pression atmosphérique pendant toute une nuit. Il est ensuite introduit dans un dessiccateur à température ambiante puis taré sur la balance de précision. Après échantillonnage, le filtre est retiré de son support et transféré dans le dispositif Soxhlet pour en extraire les goudrons (en position verticale pour éviter toute perte de particules solides). Pour éviter toute polymérisation des goudrons, cette procédure doit être effectuée immédiatement après avoir terminé l'échantillonnage, lorsque le filtre est encore chaud. De l'isopropanol est ajouté minutieusement au dispositif Soxhlet pour piéger les goudrons (250 à 500 mL). L'extraction des goudrons piégés dans le filtre est réalisée jusqu'à ce que l'isopropanol coulant du filtre soit propre c'est-à-dire au moins une nuit.

Accessoirement, on peut déterminer la quantité de particules piégées par le filtre par différences de pesées avant et après extraction du filtre lavé et séché. La concentration des particules dans le gaz de synthèse est calculée en  $\text{mg.Nm}^{-3}$  en utilisant le volume de gaz échantillonné, la température et la pression relevée.

### 2. Réunion des différentes solutions de goudrons

Le mélange isopropanol-goudrons issu de la procédure d'extraction du filtre du module 2 est ajouté à la solution d'isopropanol collectée à partir des barboteurs et condenseurs du module 3. La masse des goudrons gravimétriques est déterminée grâce à la distillation et l'évaporation du solvant.

### 3. Evaporation du solvant ayant permis la récupération des goudrons

La procédure recommandée pour l'évaporation de l'isopropanol de la solution de goudrons est très précise :

- ajuster le débit de la trompe à eau (ou de la pompe à vide) pour atteindre un vide de 100mbar dans l'évaporateur rotatif en s'aidant d'un flacon vide et d'un indicateur de pression,
- utiliser un flacon de 200 ou 250 ml laissé à température ambiante pendant 5 minutes, puis le peser avec une précision de 1 mg voire 0,1 mg,
- verser environ 100 ml de la solution de goudrons dans le flacon et peser de nouveau le flacon pour déterminer la masse de la solution,
- connecter le flacon à l'évaporateur rotatif et commencer l'évaporation avec un bain d'eau à 55°C. La pression peut alors augmenter au-delà de 100 mbar mais reviendra graduellement jusqu'à cette pression au cours de l'évaporation. Le solvant doit couler du piège froid à une vitesse de 1 à 2 gouttes par seconde. Lorsque presque tout le solvant est évaporé, le rythme du goutte-à-goutte diminue,
- avec un chronomètre, mesurer le temps s'écoulant entre deux gouttes et continuer jusqu'à ce qu'il y ait au moins quatre secondes entre deux chutes de goutte. Après cette étape, continuer l'évaporation pendant une quinzaine de minutes,
- si au bout des 15 minutes, des traces d'eau sont observées, ajouter 20 mL d'éthanol et recommencer l'évaporation. Si aucune trace d'eau n'est détectée, continuer l'évaporation pendant encore 30 minutes en faisant passer un débit d'azote sur l'échantillon. Ajuster le débit d'azote de manière à ce que la pression n'excède pas 350 mbar,
- casser le vide en remettant sous air et fermer la purge à l'azote. Arrêter la rotation du ballon l'enlever du bain d'eau et le sécher. Laisser le ballon s'acclimater à température ambiante pendant 5 minutes,
- peser le flacon précisément et calculer la quantité de goudrons gravimétriques par différence avec la masse du ballon à vide.

## **Annexe G: Protocole d'analyse par chromatographie gazeuse**

Les techniques d'analyse par chromatographie en phase gazeuse décrites dans cette annexe sont basées sur les méthodes d'analyse standard pour la détection des hydrocarbures aromatiques polycycliques émises par des sources canalisées avec ou sans division du débit de prélèvement. Les analyses quantitatives par GC-FID (chromatographie gazeuse munie d'un détecteur à ionisation de flamme) et par GC-MS (chromatographie gazeuse couplée à un spectromètre de masse) énoncées dans le "tar protocol" et dans la norme NF X43-329 y seront décrites. L'addition d'étalons internes est utilisée pour estimer quantitativement la composition des goudrons. Les méthodes d'analyse décrites d'après la norme permettent de quantifier les HAP possédant au moins trois cycles aromatiques. Pour les HAP à deux cycles, des précautions particulières doivent être prises (étalons internes) pour éviter les pertes par évaporation et sublimation durant les phases d'extraction et de concentration précédant l'analyse.

