



HAL
open science

Production de bio-carburants de 3ème génération à partir de microalgues

Lis Ramirez

► **To cite this version:**

Lis Ramirez. Production de bio-carburants de 3ème génération à partir de microalgues. Génie chimique. Université Claude Bernard - Lyon I, 2013. Français. NNT : 2013LYO10297 . tel-01070856

HAL Id: tel-01070856

<https://theses.hal.science/tel-01070856v1>

Submitted on 2 Oct 2014

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.

N° d'ordre : 297-2013

Année 2013

THESE

présentée devant

**L'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD – LYON 1
ECOLE DOCTORALE DE CHIMIE**

pour l'obtention du

DIPLÔME DE DOCTORAT
(arrêté du 7 août 2006)

Specialité : Catalyse Hétérogène et Chimie Verte

présentée et soutenue publiquement le 19 décembre 2013 par

Lis RAMIREZ

**Production de bio-carburants de 3^{ème} génération à partir de
microalgues**

Directeur de thèse : Christophe GEANTET

JURY:

M. Akim KADDOURI, Professeur des Universités, Univ. Lyon 1, CNRS IRCELYON

M. Mickael CAPRON, MDC HDR, Univ. Lille 1, *Rapporteur*

M. Carmelo BOLIVAR, Prof. Univ. Central Venezuela, Caracas, *Rapporteur*

M. Christophe GEANTET, DR2, CNRS IRCELYON

Mme. Dorothée LAURENTI, CR1, CNRS IRCELYON

M. Jacques BOUSQUET, Docteur

UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON 1

Président de l'Université

Vice-président du Conseil d'Administration

Vice-président du Conseil des Etudes et de la Vie
Universitaire

Vice-président du Conseil Scientifique

Directeur Général des Services

M. François-Noël GILLY

M. le Professeur Hamda BEN HADID

M. le Professeur Philippe LALLE

M. le Professeur Germain GILLET

M. Alain HELLEU

COMPOSANTES SANTE

Faculté de Médecine Lyon Est – Claude Bernard

Directeur : M. le Professeur J. ETIENNE

Faculté de Médecine et de Maïeutique Lyon Sud – Charles
Mérieux

Directeur : Mme la Professeure C. BURILLON

Faculté d'Odontologie

Directeur : M. le Professeur D. BOURGEOIS

Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques

Directeur : Mme la Professeure C.
VINCIGUERRA

Institut des Sciences et Techniques de la Réadaptation

Directeur : M. le Professeur Y. MATILLON

Département de formation et Centre de Recherche en
Biologie Humaine

Directeur : Mme. la Professeure A-M. SCHOTT

COMPOSANTES ET DEPARTEMENTS DE SCIENCES ET TECHNOLOGIE

Faculté des Sciences et Technologies

Directeur : M. F. DE MARCHI

Département Biologie

Directeur : M. le Professeur F. FLEURY

Département Chimie Biochimie

Directeur : Mme Caroline FELIX

Département GEP

Directeur : M. Hassan HAMMOURI

Département Informatique

Directeur : M. le Professeur S. AKKOUCHE

Département Mathématiques

Directeur : M. Georges TOMANOV

Département Mécanique

Directeur : M. le Professeur H. BEN HADID

Département Physique

Directeur : M. Jean-Claude PLENET

UFR Sciences et Techniques des Activités Physiques et
Sportives

Directeur : M. Y. VANPOULLE

Observatoire des Sciences de l'Univers de Lyon

Directeur : M. B. GUIDERDONI

Polytech Lyon

Directeur : M. P. FOURNIER

Ecole Supérieure de Chimie Physique Electronique

Directeur : M. G. PIGNAULT

Institut Universitaire de Technologie de Lyon 1

Directeur : M. C. VITON

Ecole Supérieure du Professorat et de l'Education

Directeur : M. A. MOUGNIOTTE

Institut de Science Financière et d'Assurances

Directeur : M. N. LEBOISNE

Sommaire général

1. Etude bibliographique	1
1.1. Contexte.....	1
1.2. Les générations de biocarburants	6
1.3. Nature et utilisation des microalgues.....	8
1.4. Facteurs économiques de la culture de microalgues et production de bio-carburants	14
1.5. Cas particulier de la spiruline	15
1.6. Méthodes de conversion des microalgues en produits énergétiques ou chimiques.....	20
1.7. Hydrodésoxygénation des triglycérides.....	23
1.8. Cas particulier de la liquéfaction thermochimique	26
1.8.1. Liquéfaction hydrothermale.....	26
1.8.2. Conversion par solvolyse.....	30
1.8.3. Utilisation d'un catalyseur	32
1.8.4. Types de produits obtenus.....	33
1.8.5. Effet de la température	34
1.8.6. Effet de la pression	34
1.8.7. Effet du temps de résidence	35
1.9. Valorisation des bio-huiles de liquéfaction hydrothermale.....	37
2. Techniques expérimentales	43
2.1. Test catalytique d'hydroconversion avec molécule modèle – Glycéryl Trioctanoate - et avec charge réelle – Huile de poisson et Huile de Nannochloropsis	43
2.2. Liquéfaction hydrothermale	47
2.3. Hydrotraitement des bio-huiles obtenues par liquéfaction.....	50
2.4. Chromatographie gazeuse bidimensionnelle (GCxGC).....	51

2.5. Analyse thermogravimétrique (ATG) et analyse thermique différentielle (ATD) couplées	53
2.6. Analyse μ -GC.....	53
2.7. Analyse élémentaire CHONS.....	54
2.8. Chromatographie sur gel perméable (GPC).....	54
2.9. Chromatographie liquide à haute performance (HPLC)	54
2.10. Analyse TOC et TN (Carbone Organique Total et Azote Total)	55
3. Hydroconversion de mélanges riches en lipides pour la production de carburants	57
3.1. Test avec molécule modèle (Glycéryl Trioctanoate - GTO).....	57
3.1.1. Introduction.....	57
3.1.2. Résultats expérimentaux	60
3.1.3. Conclusions.....	79
3.2. Tests avec charges réelles.....	80
3.2.1. Caractéristiques des charges testées	80
3.2.2. Résultats expérimentaux	81
3.2.3. Conclusions.....	104
3.3. Références bibliographiques.....	106
4. Liquéfaction hydrothermale des microalgues	107
4.1. Introduction	107
4.2. Bilans de matière et composition des bio-huiles	108
4.2.1. Répétabilité des expériences.....	108
4.2.2. Nature des produits dans la phase organique.....	110
4.2.3. Influence du temps de réaction.....	120
4.2.4. Influence de la température de réaction.....	124
4.2.5. Influence du rapport algue/eau	127
4.2.6. Pression d'hydrogène	131
4.2.7. Conversion hydrothermale : autres microalgues	132

4.3.	Composition et propriétés de la phase aqueuse	138
4.4.	Composition et propriétés du résidu solide	140
4.5.	Conclusions.....	141
4.6.	Références bibliographiques.....	142
5.	Valorisation des bio-huiles de liquéfaction hydrothermale	
	145	
5.1.	Introduction	145
5.2.	Bilan de matière et propriétés de la bio-huile hydrotraitée	145
5.3.	Séparation des bio-huiles sur colonne de silice	152
5.4.	Références bibliographiques.....	154
	Conclusion générale	155

1. Etude bibliographique

1.1. Contexte

D'ici 2030, le monde va faire face à une croissance significative de sa demande en énergie primaire qui signifiera un recours accru aux énergies fossiles [1].

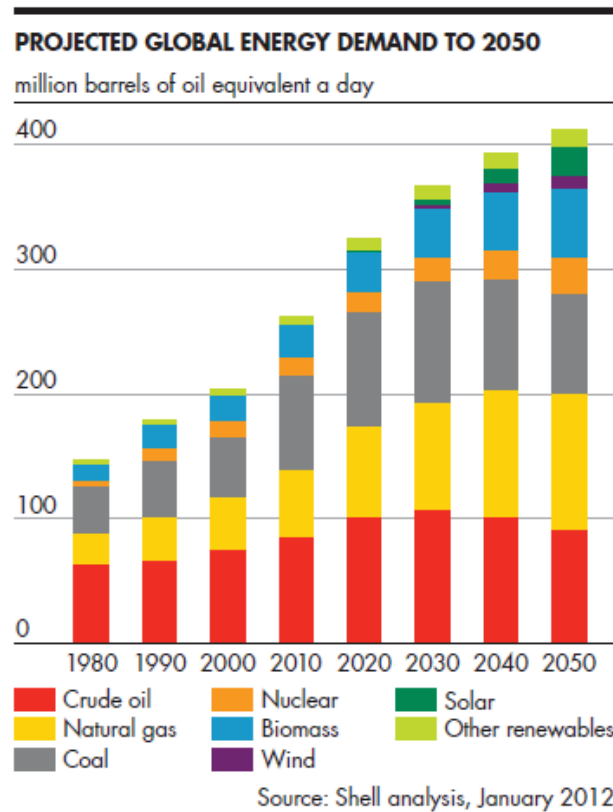


Fig. I. 1 – Demande en énergie primaire jusqu'à 2050 [1]

Une telle évolution, illustrée par la Figure I.1 n'ira pas sans poser un certain nombre de problèmes :

- La consommation accrue d'énergies fossiles devrait entraîner une augmentation des émissions de gaz à effet de serre responsables d'importants changements du climat à la surface de la planète ;
- Concernant le pétrole, principale source d'énergie aujourd'hui, les ressources conventionnelles se raréfiant, la dépendance des pays consommateurs vis-à-vis des pays producteurs de pétrole ne fera que s'accroître.

Dans ce contexte, le secteur des transports routiers, l'une des principaux moteurs de l'augmentation de la demande d'énergie mondiale dans le futur et qui est, aujourd'hui, presque exclusivement dépendant des produits pétroliers [2], étudie toutes les options possibles d'un développement plus durable. Les carburants issus de la biomasse sont une de ces solutions.

Si on cherche à savoir quel va être le mélange des énergies consommées dans le monde, on peut examiner les prévisions des experts comme ceux des grands organismes internationaux ou grandes sociétés énergétiques comme BP [3].

Sur les Fig. I. 2 et Fig. I. 3, on voit comment l'ensemble des pays du monde vont satisfaire leurs besoins énergétiques à partir de pétrole, charbon, gaz naturel, nucléaire, hydroélectricité et autres énergies renouvelables. Ces données montrent que la consommation mondiale d'énergie primaire a augmenté de 45% dans les 20 dernières années et va encore croître de 39% dans les 20 prochaines. La part de la consommation énergétique des pays non-OCDE sera de 68% plus élevée en 2030. Au total, on voit que l'évolution de la part prise par chacune des matières premières énergétiques va changer très fortement entre 2000 et 2030.