### 1. Manipulations préalables – étalonnage ("tar protocol")

#### a) Pour l'analyse quantitative par GC-MS

Les solutions d'étalons internes sont préparées à partir de produits purs standards en solution dans de l'isopropanol. Il convient d'utiliser comme étalons internes, des hydrocarbures aromatiques polycycliques deutérés ou au carbone 13 de pureté supérieure à 98%. Il est possible d'utiliser une série complète d'étalons internes pour chaque hydrocarbure aromatique polycyclique à analyser ou choisir un certain nombre d'étalons internes, par exemple un par HAP à 2, 3, 4 ou 5 cycles. Si le produit standard est suspecté d'être carcinogène les dilutions primaires de ce composé doivent se faire avec la plus grande attention. Pour les analyses par GC-MS, les étalons internes recommandés sont les composés suivants : phénol-d6, benzène-d8, naphthalène-d8, phénanthrène-d10, acénaphthylène-d10, chrysène-d12 et pérylène-d12.

La préparation des standards de calibrations est réalisée à partir de composés purs et d'après la même procédure que celle des standards internes. En raison des risques associés à l'utilisation des hydrocarbures aromatiques polycycliques purs, il est préférable d'utiliser de préférence des solutions étalons vendues dans le commerce. La calibration doit être effectuée en utilisant ces mélanges dans le but de quantifier chacun des composés présents.

Les composés organiques qui ne sont pas contenus dans des solutions étalon commerciales ou qui ne sont pas disponibles à la vente individuellement peuvent être analysés semi-quantitativement par affectation d'un facteur de réponse unitaire ou en moyennant un facteur de réponse en fonction du type de composé.

Il faut préparer des échantillons de calibration standard entre 3 et 5 niveaux de concentration pour réaliser une régression correcte et déterminer le facteur de réponse du chromatographe. Une fois dilués, les échantillons doivent être maintenus au réfrigérateur ou au congélateur dans des flacons ambrés fermés hermétiquement par des bouchons en téflon.

#### b) Pour l'analyse quantitative GC-FID

Une analyse quantitative GC-FID peut être possible en suivant les mêmes procédures que celles décrites pour la GC-MS. Il peut être noté néanmoins que l'identification des composés n'est pas aussi facile puisqu'elle est effectuée uniquement en fonction de leur temps de rétention, ce qui augmente la difficulté d'identification de composés ayant un temps de rétention identique.

## 2. Préparation de l'échantillon ("tar protocol")

#### a) Pour un échantillon encore dilué dans un solvant

Prendre 10 mL de la solution de goudrons à analyser et ajouter 0,01 mg de la solution d'étalons internes.

#### b) Pour un mélange de goudrons solide (en sortie de l'évaporateur rotatif)

Introduire 0,01 g du résidu de goudrons dans une fiole de 10 mL, compléter jusqu'au trait de jauge à l'aide d'un solvant approprié, puis ajouter 0,01 g de solution d'étalon interne.

Dans chacun des cas précédents, comme le facteur de réponse des goudrons dépend de leurs propriétés physico-chimiques (fractionnement, abondance,...), l'échantillon peut être dilué une nouvelle fois (avant l'ajout de la solution d'étalons internes) pour s'assurer que les concentrations des composés organiques sont bien en dessus des limites de détection de l'instrument (c'est-à-dire 3 fois le bruit de fond).

## 3. Conditions opératoires et résultats obtenus

Les équipements de chromatographie et les paramètres opératoires dépendent finalement des caractéristiques chimiques et physiques du solvant utilisé pour dissoudre le mélange de

goudrons. Les paramètres opératoires décrits sont généralisés et doivent être modifiés pour s'adapter aux spécifications des analyseurs utilisés (GC-MS ou GC-FID) et au type de colonne installée.

#### a) D'après le tar protocole

L'analyse demande une colonne GC : par exemple PDM-siloxane (5% diphényl+95% diméthyl) phase copolymérique, 30 ou 60 m de longueur, 0,25 mm de diamètre interne, une épaisseur de film de 0,25 µm (la colonne est conditionnée par une montée en température de 30 à 300°C avec une rampe de 3°C/min et un maintien à la température finale pendant 1h) ;

Le gaz vecteur recommandé est l'hélium dans les conditions suivantes :

- Vitesse linéaire du gaz vecteur : typiquement 31,6 cm/s
- Pression : typiquement 80 kPa
- Débit du gaz vecteur : 1-2 cm<sup>3</sup>/min
- Rapport split : typiquement 75/1 (dépend de la sensibilité de l'instrumentation et de la concentration de l'échantillon)

Le volume d'échantillon injecté doit être compris entre 1 à 5 µL.

La programmation du four peut être la suivante : isotherme à 50°C pendant 5 min puis montée jusqu'à 250°C à 8°C/min (durée d'analyse : 30 min). La température d'injection est de 250°C.

#### b) D'après la norme X 43-329

Les méthodes de prélèvement et d'analyse retenues pour cette norme permettent de mesurer des teneurs supérieures à 0,5 µg de chaque composé par Nm<sup>3</sup> de gaz sec.