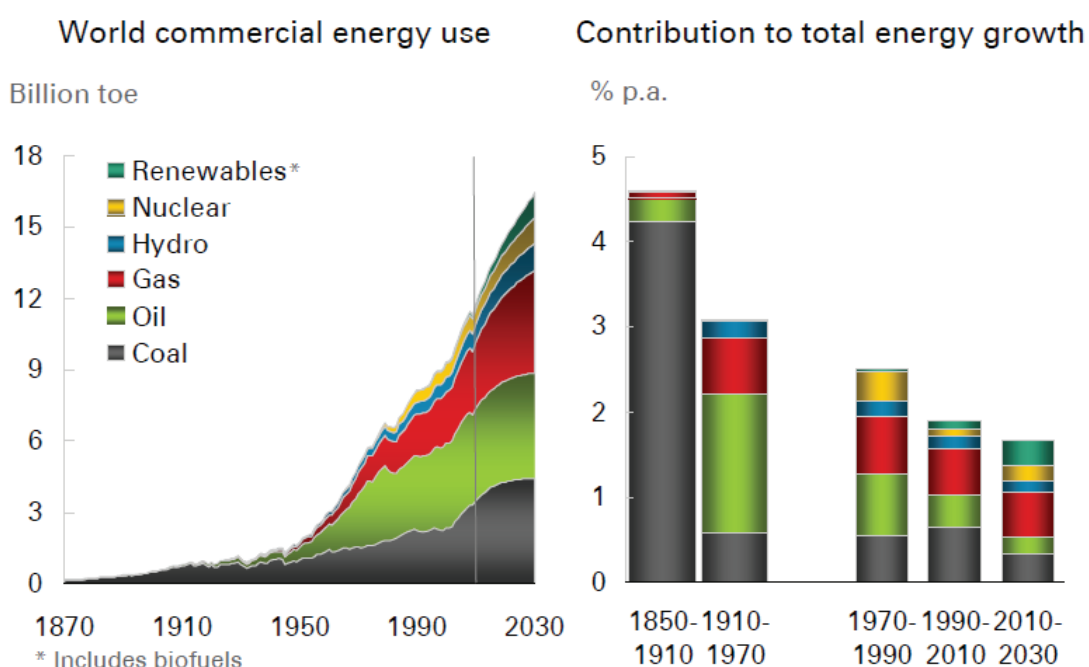


Fig. I. 2 – Consommation d'énergie dans le monde [3]

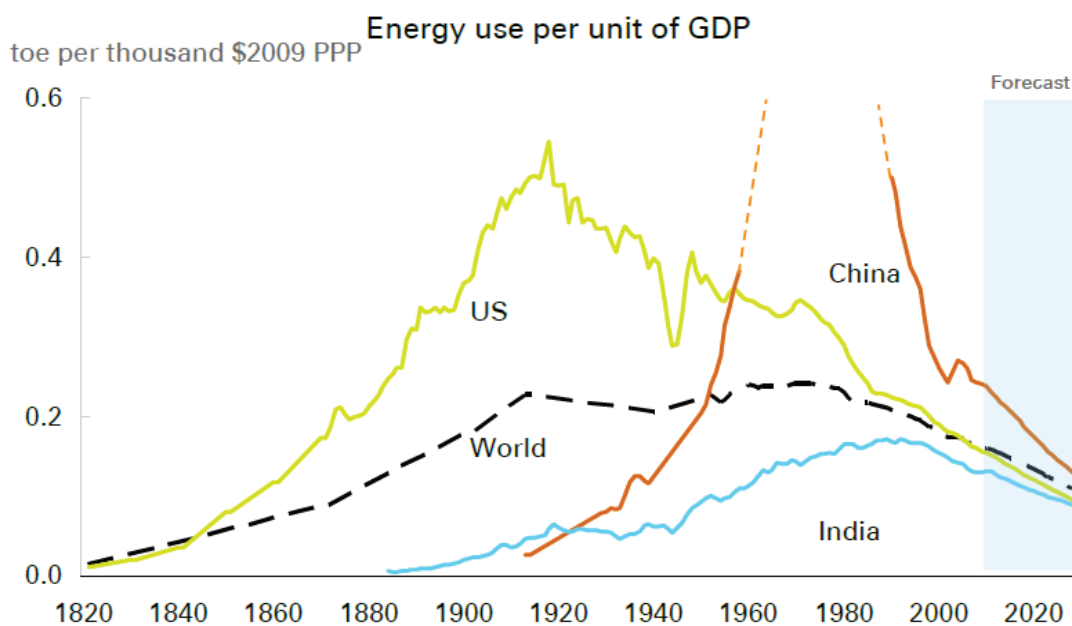


Fig. I. 3 – Consommation d'énergie par unité de PIB [3]

On peut observer sur la Figure I.4, que la ressource pétrole décroît fortement, le charbon l'hydroélectricité et le nucléaire changent peu, tandis que l'utilisation du gaz naturel et des énergies renouvelables va augmenter fortement selon les prévisions entre 2010 et 2030.

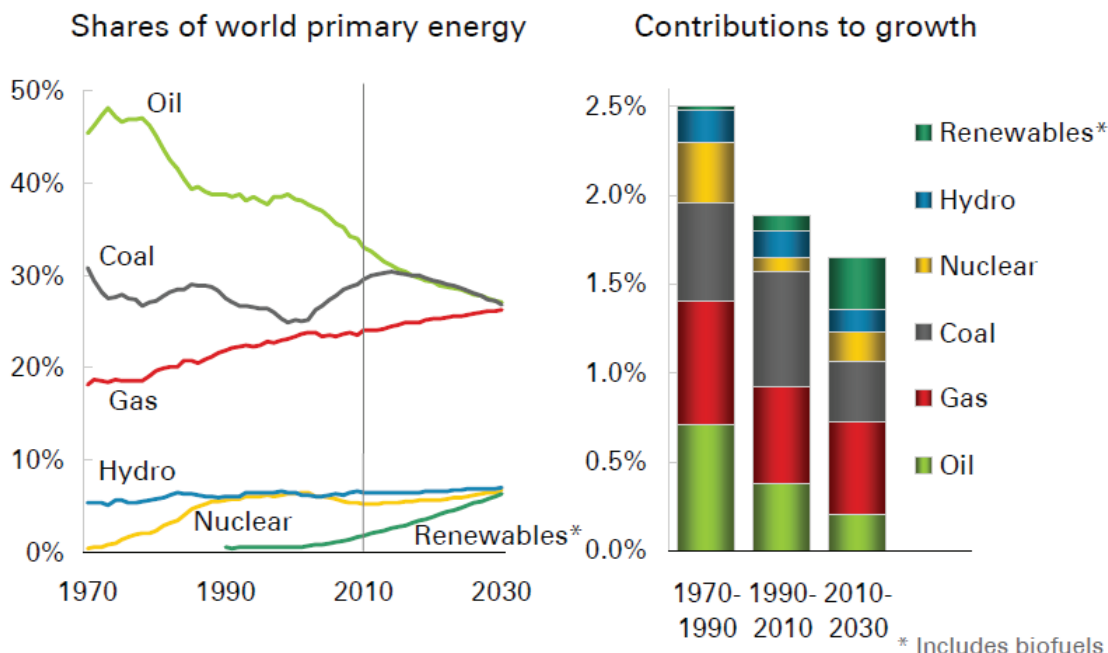


Fig. I. 4 – Évolution des sources d'énergie primaire [3]

La conclusion générale du rapport « BP Energy Outlook 2030 » rejoint les études faites par d'autres organismes internationaux [1,2,3] en montrant que :

- La contribution de combustible fossile à la croissance de la consommation mondiale d'énergie est prévu de passer de 83% entre 1990 et 2010 à 64% entre 2010 et 2030 ;
- La contribution des autres énergies renouvelables que l'hydroélectricité va croître de 5% à 18% pour ces mêmes périodes.

Toutes ces données montrent clairement que l'ensemble de l'économie mondiale devrait évoluer dans un contexte de raréfaction des matières premières énergétiques fossiles traditionnelles, telles que le pétrole. Parallèlement, il apparaît un rôle croissant des énergies renouvelables. Parmi celles-ci, les biomasses vont jouer un rôle important.

En matière de pétrole et de gaz, les marges bénéficiaires sont très variables au cours du temps, car il n'y a pas de lien direct entre coûts et prix : les prix ne sont pas ici calculés par rapport aux coûts, mais ils sont à la fois déterminés par le jeu du marché mondial et soumis à une régulation politique.

Alors que le premier choc pétrolier de 1973 avait marqué le début d'une baisse de la part de l'Organisation des pays Exportateurs de Pétrole (OPEP) dans l'approvisionnement mondial de pétrole (une tendance qui s'était confirmée avec le second choc de 1979), on assiste depuis la fin des années 1980 à une remontée de la part de marché du cartel. Avec 40% de la production mondiale, l'OPEP n'a pas encore retrouvé la place occupée au début des années 1970 (plus de la moitié des approvisionnements), mais tout incite à penser que ce n'est qu'une question d'une ou deux décennies.

Si la demande pétrolière de la planète continue de s'accroître de 1,7 à 1,8% par an en moyenne sur les 25 à 30 prochaines années (selon les scénarios tendanciels de l'AIE, de l'UE ou du DOE), la plupart des grandes zones de production hors OPEP offrent, dans l'état actuel des connaissances, des perspectives de développement assez limitées.

En outre, un des principaux problèmes est le changement climatique [4]. Tout le monde admet aujourd'hui que le climat de notre planète se modifie de façon plus évidente depuis quelques décennies. On connaît aussi de nombreux facteurs indépendants de l'activité humaine qui peuvent provoquer des changements

climatiques : rayonnement solaire, inclinaison de la terre sur son orbite, composition chimique de l'atmosphère due aux êtres vivants et aux éruptions volcaniques. Mais nombreux sont les scientifiques qui admettent que l'évolution récente démographique et économique des humains contribue significativement à ce changement. Les causes de cette influence sont, non seulement l'industrialisation et la consommation d'énergies fossiles, mais aussi d'autres facteurs comme : la gestion de l'eau, la concentration urbaine, la gestion des forêts et la désertification. Les teneurs en CO₂, mais aussi en CH₄ et NO₂, augmentent en suivant le développement de l'industrialisation et des transports. Le risque climatique présenté par l'augmentation des gaz à effet de serre est donc majeur [2].

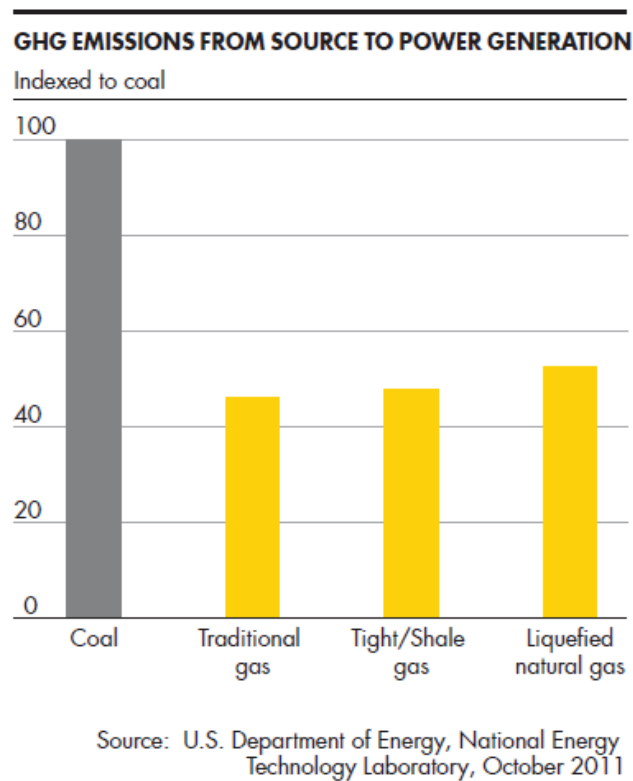


Fig. I. 5 – Émission de gaz à effet de serre [1]

Cependant, certains scientifiques doutent du fait que le développement des sociétés modernes ait un effet déterminant sur le changement climatique. Mais, devant cette attitude « climato-sceptique », si on attend pour agir il risque fort d'être trop tard. D'un autre côté, il est certain que les ressources d'énergies fossiles, telles que le pétrole, le gaz naturel, le charbon et même l'uranium ne sont pas inépuisables et vont se raréfier. Dans ces conditions, il est évident que les sociétés modernes, industrialisées ou en développement, ont tout intérêt à augmenter l'efficacité énergétique de tous les secteurs de leurs économies (industries, transport, agriculture,

habitat...) et faire de plus en plus appel à des énergies renouvelables : solaire, éolien, biomasse.

La biomasse, et en particulier les microalgues, sont considérées comme une alternative potentielle pour la production de carburants pour les transports. En diversifiant le portfolio d'énergies avec plus d'énergies renouvelables cela peut aider à diminuer l'impact des gaz à effet de serre [2,5,6]. Les tendances actuelles montrent une augmentation de la production de biocarburants pendant les prochaines décennies.

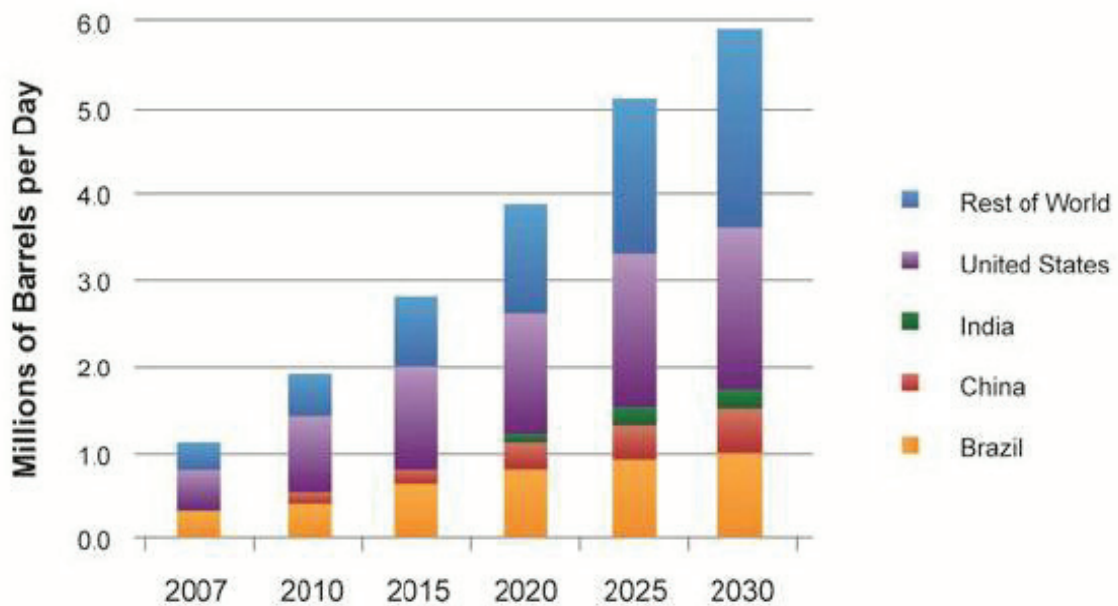


Fig. I. 6 – Production globale de biocarburants [2]

1.2. Les générations de biocarburants

Comme déjà reporté dans le sous-chapitre précédent, la raréfaction des ressources fossiles, l'augmentation du prix du pétrole, l'augmentation de la demande en carburant et les préoccupations environnementales motivent la recherche et l'application de nouvelles technologies et de nouvelles ressources comme les biocarburants. Les biocarburants de 1^{ère} génération proviennent de l'extraction des huiles de maïs, colza, tournesol (diesel) et également de la canne à sucre ou de la betterave (éthanol).. Cependant, cette génération de biocarburants qui impliquent l'occupation de larges surfaces de terrain et qui entrent en compétition avec la production alimentaire, a été fortement critiquée et est peu à peu abandonnée. Les biocarburants de 2^{de} génération sont obtenus par la conversion de la biomasse non

comestible (bois, plantes, déchets), en majorité la biomasse lignocellulosique, celle-ci est en effet plus intéressante disponible en grandes quantités et peu onéreuse et surtout elle ne rentre pas en compétition avec l'alimentaire. Enfin, les biocarburants de 3^{ème} génération sont (ou seront) obtenus par conversion de la biomasse algale (micro ou macroalgues, ou organismes marins). La biomasse algale est un peu particulière car des milliers d'espèces sont encore méconnues. A partir de cette biomasse, le potentiel d'obtention de carburants est important, mais qui est pour l'instant limité économiquement. Les avantages de ce type de biomasse sont nombreux. Par exemple, la surface nécessaire à la production de microalgues est faible et sa productivité en huile, si l'on retient une voie de conversion à partir de triglycérides, est supérieure aux matières premières de 1^{ère} et 2^{de} génération (cf Tableau 1).

Tableau I. 1 – Comparaison des teneurs en huiles et rendements entre les microalgues et d'autres matières premières [8]

Matière première	Teneur en huile (%pds)	Rendement en huile (L huile / ha. An)	Utilisation terrain (m ² an/kg biodiesel)	Productivité en biodiesel (kg biodiesel/ha.an)
Mais	44	172	66	152
Chanvre	33	363	31	321
Soja	18	636	18	562
Jatropha	28	741	15	656
Caméline	42	915	12	809
Colza	41	974	12	862
Tournesol	40	1070	11	946
Ricine	48	1307	9	1156
Palme	36	5366	2	4747
Microalgues A	30	58 700	0,2	51 927
Microalgues B	50	97 800	0,1	86 515
Microalgues C	70	136 900	0,1	121 104

Par conséquent, la production de biocarburants de 3^{ème} génération permet, en principe, un meilleur rendement en huile, une surface d'occupation plus faible et donc une meilleure productivité en biodiesel. Pour évaluer si les propriétés des biocarburants de ces nouvelles générations sont adéquates, nous devons les comparer avec celles des dérivés du pétrole, les plus largement utilisés actuellement pour toutes les applications.

Le tableau I.2 présente une comparaison des caractéristiques de biodiesels issus de la biomasse algale, de biodiesel de 1ère génération et de diesel classique. On

peut constater que bien que différentes les caractéristiques de viscosité, de densité, d'indice de cétane sont très similaires avec un diesel traditionnel. Les différences principales sont les teneurs en C et O, les points d'ébullition, le point éclair et le pouvoir calorifique supérieur.

Les biodiesels issus des dernières générations ont donc des propriétés adéquates pour une application dans le transport.

Tableau I. 2 – Propriétés de biodiesel de 1^{ère} et 3^{ème} génération et comparaison avec le biodiesel [7]

Propriété	Biodiesel 1 ^{ère} gén.	Biodiesel algale	Diesel	EN14214 (Biodiesel standard)
PCS (MJ/kg)	31,8-42,3	41	45,9	-
Visc. cin. (mm²/s)	3,6-9,5	5,2	1,2-3,5	3,5-5,2
Densité (kg/l)	0,86-0,90	0,86	0,83-0,84	0,86-0,90
C (%pds)	77	-	87	-
H (%pds)	12	-	13	-
O (%pds)	11	-	0	-
S (%pds)	~0	-	< 0,05	<10
Pt ébullition (°C)	315-350	-	180-340	-
Pt éclair (°C)	100-170	115	60-80	>101
Pt trouble (°C)	-3 à 12	-	-15 à 5	-
Pt écoulement (°C)	-15 à 10	-12	-35 à -15	-
N° cetane	45-65	-	51	>51

1.3. Nature et utilisation des microalgues

Les algues sont des plantes considérées comme les plus primitives existantes dans la nature. Elles ne possèdent pas de racines, tiges ou feuilles, n'ont pas de protection stérile autour de leurs cellules reproductives et contiennent de la chlorophylle comme pigment pour la photosynthèse [7].

Le terme « microalgue » désigne des algues de taille microscopique ainsi que des cyanobactéries. Ce sont des êtres photosynthétiques uni- ou pluri-cellulaires qui vivent en eaux douces ou marines. Ces organismes présentent une diversité plus grande que celle de toutes les plantes terrestres avec pas moins de 200 000 espèces répertoriées dont 50 000 microalgues [8]. Pourtant, sur les milliers d'espèces identifiés à ce jour, seulement une centaine est étudiée et à peine une dizaine est cultivée en quantité industrielle. Une telle diversité non exploitée constitue un réel potentiel pour la recherche et l'industrie [9,10] au-delà de sa valeur nutritionnelle.

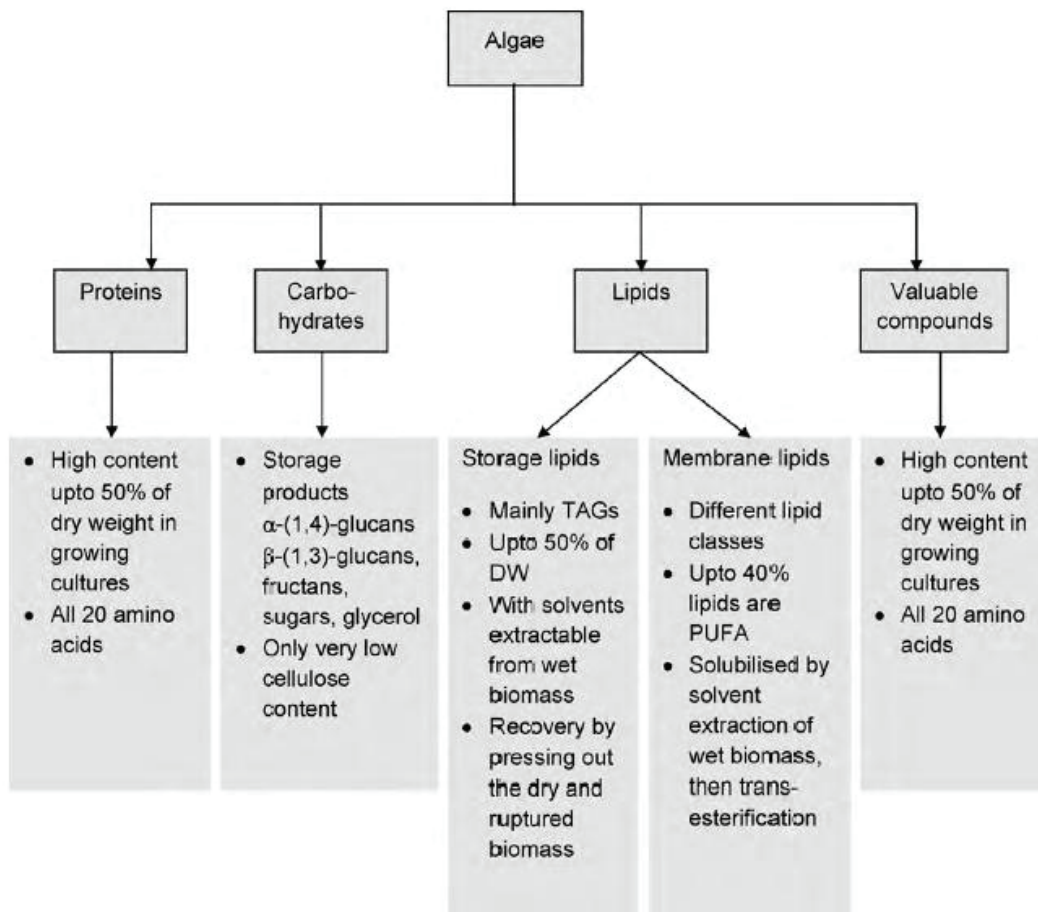


Fig. I. 7 – Nutriments des microalgues [11]

La valeur nutritionnelle des microalgues peut en effet s'expliquer en grande partie par la présence conjointe de trois grandes catégories de composants : les protéines, les lipides et les minéraux. Les microalgues contiennent généralement une importante teneur en protéines présentant un profil complet en acides aminés et, donc, sont d'excellente qualité nutritionnelle. Certaines algues contiennent jusqu'à 60% de protéines. La teneur moyenne en lipides dans les microalgues varie entre 1% et 40% et, selon les conditions de croissance, peut être augmenté jusqu'à 80% du poids sec. Les lipides des algues sont généralement composés de triglycérides (à vérifier) ou d'esters d'acides gras comportant de 12 à 22 carbones. Les lipides les plus importants sont les acides gras polyinsaturés essentiels tels que l'acide linoléique, l'acide eicosapentaénoïque et l'acide docosahexaénoïque [12]. Les microalgues possèdent aussi une richesse incomparable d'éléments minéraux : calcium, sodium, magnésium, potassium, phosphore, silice, iode, fer, zinc, manganèse, etc...Au-delà des trois grandes catégories de composants, les microalgues contiennent aussi des pigments associés à la photosynthèse (chlorophylle, β -carotène, lutéine, etc) et des

polysaccharides (l'agar, les alginates et les carraghénanes). Le tableau I.3 présente la composition des principales microalgues étudiées dans la littérature.