La séparation chromatographique en phase gazeuse est réalisée au moyen de colonnes capillaires (diamètre interne 0,25 à 0,32 mm) à film mince (< 0,3 µm) de type méthyl-siloxane ou méthyl-phényl-siloxane. La longueur de la colonne est d'environ 25 m. Les paramètres de température du chromatographe dépendent des caractéristiques de la nature du solvant, de l'instrumentation et de la résolution souhaitée.

Les paramètres types du chromatographe sont les suivants :

- température initiale de la colonne entre 60 et 80°C pendant 2 min ou 15°C en dessous du point d'ébullition du solvant d'injection dans le cas d'un injecteur "On-column" ;
- rampe de température de colonne : environ 5°C à 8°C/min de manière à obtenir une bonne séparation des HAP analysés et plus particulièrement le benzo(b)fluoranthène et benzo(k)fluoranthène ;
- température finale de 275°C à 300°C pendant plusieurs minutes ;

- température de transfert dans le spectromètre de masse identique à la température finale de la colonne ;

- gaz vecteur : Hélium à environ 30 cm/s à 40 cm/s ;
- température de l'injecteur : 275°C à 300°C pour les injecteurs chauds sans division
- volume d'injection : 1 µL.

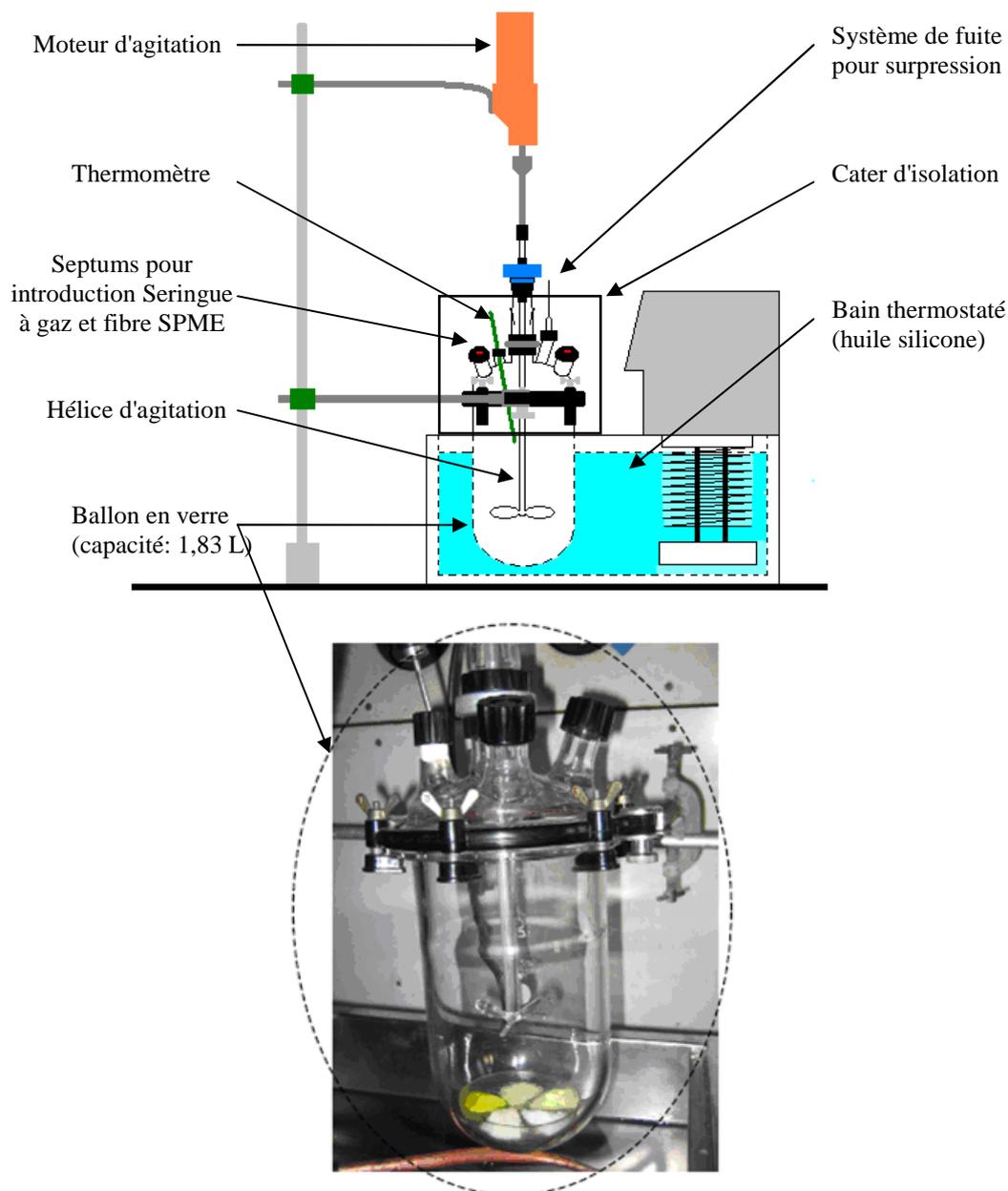
La détection de goudrons, et plus particulièrement de HAP est réalisée avec un spectromètre de masse d'ionisation par impact d'électron 70 eV fonctionnant en mode de contrôle d'ion spécifique. Pour chaque HAP à analyser, choisir un ion primaire pour la quantification (ion cible) et au moins un ion secondaire pour qualifier le composé (ion qualifiant).