Tableau I. 3 – Composition biochimique des microalgues [13]

Espèces	Lipides	Protéines	Glucides	Cendres	C	H	N	O	S	PCS (MJ/kg)	Réf
	(% poids sec)				(%pds)						
<i>Botryococcus braunii</i>	50	-	-	2	63	12	3	22	-	-	[29]
<i>Nannochloropsis</i>	32	57	8	26	58	8	9	26	-	18	[65]
<i>Nannochloropsis sp.</i>	28	52	12	-	43	6	25	6	0,5	-	[56]
<i>Chlorella vulgaris</i>	25	55	9	7	53	7	8	32	0,5	23	[65]
<i>Dunaliella tertiolecta</i>	21	64	15	24	53	5	10	32	-	-	[54]
<i>Dunaliella tertiolecta</i>	22	32	20	12	40	5	9	47	-	20	[47]
<i>Microcystis viridis</i>	-	-	-	-	46	7	10	-	-	-	[55]
<i>Desmodesmus sp.</i>	10-14	38-44	13-20	-	52	7	7	34	-	23	[58]
<i>Spirulina platensis</i>	13	65	-	7	47	7	11	35	0,5	21	[14]
<i>Scenedesmus</i>	13	56	25	6	52	7	9	31	0,5	23	[73]
<i>Porphyridium cruentum</i>	8	43	40	24	51	8	8	33	-	15	[65]
<i>Spirulina</i>	5	65	20	8	56	7	11	26	0,8	21	[65]
<i>Spirulina</i>	5	64	20	11	45	6	10	38	0,8	18	[65]
<i>Spirulina</i>	12	58	<0,5	-	46	7	5	41	0,4	-	[72]

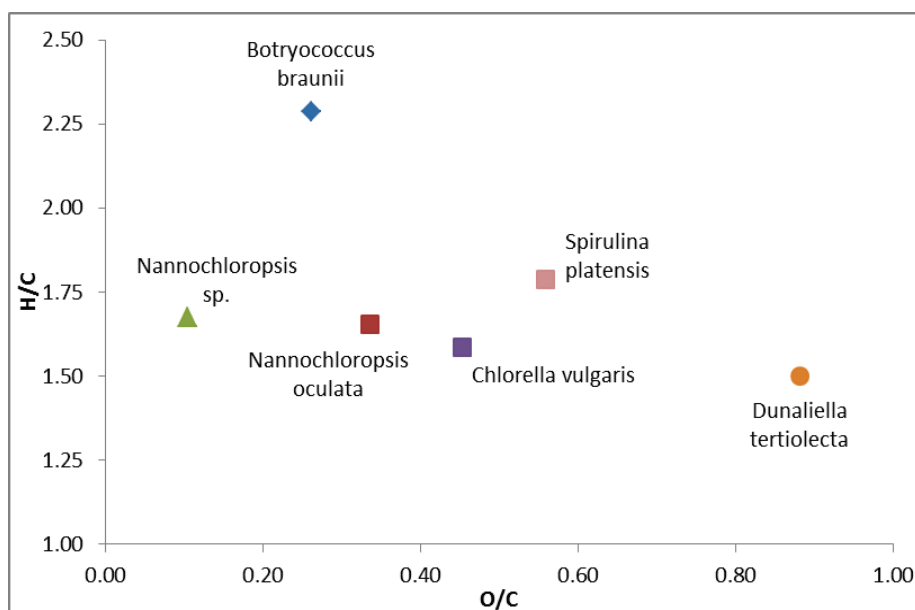


Fig. I. 8 – Diagramme de van Krevelen pour les microalgues (basé sur Tableau I. 3)

La Fig. I. 8 présente la position de certaines microalgues sur un diagramme de Van Krevelen (H/C, O/C), toutefois dans ce type de digramme la teneur en azote n'est pas prise en compte alors que les microalgues contiennent de grosses quantités de composés azotés.

Les microalgues sont classées selon leur pigmentation, la nature chimique des produits de stockage issus de la photosynthèse, l'organisation des membranes photosynthétiques et d'autres caractéristiques morphologiques.

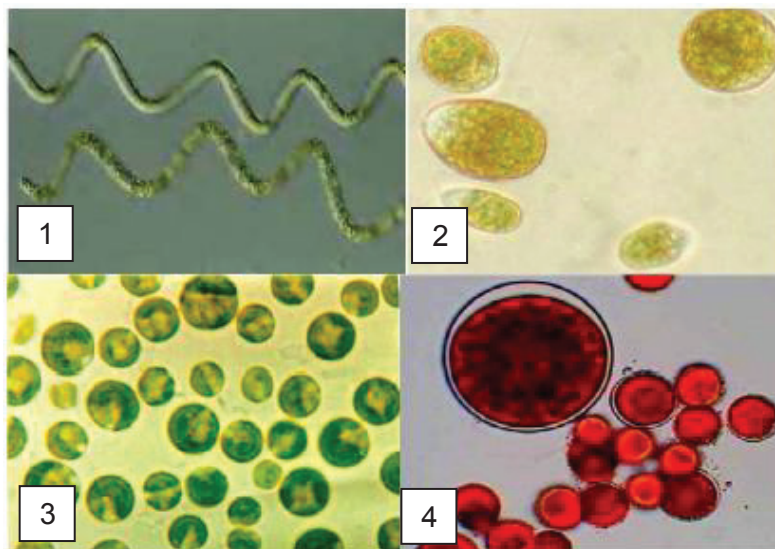


Fig. I. 9 – Exemples de micro-algues: 1) Spirulina (*Arthrospira platensis*), 2) *Dunaliella salina*, 3) *Chlorella vulgaris*, 4) *Haematococcus pluvialis* [15]

Deux grands groupes de microalgues sont répertoriés :

- les Plantae qui regroupent algues rouges et algues vertes qui sont à l'origine de toutes les plantes terrestres depuis 500 millions d'années ;
- les Chromalveolates issues de croisement de microalgues rouges et d'un organisme unicellulaire hétérotrophe il y a 1 milliard d'années. Parmi ces espèces sont citées les algues dorées, les algues brunes dinophyta (responsable de la bioluminescence marine) et les diatomées dont le squelette silicique est utilisé dans l'industrie (filtration) [9].

Les microalgues peuvent être aussi classées entre les procaryotes (les algues bleues ou cyanobactéries) et les eucaryotes (les algues vertes, diatomées et brunes) [8]. Les procaryotes sont des êtres unicellulaires dépourvus de noyau bordés d'une membrane. Le procaryote le plus connu et étudié est probablement la bactérie

Escherichia Coli. Les organismes eucaryotes sont généralement de plus grande taille, doté d'un noyau et bordé de membrane. Avec une structure typique des bactéries, la photosynthèse des microalgues procaryotes a lieu directement dans le cytoplasme. Ce type de microalgue serait à l'origine des chloroplastes des cellules eucaryotes (ex : algues vertes).

On peut aussi classer les microalgues comme autotrophes ou hétérotrophes. Les autotrophes captent l'énergie de la lumière et le CO_2 ou un bicarbonate (qui est aussi du carbone inorganique) pour produire des composés organiques par photosynthèse. C'est le cas des cyanobactéries par exemple. Les microalgues hétérotrophes sont très différentes car elles ont besoin d'une source externe de carbone organique pour se développer. Certaines espèces peuvent aussi se développer par mixotrophie (combinaison de ces deux modes). Dans le cas où l'on envisage une valorisation énergétique des microalgues, nous considérerons principalement les espèces autotrophes.

La culture de microalgues peut être effectuée de deux manières suivant que le dispositif de culture est ouvert (type étang) ou fermé dans une enceinte transparente (photobioréacteurs). À grande échelle, le type d'installation prédominant est l'étang à haut rendement de type « raceway » pour une profondeur de quelques dizaines de centimètres. Ce type d'installation est représenté dans la Fig. I. 10. :



Fig. I. 10 – Système de culture de type photobioréacteur (PBR) et « raceway » [15]

Ce système est typiquement composé d'une boucle fermée et de canaux de recirculation ovales (généralement entre 0,2-0,5 m de profondeur), permettant un mixage par circulations nécessaires pour la stabilisation de la croissance et la productivité en algues. Des nutriments sont fournis de manière à garantir une

croissance optimale. Dans un cycle de production en continu, les nutriments circulent grâce à des roues à aubes, lesquels évitent la sédimentation. Le CO₂ est suffisamment apporté à partir de la surface, mais des systèmes spéciaux peuvent être installés pour améliorer l'absorption [16] du CO₂ par le milieu liquide. Ces systèmes sont très sensibles à la contamination (soit par espèces locales ou par des prédateurs). Pour éviter ces problèmes, seules les espèces qui poussent dans des conditions extrêmes sont cultivées en étangs. Les rendements obtenus en cultures ouvertes sont plus faibles et la consommation d'eau pour compenser l'évaporation peut être importante [9].

Les autres types d'installation utiles pour produire ces microalgues sont les photobioréacteurs (PBR). Ils ont été conçus pour résoudre les problèmes associés au fonctionnement des systèmes de type étang. Par exemple, les risques de pollution et contamination observés dans les étangs empêchent la production de composés de haute valeur ajoutée [17]. En outre, l'utilisation des PBRs permet la production d'une seule espèce de microalgue sur des durées prolongées, grâce aux faibles risques de contamination [18]. Les coûts de récolte sont significativement réduits, grâce aux productivités supérieures obtenues. Cependant, les coûts de systèmes fermés sont supérieurs à ceux d'un étang [19]. Une caractéristique très importante de ce type de réacteur est d'assurer une bonne pénétration de la lumière dans le milieu réactionnel, ce qui implique un ratio surface/volume élevé, très important pour la photosynthèse des microalgues. Par ailleurs, l'eau, les nutriments nécessaires, ainsi que le CO₂ peuvent être fournis de manière mieux contrôlée en PBR qu'au sein d'un étang. Cependant, du fait de la forte productivité de ces systèmes, l'oxygène produit doit être éliminé afin d'éviter les phénomènes d'inhibition de croissance de la biomasse.

Les PBRs peuvent être conçus sous forme de colonnes, de tubes ou plaques. Les réacteurs sous forme de colonnes à bulles sont simples à mettre en œuvre. Cependant, leur grand diamètre entraîne des efficacités volumiques moyennes (problème de transfert gaz-liquide). Le bullage est normalement effectué en pied de colonne, pour assurer le brassage. Les réacteurs tubulaires sont une alternative aux colonnes. Leur diamètre est plus faible et, pour assurer une bonne productivité, ces réacteurs sont conçus en formant un réseau de tubes. L'inconvénient est alors la perte de charge importante qui conduit à des gradients de pH, de CO₂ et d'O₂ et limite la productivité du système. Enfin, les réacteurs plaques constituent une meilleure

alternative avec des épaisseurs de culture très faibles. Néanmoins, ils sont sujets à l'encrassement.

Enfin, selon leurs formes et leurs designs, les PBRs peuvent avoir plusieurs avantages par rapport aux systèmes ouverts (étangs). Ils offrent un meilleur contrôle des conditions de culture et des paramètres de croissance (pH, température, agitation, CO₂ et O₂). Ils permettent de limiter l'évaporation, réduire les pertes de CO₂. On peut alors obtenir des concentrations de cellules supérieures, des productivités volumiques plus élevées et mieux prévenir les contaminations ou invasions par de microorganismes compétiteurs ou inhibiteurs.

Malgré leurs avantages, les PBRs ont aussi plusieurs inconvénients: possibilités d'échauffement, d'encrassement, d'accumulation d'oxygène et coûts plus élevés de construction et d'opération.

1.4. Facteurs économiques de la culture de microalgues et production de bio-carburants

L'investissement dans un projet de biomasse microalgale peut être décrit par différents coûts associés : la croissance des microalgues, la récolte, la déshydratation et l'extraction des huiles. En outre, il y a toujours les coûts de projet, ce qui inclut l'ingénierie, les infrastructures, l'installation et intégration et frais de contrat. Quand le procédé démarre, il y a toujours les coûts d'opération et maintenance (O&M), ce qui inclut les nutriments (N-P-K), distribution de CO₂, recharges d'eau, etc. En plus, nous ne pouvons pas négliger les coûts de loyer du terrain [20].

La production de bio-carburants à partir des microalgues doit être impérativement compétitive avec les carburants dérivés du pétrole, lesquels sont actuellement les moins chers. Cette compétitivité dépend largement des coûts de production des microalgues. Une manière d'estimer la compétitivité est le calcul du prix maximum qui pourrait être raisonnablement payé pour la bio-huile, si le pétrole peut être acheté à un prix donné comme source d'énergie. Ce prix estimé doit être comparé au coût actuel de production de biomasse.

La quantité de biomasse (M , tonnes) qui est l'équivalent énergétique d'un baril de pétrole peut être estimé selon l'équation suivante :

$$M = \frac{E_{\text{pétrole}}}{q(1-w)E_{\text{biogaz}} + ywE_{\text{biodiesel}}} \quad (\text{Eq. I. 1})$$

avec $E_{\text{pétrole}}$ (~ 6100 MJ) l'énergie d'un baril de pétrole ; q ($\text{m}^3 \cdot \text{ton}^{-1}$) le volume de biogaz produit par digestion anaérobie de biomasse résiduelle de microalgues ; y le rendement en biodiesel ; w le contenu huile de la biomasse, en pourcentage massique ; E_{biogaz} (MJm^{-3}) l'énergie du biogaz ; $E_{\text{biodiesel}}$ l'énergie moyenne contenu dans le biodiesel. Typiquement, y dans l'Equation 1.1 est de 80% et $E_{\text{biodiesel}} \sim 37800$ MJ/ton. En restant sur des valeurs typiques pour organiques, E_{biogaz} et q doivent être aux environs de 23 MJm^{-3} et $400 \text{ m}^3 \text{ton}^{-1}$, respectivement. En utilisant ces valeurs, M est calculé pour la valeur de w sélectionnée.

Si on assume que la conversion d'un baril de pétrole en plusieurs carburants pour les transports a environ les mêmes coûts que la conversion de M tonnes de biomasse en énergie, le prix maximal acceptable qui pourrait être payé pour la biomasse serait le même que le prix d'un baril de pétrole :

$$\text{Prix acceptable de la biomasse (\$/tonne)} = \frac{\text{Prix baril de pétrole (\$)}}{M} \quad (\text{Eq. 1. 2})$$

Imaginons que le prix du baril de pétrole est de 100\$, ce qui est une valeur moyenne. A ce prix, une biomasse avec une teneur de 55% en huile devra être produite à moins de \$340 par tonne pour être compétitive avec le diesel dérivé du pétrole. La littérature suggère que, actuellement, la biomasse microalgale peut être produite à environ \$3000 par tonne [21]. Donc, le prix de production de la biomasse doit être diminué d'un facteur ~ 9 pour que la production de biocarburants à partir de microalgues soit faisable. Il faut cependant noter que cette analyse ne tient pas en compte possible revenus des résidus de la biomasse et, par ailleurs, le coût de conversion de la biomasse peut être inférieur à celui du pétrole [22].

1.5. Cas particulier de la spiruline

La spiruline est une microalgue bleu-verte qui appartient à la famille des cyanobactéries (premiers organismes apparus à la surface de la terre, il y a plus de 3 milliards d'années), capable de photosynthèse et se reproduisant rapidement.

Des récents travaux portant sur la biologie moléculaire de la spiruline ont démontré l'extrême homogénéité génétique des diverses « espèces » de spirulines [23], au point que l'on peut remettre en question l'existence même de telles espèces ; mieux vaudrait sans doute parler de « variétés » ou d'« écotypes » d'une même espèce dont le nom scientifique est « *Arthrospira platensis* ». Notre travail continuera cependant à utiliser les termes de « Spiruline platensis » et de « Spiruline maxima ».

Les échantillons mexicains étant nommés « *S. maxima* » et les échantillons provenant de toute autre partie du monde étant presque toujours nommés « *S. platensis* ». Il est bien établi que les variations de conditions de culture provoquent facilement de forts changements dans la composition biochimique des spirulines. Les différences de teneur en protéine, en lipides, en vitamines ou en minéraux données entre telle et telle « espèces » de spiruline doivent donc être prises avec la plus grande réserve : ces valeurs sont probablement bien plus liées aux conditions de croissance de chaque échantillon qu'à d'hypothétiques spécificités génétiques.

Suite aux éléments fossiles qui ont été retrouvés et datés, la spiruline serait une des premières formes de vie apparue sur terre, bien avant le règne végétal ou animal. C'est un organisme qui ne croît qu'en présence de lumière et de chaleur, une algue microscopique (microalgue) de forme spiralée dont la taille est comprise entre 0,10 et 0,50 mm.

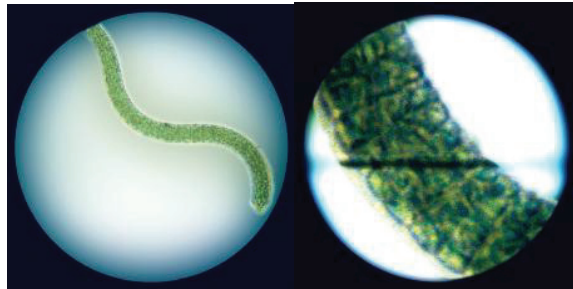


Fig. I. 11 – Images de spiruline obtenues au microscope

Cette microalgue est un organisme photosynthétique, c'est-à-dire qui réalise la photosynthèse. Elle utilise l'énergie solaire, les minéraux et le carbone dissout dans l'eau comme source nutritive nécessaire à sa croissance.

Selon ses fonctions biochimiques, la spiruline pourrait être à la fois une plante et une bactérie. Sous le nom de *Spirulina* sp., elle est classée parmi les cyanobactéries. Les cyanobactéries (Cyanobacteria), également appelées cyanophycées (Cyanophyceæ), sont une sous classe de bactéries (procaryotes), autrefois appelées « algues-bleues ». Il en existe plus de 1500 espèces, réparties en 120 genres.

La spiruline croît naturellement dans les eaux alcalines de certains lacs, en zones chaudes. D'une taille de l'ordre de 0.1 mm, elle se présente généralement en forme minuscules filaments verts enroulés en spires plus ou moins serrées et nombreux.

C'est d'abord l'impressionnante teneur en protéines des spirulines, ainsi que leur vitesse de croissance, dans de milieux totalement minéraux, qui ont attiré

l'attention des chercheurs, comme des industriels. Au cours d'analyses plus approfondies, nombre de points particulièrement intéressants sur le plan nutritionnel sont apparus : composition protéique équilibrée, présence de lipides essentiels rares, de nombreux minéraux et vitamines.

Tandis que l'intérêt suscité par d'autres micro-organismes s'estompe quelque peu devant des problèmes comme leur digestibilité ou leur teneur en acides nucléiques, la spiruline semble actuellement l'une des meilleures solutions pour la production simple d'un complément alimentaire de haute qualité. Mentionnons aussi que les conditions extrêmes (salinité et PH) dans lesquelles la spiruline se développe assurent l'hygiène des cultures, car bien peu d'autres micro-organismes sont capables de survivre dans de telles conditions.

D'un point de vue nutritionnel, la spiruline est composée surtout de protéines, lipides et glucides.

La teneur en protéines de la spiruline varie entre 50 et 70% de son poids sec. Ces valeurs sont tout à fait exceptionnelles, même parmi les micro-organismes. Dans ces protéines la plus importante est la famille des phycocyanines qui sont des associations de protéines de la famille de phycobiliprotéine et des pigments hydrosolubles de photosynthèse responsable du bleuissement de la poudre de spiruline exposée trop longtemps à la lumière. Ce pigment est moins sensible que la chlorophylle à la photodestruction. D'un point de vue qualitatif, les protéines de la spiruline sont complètes, car tous les acides aminés essentiels y figurent (ils représentent 47% du poids total des protéines) [24]. Parmi les acides aminés essentiels on peut surtout citer:

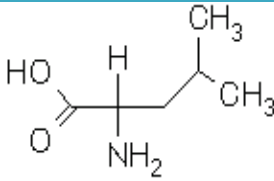
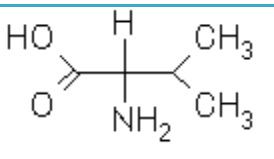
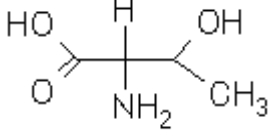
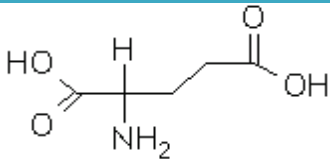
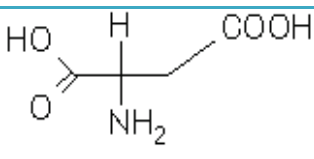
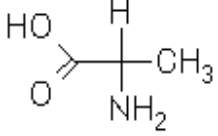
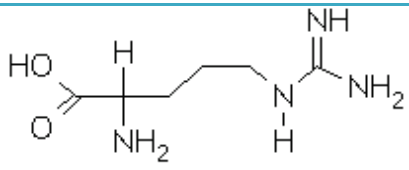
- Leucine et Isoleucine 8.7% et 5.6%
- Valine 6.5%
- Thréonine 5.2%

Parmi les autres acides aminés (non essentiels, qui ne peuvent pas être synthétisés par l'organisme vivant qui doivent donc être apportés par l'alimentation) :

- Acide glutamique 14.6%
- Acide aspartique 9.8%
- Alanine 7.6%
- Arginine 6.9%

Les formules chimiques de ces produits sont représentées dans le Tableau I. 4 :

Tableau I. 4 – Formules des principaux acides aminés

Nom de l'acide aminé	Formule générale
Leucine	
Valine	
Thréonine	
Acide Glutamique	
Acide Aspartique	
Alanine	
Arginine	

Tous ces acides aminés se distinguent par la nature du groupement organique (**R**) qui est associé au motif COOH-CHNH₂-**R** :

- Pour la leucine, isoleucine, valine ou alanine R est hydrocarbure saturé.
- Dans la thréonine, R contient une fonction alcool.

- Dans l'acide glutamique ou aspartique, R est un bras à fonction acide carboxylique (la molécule contient 2 fonctions acides).
- L'arginine est une molécule plus complexe avec deux fonctions amine.

En ce qui concerne les lipides, ceux-ci peuvent être séparés dans une fraction saponifiable (83%) et une fraction insaponifiable (17%), contenant essentiellement des paraffines, des pigments, des alcools terpéniques et des stérols [24]. La fraction saponifiable (contenant une fraction ester hydrolysable par catalyse basique) est surtout composée de monogalactosyl diglycérides et de digalactosyl diglycérides, 23%, de sulfoquinovosyl diglycérade, 5%, et de phosphatidyl glycérol, 26%.

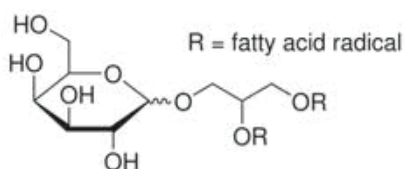


Fig. I. 12 – Monogalactosyl diglycérade

La spiruline contient aussi des acides gras parmi lesquels principalement l'acide palmitique et linoléique (Figure I.13).

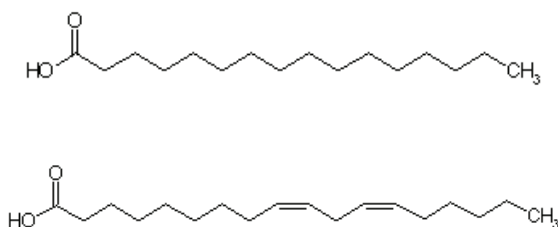


Fig. I. 13 – Acide palmitique et acide linoléique

Enfin, en ce qui concerne les glucides, ceux-ci constituent globalement 15 à 25% de la matière première sèche des spirulines [25]. L'essentiel des glucides assimilables est constitué de polymères tels que des glucosanes aminés (1.9% du poids sec) et des rhamnosanes aminés (9.7%) ou encore de glycogène (0.5%)

1.6. Méthodes de conversion des microalgues en produits énergétiques ou chimiques

Sur la figure Fig. I. 14, sont présentés plusieurs schémas possibles de procédés permettant de transformer les microalgues en énergie primaire ou énergie-biocarburants. Ces schémas de conversion sont en cours d'étude ou de développement dans de nombreux laboratoires à travers le monde.