## **Annexe H: Analyse qualitative des biogaz pour la sélection de composés types**

L'appareil utilisé est un chromatographe Perkin Elmer Autosystem XL équipé d'un injecteur Split/splitless et couplé à un spectromètre de masse (quadripôle) Perkin Elmer Turbomass Gold. Cet appareil est utilisé avec une colonne capillaire Perkin Elmer 5MS 95% PDMS 20m×0,18mm×0,18µm. Les conditions opératoires utilisées pour les analyses sont les suivantes:

- Température d'injecteur : 270°C
- Injecteur en mode splitless
- Débit de gaz vecteur (hydrogène): 1 ml.min<sup>-1</sup>
- Programmation en température du four:
  - Isotherme à 50 °C pendant 3 min
  - Rampe à 7°C.min<sup>-1</sup> jusqu'à 240°C
  - Isotherme finale à 240°C pendant 20 min.
- Température de la ligne de transfert chromatographe-spectromètre de masse: 250°C
- Spectrométrie en mode impact électronique avec acquisition de données avec courant ionique total entre 30 et 350 uma à 1.0 scan.s<sup>-1</sup>.

## Annexe I: Système de génération d'atmosphère en mode statique



**Figure A.I.1** : Système de génération d'atmosphère

Le système de génération d'atmosphère (figure A.I.1) est basé sur les équilibres phase gaz/phase condensée. Avec les tensions de vapeur saturantes, calculées à partir des équations d'Antoine et de Riedel (annexe J), il est possible de contrôler les concentrations à l'intérieur du ballon à une température de fonctionnement donnée.

Les composés solides ou liquides introduits dans le ballon sont en excès par rapport aux quantités susceptibles d'être dégagées en phase vapeur à une température donnée. Cette précaution garantit des concentrations constantes au cours des manipulations. A la différence des méthodes utilisées pour la génération en mode statique, le dispositif comporte une hélice d'agitation qui facilite l'homogénéisation des concentrations sur l'ensemble du volume. Le dispositif est associé à une phase de dilution. En effet, les concentrations générées restent élevées même à température ambiante. Le tableau ci-dessous donne, en exemple, les valeurs de concentrations obtenues à 25°C.

composés	tension de vapeur à 25°C en Pa	masse molaire en g/mol	Concentration limite de condensation en mg/m <sup>3</sup>
1 hexadécène	0,35	224,43	31,4
pentadécane	0,45	212,41	38,6
1 pentadécène	1,18	210,4	100,1
1 tétradécène	1,96	196,37	155,7
tridécane	7,34	184,36	546,5
1 tridécène	8,39	182,35	617,5
dodécane	18,37	170,33	1262,9
indène	180,57	116,16	8465,9
3 méthyl phenol	16,62	108,13	725,2
2-4 diméthylphenol	12,70	122,16	626,3
naphthalene	10,96	128,17	567,0
2 méthyl naphthalene	7,88	142,2	452,5
acenaphthylene	1,09	152,18	66,9
acenaphthene	0,32	154,21	20,1
fluorène	0,10	166,22	6,5

*Tableau A.I.1: Pressions de vapeur saturante et concentrations limites de condensation pour les composés types retenus*

Le principe de la dilution consiste à prélever à l'aide d'une seringue à gaz un volume défini du contenu du ballon pour l'injecter ensuite dans une ampoule en verre thermostatée et isolée thermiquement (figure A.I.2). Le prélèvement par SPME est alors fait dans l'ampoule de dilution directement.

Pour éviter tous phénomènes de condensation lors du prélèvement, la seringue de dilution est chauffée pour atteindre la température du ballon. La seringue étant munie d'une vanne poussoir, le volume prélevé est alors isolé pour éviter les pertes par diffusion. La seringue est ensuite placée dans une étuve à 100°C (température limite de fonctionnement de la seringue), le piston étant libre pour autoriser une extension de volume liée à l'augmentation de la température. Après récupération de la seringue, le volume est injecté dans l'ampoule sous vide, la pression (1 atm) étant ensuite rétablie par introduction de N<sub>2</sub> gazeux