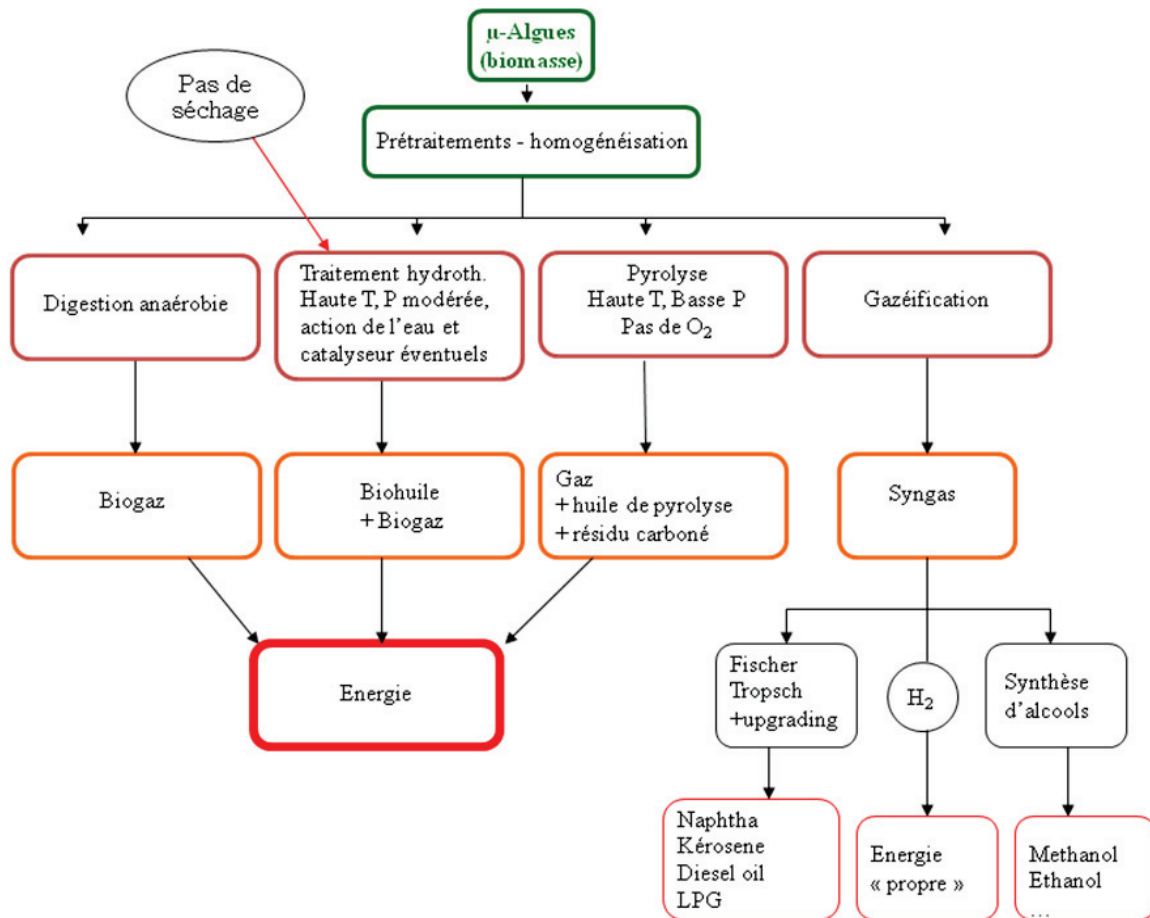


Fig. I. 14: Voies de transformation des microalgues en énergie

Tout commence par divers prétraitements physiques qui sont destinés à réduire la teneur en eau et changer la forme physique de la microalgue en une phase que nous pouvons facilement transporter et homogénéiser (par exemple, en poudre).

A partir de cette étape, nous pouvons choisir plusieurs voies :

- La **digestion anaérobie** qui permet, en absence d'air, de transformer par fermentation bactérienne la microalgue en biogaz. Ce biogaz est un combustible classique que nous pouvons stocker et distribuer [26].

- La **liquéfaction hydrothermale** consiste en transformer la biomasse selon un processus complexe impliquant des modifications structurales chimiques et physiques. La biomasse est décomposée en petites molécules. Ces petites molécules sont instables et réactives et peuvent se repolymériser en composés huileux avec une large distribution de poids moléculaires. La liquéfaction hydrothermale présente l'avantage de ne pas nécessiter un séchage de la matière première (les dépenses énergétiques de l'évaporation de l'eau sont évitées). Cette liquéfaction est opérée généralement entre 250 et 350°C, 5 et 20 MPa, et avec ou sans catalyseur. Dans certains cas, on peut ajouter de l'hydrogène et le plus souvent l'eau est maintenue à l'état sous-critique ce qui lui confère des propriétés réactives particulières. Dans certains cas, l'eau est à l'état super-critique. Le produit obtenu est un mélange d'huile et de gaz qui peut être valorisé [27,28,29]. Généralement, la bio-huile est obtenue après extraction et évaporation d'un solvant organique (ex : dichlorométhane). Une phase aqueuse est aussi obtenue, ainsi qu'un résidu solide.

- La **pyrolyse** a pour principe la décomposition chimique d'une substance sous l'action de la chaleur. Dans le cas de la biomasse, celle-ci est convertie en bio-huile, syngas et un résidu carboné, à des températures allant de 350°C à 700°C, en absence d'air et sous faible pression. Les courtes durées de séjour, les taux de chauffage rapides et les températures modérées tendent à favoriser le rendement en produit liquide. Les proportions relatives de chacun des produits dépendent du temps de séjour (la pyrolyse lente favorise la formation des résidus carbonés, tandis que la pyrolyse rapide favorise la formation de bio-huile) [28,30].

- La **gazéification** est un procédé qui permet de convertir des matières carbonées, comme le charbon, le pétrole, ou de la biomasse, en monoxyde de carbone et en hydrogène par réaction de la matière première avec une quantité contrôlée d'oxygène à des températures très élevées (800-1000°C). Dans le cas de la biomasse, la gazéification utilise l'air ou l'oxygène et la vapeur d'eau comme milieu de réaction pour

convertir la fraction organique et générer un syngas qui est un mélange de CO, H₂, CO₂, N₂ et CH₄ avec des hydrocarbures à faible poids moléculaire. Le rapport CO/H₂ de ce syngas est d'environ 1 et, donc, nécessite une addition d'hydrogène pour transformer ce gaz en carburants par la réaction de Fischer-Tropsch [31,32].

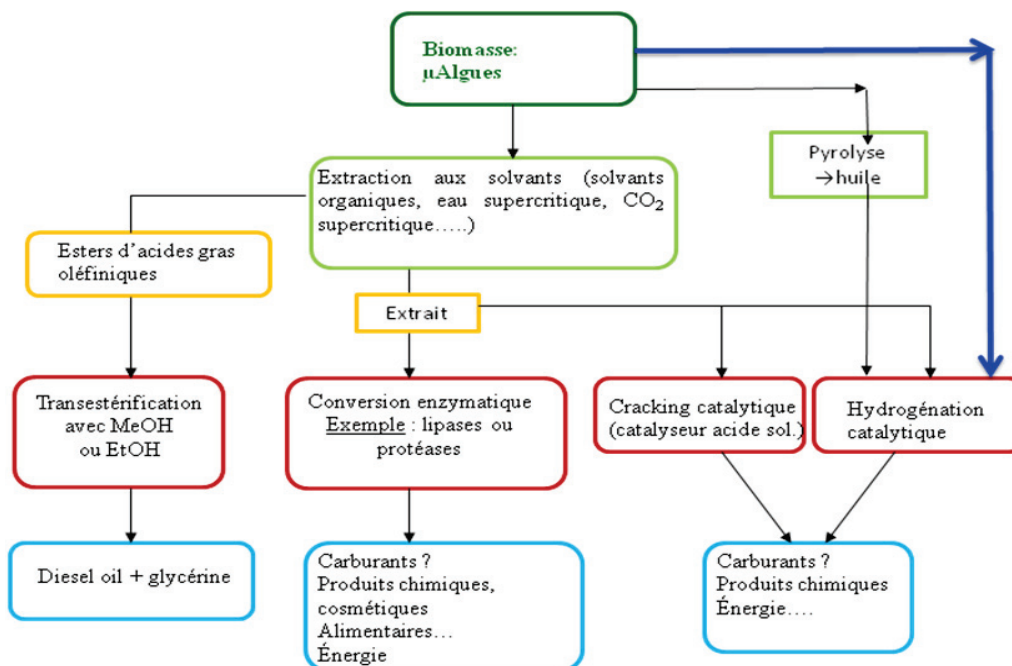


Fig. I. 15 : Autres stratégies de conversion des extraits en biocarburants et autres produits

Sur la Fig. I. 15 sont représentées d'autres options envisageables pour convertir et ainsi valoriser les microalgues. Après prétraitement physique et homogénéisation, les microalgues peuvent être soumises à une extraction par solvant presque toujours assistée par activation ultrasonique. Nous pouvons ainsi obtenir une séparation des fractions lipidiques. Les esters d'acides gras ainsi obtenus peuvent être traités par transestérification en présence d'un alcool et générer ainsi des biodiesels. En outre, les extraits lipidiques peuvent aussi être soumis à des réactions enzymatiques avec des lipases ou des protéases (si l'extrait contient des protéines) pour l'obtention de produits chimiques divers pour des applications dans la cosmétique, l'alimentaire, l'énergie, etc... Ces extraits liquides peuvent aussi être traités par craquage catalytique (par exemple, en mélange avec des coupes pétrolières en raffinerie). Il est également possible de pratiquer une hydrogénation catalytique directe de ces extraits. Cette technique peut être également appliquée à l'huile de pyrolyse des microalgues ou directement aux microalgues [33].

Le schéma suivant donne une idée plus générale et condensée des options de conversion de la biomasse microalgale :

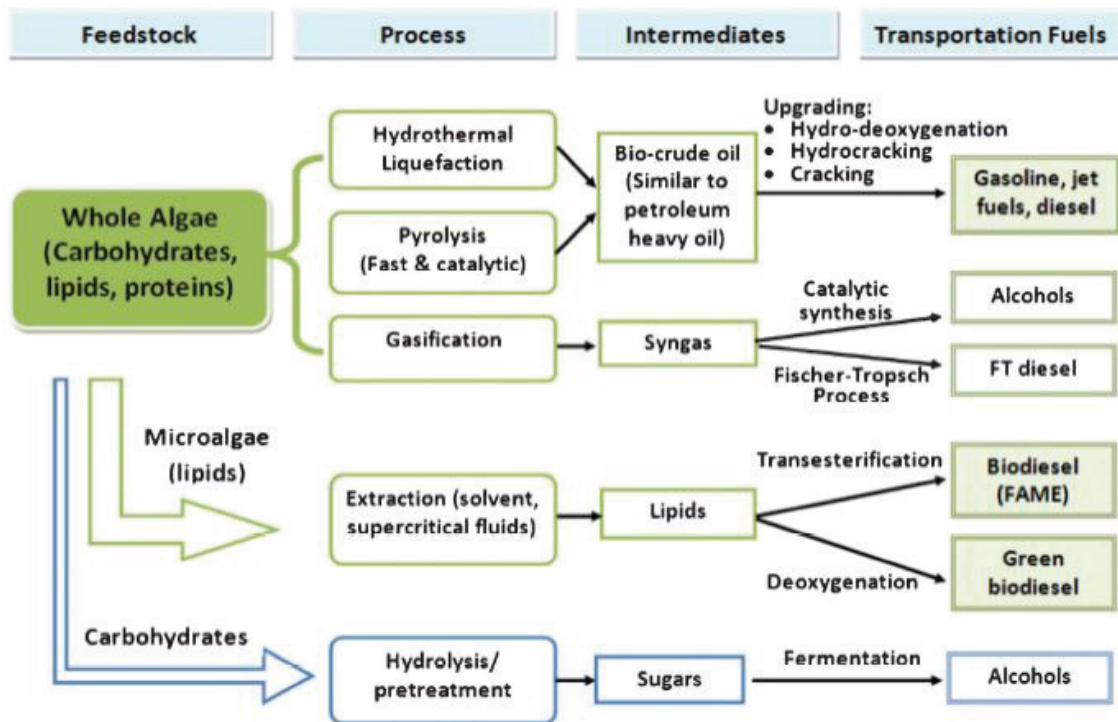


Fig. I. 16 - Voies de conversion de la biomasse microalgale en biocarburants [2]

1.7. Hydrodésoxygénation des triglycérides

L'hydrotraitement (HDT) rassemble les opérations catalytiques au cours desquelles, à haute température et sous pression d'hydrogène, les composés soufrés, azotés, oxygénés, ou contenant des métaux présentes dans les coupes pétrolières sont éliminés et certaines molécules insaturées sont hydrogénées. Les procédés d'hydrotraitement sont nommés selon la nature de l'hétéroatome ou du composé à éliminer. Ainsi, selon que le but soit d'éliminer le soufre, l'oxygène, l'azote ou les métaux, on parlera respectivement d'hydrodésulfuration (HDS), d'hydrodésazotation (HDN), d'hydrodésoxygénation (HDO) et d'hydrodémétallation (HDM). Le procédé d'HDO joue un rôle prépondérant dans la valorisation des bio-huiles issues de la biomasse végétale. En effet, ces bio-huiles contiennent une haute teneur en composés oxygénés, de 15 à 50% en poids qui doivent être éliminés pour conférer aux bio-huiles une bonne stabilité et des qualités proches des carburants traditionnels.

Dans la littérature, la plupart des études sur l'HDO utilisent des composés modèles plutôt que des charges réelles (bio-huiles) car ces dernières sont des mélanges très complexes. Ainsi, le guaïacol (2-methoxy-phénol) et les crésols (méthyl-phénols) ont été souvent utilisés comme composés modèles de la biomasse lignocellulosique [34,35] qu'ils représentent parfaitement. Plus récemment le dibenzofurane [36] et les esters [37] ont été également étudiés dans ce type de transformation.

Parmi les composés présents dans les bio-huiles, les acides gras et les triglycérides n'ont pas fait l'objet de beaucoup d'études dans des réactions d'hydrotraitement. On trouve toutefois quelques études sur des catalyseurs de type métalliques ou oxydes métalliques [38,39] et avec des catalyseurs de type sulfures métalliques [40,41].

Santillan-Jimenez et al. [42] ont étudié la désoxygénation de triglycérides et acides gras en hydrocarbures sur des catalyseurs de type Ni/C et Pd/C. Le catalyseur Ni/C tend à former des alcanes plus légers dans la gamme C10-C17, ce qui est intéressant pour des mélanges avec des carburants fossiles. Les différences entre les catalyseurs sont expliquées par l'acidité supérieure du catalyseur Ni/C, ce qui favorise l'adsorption des molécules et son craquage. Ces auteurs ont montré que le mécanisme réactionnel passe par la décarboxylation de produits intermédiaires des acides gras.

Snare et al. [43] ont mené une étude de désoxygénation d'acides gras et esters sur catalyseur de type Pd/C. Ces auteurs ont obtenu une sélectivité élevée en alcanes à partir de toutes les molécules testées, comme l'acide oléique, l'acide linoléique et le méthyl oléate. Sous une atmosphère riche en hydrogène, l'hydrodésoxygénation a été favorisée au dépens de la décarboxylation. En outre, l'isomérisation des acides gras peut aussi avoir lieu, avec migration des doubles liaisons avant l'hydrogénation et désoxygénation.

Morgan et al. [44] ont examiné le mécanisme de désoxygénation de triglycérides (tristéarine, trioléine et huile de soja) sur des catalyseurs Ni, Pd et Pt supportés sur charbon actif. Avec le catalyseur Ni/C, la conversion des triglycérides a produit des rendements élevés en alcanes et alcènes linéaires entre C5 et C17, avec une petite quantité d'alcane plus légers (C1-C4). Par rapport au Ni, les catalyseurs de Pd ou Pt ont montré une activité inférieure pour la désoxygénation et craquage des chaînes d'acides gras. Ces auteurs ont aussi montré que la sélectivité des produits craqués ou hydrogénés augmentait avec l'augmentation de l'insaturation de la charge. Une des voies réactionnelles suggérées pour la désoxygénation du triglycéride en alcanes C17 consiste dans la libération des acides gras par scission de la liaison C-O

suivi par élimination de CO_2 de l'acide.

Kubicka et Kaluza [45] ont aussi étudié la désoxygénation des triglycérides, mais cette fois-ci sur catalyseurs de type Ni, Mo et NiMo sulfurés supportés sur alumine. Les deux catalyseurs monométalliques ont montré des résultats complètement différents : avec le $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ seulement des alcanes de décarboxylation ont été obtenus, tandis qu'avec le $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ les alcanes ont été obtenus par la voie d'hydrodésoxygénation. Pour le catalyseur $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, un mélange d'alcanes d'hydrodésoxygénation et décarboxylation a été obtenue, avec aussi la formation de plusieurs composés oxygénés intermédiaires.

1.8. Cas particulier de la liquéfaction thermo-chimique

1.8.1. Liquéfaction hydrothermale

En ce qui concerne la transformation des algues, la liquéfaction hydrothermale est plus intéressante d'un point de vue économique que la gazéification et la pyrolyse, car ces deux dernières nécessitent un séchage préalable. Le séchage au soleil pratiqué dans certains pays peut être économiquement viable, mais cette étape prend trop de temps. La liquéfaction hydrothermale peut être apparentée à une technologie verte qui utilise l'eau comme seul solvant. Généralement, la liquéfaction hydrothermale permet de convertir la biomasse en bio-huile dans des conditions sous-critiques (au-dessous du point critique de l'eau, 374°C et 22 MPa) [46,47]. Ces conditions extrêmes bouleversent les propriétés physico-chimiques de l'eau en augmentant son acidité et provoquent de la corrosion, ce qui est l'un des inconvénients de cette technologie. La bio-huile obtenue à partir de micro-algues est similaire à un produit dérivé du pétrole, mais avec une viscosité et une teneur en oxygène et azote plus élevées (typiquement, 10-20%pds en O et 8-9%pds en N comparés à <1%pds dans le pétrole conventionnel) [46]. Pour être utilisée comme carburant dans les transports, la bio-huile nécessite donc un post-traitement pour éliminer l'oxygène et l'azote et diminuer la viscosité [48].

Plusieurs études abordent le procédé de liquéfaction hydrothermale de biomasse pour l'obtention de carburants [46-73]. Dans les années 70, des études innovantes de liquéfaction hydrothermale de biomasse cellulosique (en utilisant Na_2CO_3 comme catalyseur) pour former une bio-huile lourde ont été menées par une équipe au *Pittsburgh Energy Research Center* [49]. Depuis, la liquéfaction hydrothermale étant considérée comme une technologie intéressante pour la formation des carburants liquides à partir de biomasse humide a été appliquée à une large gamme de lipides contenus dans des microalgues et ses résidus et dans les macroalgues.

Comme cela a déjà été discuté précédemment, les microalgues sont riches en protéines, lipides et glucides. La nature des glucides, dépend fortement du type de microalgue considéré. L'amidon est surtout présent sous forme d'amylose et d'amylopectine dans les algues vertes et seulement sous forme d'amylose dans les algues rouges. Sous conditions de liquéfaction hydrothermale, l'amidon est rapidement

hydrolysé en monosaccharides avec une majorité de glucose. Ce glucose est rapidement converti en son isomère, le fructose. Le fructose est encore dégradé pour former des aldéhydes, comme le glycolaldéhyde et glycéraldéhyde. Enfin, de l'acide acétique, de l'acide formique et des composés aromatiques peuvent se former après fragmentation et déshydratation [46,50]. Dans le cas des protéines, l'hydrolyse se produit sur le carbone de la liaison C=O, conduisant à l'obtention d'acides aminés avec un rendement optimal à 250°C. Les liaisons peptidiques sont plus stables que les liaisons glycosidiques, ce qui rend l'hydrolyse des liaisons peptidiques lente en dessous de 230°C. Les acides aminés sont rapidement décarboxylés et désazotés pour former des hydrocarbures [46,50]. Certains produits de ces réactions sont les mêmes que ceux obtenus à partir des glucides. Les lipides se trouvent dans les micro-algues sous forme de triglycérides, glycolipides et phospholipides. Dans les conditions de liquéfaction hydrothermale, les triglycérides sont hydrolysés en acides gras et glycérol, lesquels sont présents plutôt dans la phase aqueuse et non pas dans la bio-huile. Les acides gras libres sont relativement stables, mais sont partiellement dégradés pour produire des alcanes à longue chaîne [51], ce qui peut être amélioré avec l'addition de NaOH ou KOH [46,50]. Lorsque l'ensemble de composés présents dans la biomasse sont soumis aux conditions de liquéfaction hydrothermale (entre 250 et 350°C, 5 et 20 MPa), les protéines, lipides et glucides sont hydrolysés et participent aux réactions représentées dans le schéma suivant:

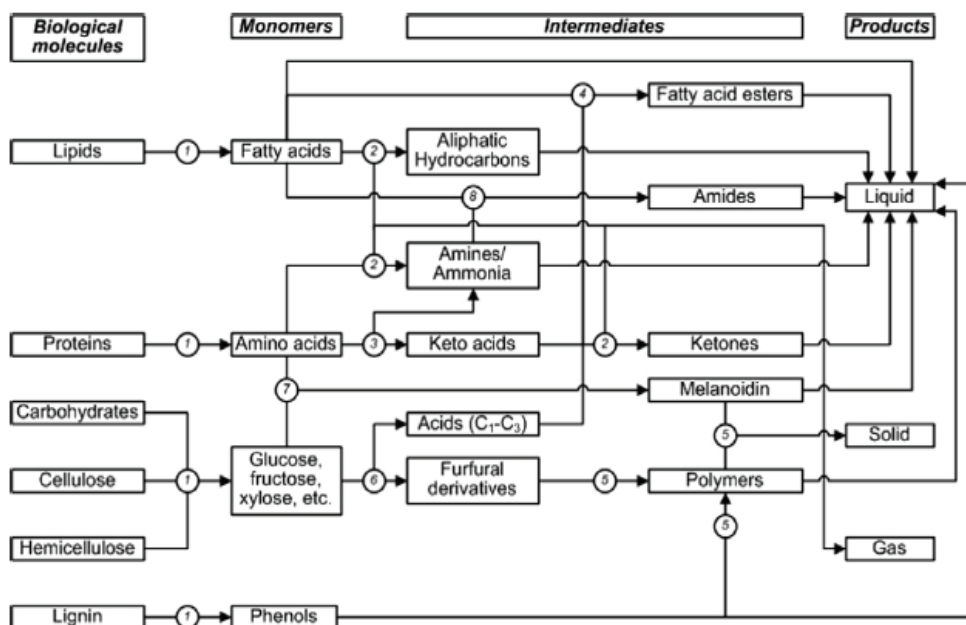


Fig. I. 17 – Possibles réactions des protéines, carbohydrates, lipides et autres molécules de la biomasse en liquéfaction hydrothermale : (1) hydrolyse, (2) décarboxylation, (3) déamination, (4) estérification, (5) polymérisation, (6) décomposition, (7) réaction de Maillard, (8) acylation [52]

Généralement, la liquéfaction hydrothermale d'une micro-algue est réalisée entre 200-370°C et 12-20 MPa, pendant 5-60 min dans l'eau sous-critique et avec ou sans catalyseur (catalyseurs basiques ou métalliques généralement). De l'hydrogène ou des gaz inertes (N₂, He) peuvent être ajoutés. La composition de la micro-algue a une forte influence sur le rendement en bio-huile et ses propriétés, et les conditions optimales peuvent être différentes selon la nature de micro-algue. Une microalgue avec une teneur élevée en lipides tend à un rendement en bio-huile plus élevé [53]. Cependant, l'utilisation de microalgues avec une teneur faible en lipides peut avoir des avantages environnementaux, car sa productivité est, en général, plus élevée par rapport aux microalgues riches en lipides.

L'effet du catalyseur, de la température et de la durée de réaction sur le rendement et les propriétés de la bio-huile ont été étudiés par Minowa et al. [54]. Dans cette étude, la microalgue étudiée est la *Dunaliella tertiolecta* avec 78,4%pds d'humidité. Dans un réacteur batch de 100 ml, les conditions opératoires sont des températures de 250, 300 et 340°C, un temps de résidence de 5 ou 60 min et catalyseur Na₂CO₃ de 0 – 5%pds par rapport à la microalgue sèche. Les produits incluent la bio-huile (extraite par dichlorométhane), une phase aqueuse, la phase gaz et un résidu solide. Les rendements obtenus varient entre 31 et 44%pds. La bio-huile obtenue à 340°C et 60 min de réaction a un pouvoir calorifique de 36 MJ kg⁻¹ et une viscosité 150-330 mPa.s, comparables aux valeurs typiques pour un carburant dérivé du pétrole (40 MJ kg⁻¹, 50-1000 mPa.s). Le gaz est composé principalement de CO₂. Le catalyseur, température et temps de réaction ont un impact considérable sur les propriétés de la bio-huile, mais plus modeste sur le rendement. Au rendement maximum obtenu à 300°C et 5 min de réaction, la viscosité de la bio-huile avec catalyseur était de 500 mPa.s, ce qui est très inférieur à la valeur obtenue sans catalyseur (14 000 mPa.s). Quand la température augmente, la viscosité diminue ainsi que la teneur en oxygène, alors que le pouvoir calorifique et les teneurs en carbone et hydrogène augmentent légèrement. La liquéfaction hydrothermale de *Microcystis viridis* a été étudiée en suivant une méthode similaire [55]. Le rendement optimal en bio-huile (environ 32%pds) a été obtenu à 340°C avec 5 %pds de Na₂CO₃ et pour un temps de réaction de 60 min.