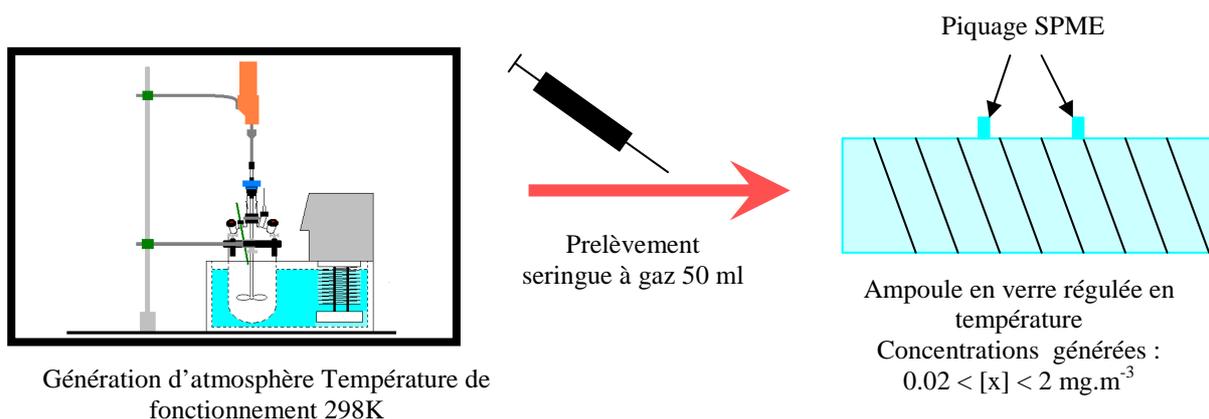


Figure A.1.2: Système de génération d'atmosphère avec phase de dilution

Afin de s'assurer de la validité du système de génération d'atmosphère, un test de répétabilité est effectué. Il s'agit de reproduire une même atmosphère dans des conditions strictement identiques. Dans le cas présent, l'expérience a été répétée 5 fois. L'analyse est réalisée sur GC/FID après extraction sur fibre SPME (la même fibre ayant été utilisée pour les 5 analyses). Les résultats montrent, pour chaque composé pris individuellement, une forte dispersion des valeurs des aires chromatographiques (qui sont proportionnelles aux concentrations). Les écarts types calculés (intervalle de confiance à 95%) varient de 9 % pour les composés les plus volatils à 32 % pour le fluorène. Bien que des erreurs soient attribuées directement au chromatographe et à la fibre SPME, il n'en demeure pas moins qu'elles n'expliquent pas à elles seules la forte variabilité des mesures. La génération d'atmosphère et plus particulièrement la phase de dilution sont donc logiquement mises en cause. De manière à confirmer cette hypothèse, plusieurs expériences sont menées. L'une d'entre elles révèle qu'une partie des composés se condense sur l'aiguille de la seringue. En effet, après prélèvement de gaz dans le montage de la figure 1, l'aiguille de la seringue est isolée puis connectée à une seconde seringue propre et remplie de gaz neutre  $\text{N}_2$ . L'introduction de l'aiguille et l'injection du volume de la seringue dans l'injecteur du chromatographe fait apparaître des pics chromatographiques qui montrent qu'un phénomène d'adsorption se produit à la surface de l'aiguille.

## Annexe J: Equations d'Antoine et de Riedel pour le calcul des pressions de vapeurs saturantes

Equation d'Antoine: ( $P^*$  est exprimé en kPa)

$$\log_{10} P^* = A_1 - \frac{A_2}{A_3 + T} \quad (\text{A.J.1})$$

Equation de Riedel: ( $P^*$  est exprimé en Pa)

$$P^* = \exp\left(R_1 + \frac{R_2}{T} + R_3 \ln T + R_4 T^{R_5}\right) \quad (\text{A.J.2})$$

Avec:

$P^*$  : Pression de vapeur saturante

$T$  : Température en K

$A_1, A_2, A_3$  : les constantes d'Antoine

$R_1, R_2, R_3, R_4$  et  $R_5$  : les constantes d'Antoine

Composés	Constantes d'Antoine					Constantes de Riedel				
	Domaine de validité	A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>	A <sub>3</sub>	Domaine de validité	R <sub>3</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>
indène	289<T<455 369<T<457	7,28502 6,0443	2463,85 1541,96	12,046 -73,959	272<T<687	2,2218E+02	-1,3223E+04	-3,1916E+01	3,0152E-02	1
3-methyl phenol	273<T<285 285<T<416 410<T<477 471<T<531 523<T<633	8,0462 7,15 6,28579 5,80987 6,64135	2930,845 2123,548 1605,855 1293,277 2069,208	0 -59,018 -100,232 -135,465 -26,534	285<T<706	2,4788E+02	-1,6060E+04	-3,5083E+01	2,8800E-02	1
2,4-dimethylphenol	282<T<318 429<T<486	9,65613 6,1672	3442,574 1578,685	0 -104,772	346<T<707	1,2782E+02	-1,1862E+04	-1,5095E+01	6,5521E-06	2
naphthalene	263<T<353 352<T<500 491<T<565 563<T<665 661<T<750	9,45562 6,19487 6,14835 6,53231 7,74783	3059,145 1782,509 1751,644 2162,182 4042,567	-29,892 -65,637 -68,319 -12,108 227,985	257<T<353 353<T<748	2,2817E+01 8,5290E+01	-8,6093E+03 -9,0622E+03	1,7680E+00 -9,0648E+00	-5,4295E-03 3,5805E-06	1 2
dodecane	278<T<400 400<T<492	6,62064 6,12285	1942,122 1639,27	-65,587 -91,315	263<T<658	9,1956E+01	-1,0174E+04	-8,6425E+00	5,7700E-18	6
1-tridecene	413<T<509	6,11633	1679,71	-97,356	250<T<675	7,8437E+01	-9,7230E+03	-7,6690E+00	3,2098E-18	6
2-methylnaphthalene	423<T<515	6,21475	1858,19	-72,779	308<T<761	1,3431E+02	-1,2103E+04	-1,6195E+01	6,9659E-06	2
tridecane	417<T<511	6,13246	1690,67	-98,93	268<T<676	1,1827E+02	-1,1432E+04	-1,3769E+01	5,9641E-06	2
1-tetradecene	430<T<527	6,15309	1752,085	-101,857	260<T<692	2,3541E+02	-1,6211E+04	-3,3050E+01	2,6690E-02	1
acenaphthylene	286<T<318	9,5	3714	0						
1-pentadecene	461<T<558	6,16972	1844,488	-115,133	277<T<722	8,7490E+01	-1,1525E+04	-8,7547E+00	2,0765E-18	6

Composés	Constantes d'Antoine				Constantes de Riedel					
	Domaine de validité	A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>	A <sub>3</sub>	Domaine de validité	R <sub>3</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>
acenaphthene	290<T<311	10,883	4290,5	0	263<T<366	1,7511E+02	-1,5741E+04	-2,2013E+01	2,3046E-05	2
	338<T<366	9,4944	3248,008	-48,055	367<T<803	7,1247E+01	-9,5840E+03	-6,7750E+00	1,4720E-06	2
	368<T<413	6,3539	2082,356	-71,578						
	388<T<552	7,30401	2975	10,674						
pentadecane	366<T<409	6,38149	1945,479	-97,875	283<T<706	2,7318E+02	-1,8515E+04	-3,8799E+01	3,0850E-02	1
	447<T<546	6,14849	1789,95	-111,77						
fluorene	306<T<323	10,449	4324	0	388<T<870	1,2909E+02	-1,2347E+04	-1,6059E+01	1,0522E-02	1
	348<T<388	10,04542	4122,908	0						
	402<T<568	8,31368	4133,08	86,582						
1-hexadecene	461<T<558	6,16972	1844,488	-115,133	277<T<722	8,7490E+01	-1,1525E+04	-8,7547E+00	2,0765E-18	6

## Annexe K: Calculs d'incertitudes

Dans la plupart des calculs d'incertitude, on utilise la loi de propagation des erreurs. Soit une variable  $y$  fonction de plusieurs variables indépendantes telle que  $y=f(x_1, \dots, x_n)$ , l'intervalle de confiance de  $y$  est donnée par:

$$\Delta y = \sqrt{\sum_{i=1}^n \left[ \left( \frac{\partial f}{\partial x_i} \Delta x_i \right)^2 \right]}$$

### Incertitude sur les concentrations des composés en solution

Les équations permettant de calculer les concentrations sont:

$$C_{sol} = \frac{m}{V_{fiolle}} \text{ pour les solutions préparées à partir de composés purs solides}$$

$$C_{sol} = \frac{M_v V_{pipette}}{V_{fiolle}} \text{ pour les solutions préparées à partir de composés purs liquides}$$

avec:

$C_{sol}$ : la concentration de composé en solution ( $\text{g.l}^{-1}$ )

$m$ : la masse de composé

$M_v$ : la masse volumique du composé ( $\text{g.ml}^{-1}$ )

$V_{pipette}$ : volume de la pipette (ml)

$V_{fiolle}$ : volume de la fiole (l)

Les incertitudes sur les concentrations sont respectivement:

$$\Delta C_{sol} = \sqrt{\left( \frac{1}{V_{fiolle}} \Delta m \right)^2 + \left( -\frac{m}{V_{fiolle}^2} \Delta V_{fiolle} \right)^2}$$

$$\Delta C_{sol} = \sqrt{\left( \frac{V_{pipette}}{V_{fiolle}} \Delta M_v \right)^2 + \left( \frac{M_v}{V_{fiolle}} \Delta V_{pipette} \right)^2 + \left( -\frac{M_v V_{pipette}}{V_{fiolle}^2} \Delta V_{fiolle} \right)^2}$$

avec:

$\Delta C_{sol}$ : l'incertitude sur la concentration du composé en solution ( $\text{g.l}^{-1}$ )

$\Delta m$ : précision de la pesée (balance) (g)

$\Delta M_v$ : l'erreur sur la masse volumique du composé ( $\text{g.ml}^{-1}$ )

$\Delta V_{pipette}$ : précision de la pipette (ml)  
 $V_{fiolle}$  : précision de la fiole (l)

### Incertitude sur les concentrations générées dans le dispositif de génération d'atmosphère

L'équation permettant de calculer les concentrations générées est la suivante:

$$C_{gaz} = \frac{C_{sol} V_{seringue}}{V_{enceinte}}$$

avec:

$C_{sol}$ : la concentration de composé en solution ( $g.l^{-1}$ )  
 $C_{gaz}$ : la concentration de composé dans le gaz ( $g.l^{-1}$ )  
 $V_{seringue}$ : volume de la seringue (l)  
 $V_{enceinte}$  : volume de l'enceinte (l)

Les incertitudes sur les concentrations sont:

$$\Delta C_{gaz} = \sqrt{\left(\frac{V_{seringue}}{V_{enceinte}} \Delta C_{sol}\right)^2 + \left(\frac{C_{sol}}{V_{enceinte}} \Delta V_{seringue}\right)^2 + \left(-\frac{C_{sol} V_{seringue}}{V_{enceinte}^2} \Delta V_{enceinte}\right)^2}$$

avec:

$\Delta C_{gaz}$ : l'incertitude sur la concentration du composé dans le gaz ( $g.l^{-1}$ )  
 $\Delta C_{sol}$ : l'incertitude sur la concentration du composé en solution ( $g.l^{-1}$ )  
 $\Delta V_{seringue}$ : précision de la seringue (l)  
 $\Delta V_{enceinte}$  : incertitude sur le volume de l'enceinte (l)

## Annexe L: Conditions d'analyse chromatographique

L'appareil utilisé est un chromatographe Perkin Elmer Autosystem XL. Il est équipé d'un injecteur split/splitless, d'un passeur automatique d'échantillon et d'un détecteur à ionisation de flamme. Cet appareil est utilisé avec une colonne capillaire SGE BP1 100% PDMS 50m×0,32mm×0,1µm. Les conditions opératoires utilisées pour les analyses sont les suivantes:

- Injecteur:
  - 280°C pour la désorption des fibres
  - 298°C pour l'injection de solutions étalons
- Injection des solutions étalons et solutions liquides par passeur automatique
  - Volume seringue: 5 µl
  - Volume injecté: 1 µl
  - Lavages échantillon: 2
  - Pompages échantillon: 5
  - Solvant de lavage: ethanol
  - Lavages post injection: 5
- Débit de gaz vecteur (Hélium): 2 ml.min<sup>-1</sup>
- Débit de split: 20 ml.min<sup>-1</sup>
- Programmation en température du four:
  - Isotherme à 70 °C pendant 5 min
  - Rampe de 10°C.min<sup>-1</sup> jusqu'à 120°C
  - Rampe de 4°C.min<sup>-1</sup> jusqu'à 220°C,
  - Rampe de 10°C.min<sup>-1</sup> jusqu'à 270°C
  - Isotherme finale à 270°C pendant 5 min.
- Température du détecteur: 350°C
- Alimentation du détecteur:
  - Débit de 45 ml.min<sup>-1</sup> en hydrogène
  - Débit de 420 ml.min<sup>-1</sup> d'air

<b>Composés</b>	<b>Temps de rétention (en min)</b>
indène	14,5
3-methyl phenol	14,7
2,4-dimethylphenol	16,9
naphthalene	18,5
dodecane	18,6
1-tridecene	21,8
2-methylnaphthalene	21,9
tridecane	22,2
1-tetradecene	24,9
acenaphthylene	26,5
acenaphthene	26,7
1-pentadecene	27,9
pentadecane	28,2
fluorene	30,4
1-hexadecene	30,8

*Tableau A.K.3: Temps de rétention des composés modèles obtenus dans les conditions d'analyse définies ci-dessus*

## Annexe M: Etalonnage externe du GC

L'étalonnage externe du GC est réalisé avec des solutions étalons dont la composition est donnée dans le tableau suivant:

solvants	composés	concentrations en $\mu\text{g.ml}^{-1}$				
		Solution 0	Solution 1	Solution 2	Solution 3	Solution 4
hexane	dodecane	154,0	102,7	77,0	30,8	7,7
	tridecene	148,4	98,9	74,2	29,7	7,4
	tridecane	148,5	99,0	74,3	29,7	7,4
	1tetradécène	141,7	94,5	70,8	28,3	7,1
	1pentadécène	150,9	100,6	75,5	30,2	7,5
	pentadecane	153,1	102,0	76,5	30,6	7,7
	1hexadécène	144,1	96,0	72,0	28,8	7,2
éthanol	indène	356,4	237,6	178,2	71,3	17,8
	m-crésol	412,0	274,7	206,0	82,4	20,6
	2,4 dimethyl phenol	384,1	256,1	192,1	76,8	19,2
toluène	naphthalène	204,6	136,4	102,3	40,9	10,2
	2-methyl naphthalène	200,8	133,8	100,4	40,2	10,0
	acénaphthène	200,9	133,9	100,4	40,2	10,0
	acénaphthylène	168,8	112,6	84,4	33,8	8,4
	fluorène	196,3	130,9	98,2	39,3	9,8

*Tableau A.M.4: Concentrations des solutions étalons*

Les injections sont effectuées à l'aide du passeur automatique conformément aux conditions d'analyse chromatographiques données en Annexe I. Toutes les solutions sont injectées trois fois. Les facteurs de réponse (tableau A.L.3) sont déterminés pour chaque composé par régression linéaire (aire chromatographique en fonction de la masse de composé injectée). Les résultats sont présentés dans le tableau ci-dessous (tableau A.M.5).

<b>composés</b>	<b>Facteurs de réponse (en ng<sup>-1</sup>)</b>	<b>Ecart type % (intervalle de confiance à 95%)</b>	<b>Coefficients de corrélation</b>
dodecane	7432	± 5	0,9946
1-tridecene	7725	± 5	0,9946
tridecane	7816	± 5	0,9945
1-tetradécène	7947	± 5	0,9949
1-pentadécène	7800	± 4	0,9951
pentadecane	7541	± 4	0,9950
1-hexadécène	7898	± 4	0,9953
indène	6360	± 1	0,9999
m-crésol	4994	± 4	0,9991
2,4 dimethyl phenol	5606	± 5	0,9989
naphthalène	8364	± 3	0,9996
2-methyl naphthalène	8544	± 3	0,9996
acénaphthène	8996	± 2	0,9997
acénaphthylène	9624	± 2	0,9998
fluorène	8530	± 2	0,9998

*Tableau A.M.5: Facteurs de réponses déterminés par régression linéaire pour l'ensemble des composés types retenus*

## Annexe N: Calculs des concentrations

Pour la SPME:

Après échantillonnage, la masse  $m$  d'un composé absorbé par la fibre est calculée à partir de l'aire du pic chromatographique  $A_c$  et du facteur de réponse  $F_r$  du GC:

$$m = \frac{A_c}{F_r}$$

La concentration  $C_0$  dans l'effluent gazeux est ensuite calculée à partir de sa concentration dans la fibre à l'équilibre  $C_f^\infty$  et du coefficient de partage  $K$ .

$$C_0 = \frac{C_f^\infty}{K} = \frac{m}{KV_f}$$

Avec  $V_f$ : le volume de la fibre (0,612 $\mu$ l)

Si l'on considère le gaz comme étant parfait, il est possible d'écrire à partir de la relation des gaz parfait  $PV=nRT$  pour deux états du gaz  $P_1, n_1, V_1, T_1$  et  $P_2=P_1, n_2, V_2, T_2$ :

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{n_1 T_1}{n_2 T_2} \Rightarrow \frac{n_2}{V_2} = \frac{n_1}{V_1} \frac{T_1}{T_2}$$

$$\text{Soit } C_2 = C_1 \frac{T_1}{T_2}$$

La concentration  $C_0$  obtenue à la température d'échantillonnage  $T$  est ainsi rapportée aux conditions normales de température ( $T_N=273,15\text{K}$ ) et de pression ( $P_N=1\text{atm}$ ):

$$C_{0,TN} = C_{0,T} \frac{T}{T_N}$$

Au final, la concentration du composé extrait par SPME est calculée suivant l'équation globale suivante:

$$C_{0,TN} = \frac{A_c T}{F_r K V_f T_N}$$

Pour le Tar Protocol simplifié:

Après échantillonnage, la masse  $m$  d'un composé piégé par les solvants à froid est calculée suivant l'équation suivante:

$$m = \frac{A_c V_{\text{solvants}}}{F_r V_{\text{inj}}}$$

Avec  $V_{\text{solvants}}$  le volume de solvants dans lequel les composés sont piégés et  $V_{\text{inj}}$ , le volume de solvant injecté en chromatographie.

La concentration  $C_0$  dans l'effluent gazeux est ensuite calculée à partir du temps et du débit d'échantillonnage noté respectivement  $t$  et  $D$ :

$$C_0 = m \frac{t}{D}$$

Soit:

$$C_0 = \frac{A_c V_{\text{solvants}} t}{F_r V_{\text{inj}} D}$$