Des températures plus élevées, allant jusqu'à 550°C, (donc au-dessus de la température critique de l'eau, 374°C) ont été aussi étudiées pour déterminer l'effet sur les rendements en bio-huile. Brown et al. [56] ont réalisé des tests avec *Nannochloropsis* entre 200-500°C et 60 min. Le rendement optimal (43 %pds) a été

obtenu à 350°C. Le rendement diminue légèrement entre 400-450°C, mais à 500°C on atteint seulement la moitié de la valeur optimale. En outre, les compositions de la bio-huile et du gaz changent avec la température. Les bio-huiles formées à plus basses températures contiennent des acides gras, des alcanes, des dérivés du stérol et des composés azotés hétérocycliques, avec majoritairement du CO₂ dans la phase gaz. Aux températures plus élevées, la bio-huile contient plus d'aromatiques polycycliques et le gaz contient des hydrocarbures légers (CH₄, C₂H₄, C₂H₆) mélangés au CO₂.

Plus récemment, la recherche sur la liquéfaction hydrothermale s'est focalisée sur la caractérisation détaillée des produits et la détermination de la relation entre la composition et les conditions opératoires [55,57 - 60]. La compréhension de la composition chimique des bio-huiles est nécessaire pour améliorer les étapes de post-traitement pour obtenir un produit de qualité supérieure. Yang et al. [55] ont étudié la liquéfaction hydrothermale de la *Microcystis viridis* en utilisant une méthode similaire à Monowa et al. [54]. La bio-huile a été séparée en quatre fractions par chromatographie en couche mince couplée à un détecteur FID. Les fractions contiennent des alcanes, des aromatiques, des résines et des asphaltènes. Les alcanes sont majoritairement des C₁₇-C₁₈ et les aromatiques sont principalement du naphthalène et du dibenzothiophène, lesquels sont des composés typiques présents dans les carburants dérivés du pétrole. La phase aqueuse a une concentration totale en azote de 998-1157 mg l⁻¹ et en phosphates de 2.47-5.38 mg.l⁻¹. Environ 50% de l'azote total est sous forme d'ammonium. Donc, ces auteurs ont suggéré que la phase aqueuse soit post-traitée pour pouvoir enlever l'azote et le phosphate avant d'éliminer cette phase. D'un autre côté, la culture de microalgues a besoin d'azote et phosphates comme nutriments, et cette fraction aqueuse qui contient ces composés pourrait potentiellement être recyclée et ré-utilisée pour la culture de nouvelles micro-algues [57,61,62].

Ross et al. [64] ont étudié l'effet des catalyseurs basiques (Na₂CO₃, KOH) et acides (acétique, formique) et de la température sur les propriétés et rendement de la bio-huile de *Chlorella vulgaris*, une microalgue riche en protéines, mais pauvre en lipides. Les réactions ont duré 1 h à 300 et 350°C. Le rendement en bio-huile suivait la tendance Na₂CO₃ > CH₃COOH > KOH > HCOOH. Les bio-huiles obtenues avec les catalyseurs basiques avaient des pouvoirs calorifiques supérieurs. Les bio-huiles, analysées par GC-MS, contenaient des aromatiques, phénols, composés azotés hétérocycliques, acides gras et amides d'acides gras. L'analyse élémentaire de la bio-huile mesure une teneur en oxygène significativement plus faible par rapport à une bio-

huile de pyrolyse (O/C de 0,1-0,2 contre environ 0,7 pour la bio-huile de pyrolyse). Le bilan global de l'azote montre qu'une large fraction de l'azote (environ 50%) est transférée dans la phase aqueuse sous forme d'ammonium. La teneur en azote des bio-huiles est de 4-6%pds. Cette forte teneur en azote est indésirable pour cause des émissions de NOx lors de sa combustion et des défis de post-traitement pour son élimination [57,63,73].

En ce qui concerne la catalyse hétérogène appliquée à la liquéfaction hydrothermale des microalgues, plusieurs études récentes ont été publiées dans la littérature. Typiquement, les rendements en bio-huile se situent entre 25-45%pds. Cependant, les propriétés de la bio-huile, qui inclue les pouvoirs calorifiques et la distribution des composés, sont très influencées par la méthode de conversion et le type de micro-algue. L'utilisation des catalyseurs hétérogènes a été reportée récemment pour la production d'une bio-huile de qualité supérieure avec une teneur très faible d'oxygène.

La conversion des triglycérides en présence de Ni/Al₂O₃ a été reporté comme une technique de choix. A une température de 350°C et sous des pressions de 150-200 bar les triglycérides sont convertis en acides gras et puis en alcanes [57,71]. L'utilisation de catalyseur à base de métaux nobles (Pd, Pt) a montré une grande efficacité dans la désoxygénation d'acides gras en alcanes avec de plus, de bons rendements en bio-huile [48,49,71].

1.8.2. Conversion par solvololyse

Lorsque le solvant utilisé dans la liquéfaction n'est pas de l'eau, on parle de liquéfaction par solvololyse.

Le choix du solvant peut avoir aussi de l'influence sur les caractéristiques et le rendement de la bio-huile. Zhang et al. [52] ont étudié la liquéfaction de *Chlorella pyrenoidosa* dans l'éthanol, ce qui a permis l'obtention d'un rendement en bio-huile de 71,3 %pds, significativement supérieur aux conversions obtenues dans les mêmes conditions dans l'eau. A plus de 240°C, la température critique de l'éthanol est déjà dépassée et la liquéfaction est favorisée avec l'obtention d'une bio-huile moins riche en oxygène. Yuan et al. [74] ont aussi étudié l'emploi de l'éthanol et du méthanol comme solvants pour la liquéfaction de la spiruline. Ces auteurs concluent que, généralement, un solvant protique permet une conversion de micro-algues et un rendement en bio-huile plus élevées. Cependant, il faut trouver un compromis entre les propriétés,

quantité et composition de la bio-huile en fonction du solvant utilisé. Avec l'utilisation de l'éthanol, le mécanisme réactionnel est sûrement différent de celui proposé par Zhang et al. [52], qui conduit à la formation d'autres composés tels que les esters.

Nous pouvons donc trouver de nombreuses études de liquéfaction hydrothermale et de solvolysse appliquées aux micro-algues dans la littérature qui conduisent à des liquides potentiellement valorisables en produits chimiques ou en carburants et nous avons pu constater que l'apport catalytique améliore généralement la conversion et le rendement en bio-huile.

1.8.3. Utilisation d'un catalyseur

Dans le Tableau I. 5, nous indiquons les principaux catalyseurs utilisés dans des réactions de liquéfaction hydrothermale et solvolysse de micro-algues.

Tableau I. 5 – Catalyseurs employés pour la liquéfaction hydrothermale des microalgues

Catalyseurs		
Acides	CH ₃ COOH	[64]
	HCOOH	[64], [65]
	Zéolite	[52],[66]
Basiques	KOH	[64]
	Na ₂ CO ₃	[64], [65], [67], [68], [69], [70]
Métalliques	Pd/C	[66]
	Pt/C	[48], [66]
	Pt/Al ₂ O ₃	[71]
	Ru/C	[66]
	Ni/SiO ₂ -Al ₂ O ₃	[66]
	Ni/Al ₂ O ₃	[71]
	CoMo/Al ₂ O ₃	[66], [71]
Fe(CO) ₅ -S	[72]	
Sans catalyseur	[51],[56],[57],[68],[70],[72],[73],[74]	

La comparaison des catalyseurs ne peut pas être effectuée en termes des rendements obtenus en bio-huiles, d'une façon absolue, car les conditions opératoires utilisées sont très variables selon les publications examinées. Pourtant nous pouvons lister quelques caractéristiques ou propriétés intéressantes obtenues avec ou sans catalyseur et également indiquer les résultats plutôt défavorables :

Catalyseurs avec les résultats plus intéressants :

Pd/C – efficace dans la désoxygénation d'acides gras en alcanes ; obtention de bons rendements en bio-huile (>50%) ;

Pt/Al₂O₃ – favorise la conversion des lipides, formation d'alcanes ;

Pt/C – bon rendement en bio-huile, favorise la formation d'alcanes ;

Ru/C – rendement élevé par rapport à l'absence de catalyseur ;

Sans catalyseur – meilleurs rendements avec des micro-algues riches en protéines et/ou cendres.

Catalyseurs avec résultats non favorables :

Na₂CO₃ – favorise la décarboxylation des carbohydrates ; pas performant avec microalgues riches en protéines ; augmente la quantité de résidu solide.

KOH – rendements décevants pour cause de la solubilisation des produits organiques dans la phase aqueuse

HCOOH – formation trop importante de gaz (décomposition en CO et H₂) ; rendement supérieur aux autres catalyseurs acides et basiques étudiés (avec *Spiruline*, CH₃COOH, KOH, Na₂CO₃), mais inférieur au cas d'absence de catalyseur.

CoMo/Al₂O₃ – résultats contradictoires ; avec *Nannochloropsis* et les mêmes conditions opératoires, nous trouvons des rendements inférieurs et supérieurs au cas de l'absence de catalyseur.

Ni/Al₂O₃ – promotion de la gazéification et décarboxylation, rendements faibles.

En conclusion, l'absence de catalyseur semble être une bonne option pour la liquéfaction hydrothermale de la spiruline (riche en protéines). Si nous sommes en présence d'une micro-algue riche en lipides, les catalyseurs à base de métaux nobles supportés (Pd/C, Pt/C, Pt/Al₂O₃) représente une bonne alternative pour l'obtention d'un rendement en bio-huile élevé, avec formation d'alcane.

1.8.4. Types de produits obtenus

Tableau I. 6 – Produits obtenus après liquéfaction hydrothermale des microalgues

Algues	Catalyseurs	Produits
Chlorella vulgaris	Na ₂ CO ₃	Phénols, dérivés pypéridine, C₁₆, C₁₇ (A)
	Sans cata, HCOOH	A+ amides aliphatiques et acides gras
Nannochloropsis	Sans cata, HCOOH	Acides gras, hétérocycles azotés (B)
	Na ₂ CO ₃	B + phytol, dérivés phénol, C₁₆
	Pd/C	Acides gras (palmitique et palmitoléïque), alcanes
Spiruline	Na ₂ CO ₃	Pyrroles, indoles, C₁₆, C₁₇ (C)
	Sans cata, HCOOH	C + amides aliphatiques
Porphyridium	Na ₂ CO ₃	Phénols, indoles, phytol (D)
	Sans cata	D + dérivés pyrrole
	HCOOH	D + Amides aliphatiques, acides gras

1.8.5. Effet de la température

En général, il y a une augmentation du rendement en bio-huile avec la l'augmentation de la température jusqu'à un optimum. Entre 350-360°C, le rendement atteint un maximum, donc le rendement est optimal en conditions sous critiques [51]. Au-dessus de ces températures, la réaction se réalise en conditions supercritiques, ce qui conduit à la formation de molécules plus légères (pas récupérées dans la bio-huile car volatils) et plus lourdes (qui restent dans le résidu solide).

Quand la température est suffisante, on assiste une conversion importante de la biomasse. La sélection de la température optimale est une étude difficile, car les propriétés de l'eau changent rapidement sous conditions quasi-supercritiques. L'influence de la température dans le rendement en bio-huile semble être séquentielle. Initialement, l'augmentation de température augmente le rendement. Lorsque le rendement atteint son maximum une plus forte température engendre une inhibition de la liquéfaction. Une température très élevée est, de toutes façons peu appropriée pour la production de bio-huiles en termes de coûts opérationnels. En effet, les décompositions secondaires et réactions de Bourdard sont favorisées, ce qui conduit à la formation de gaz. De plus, la recombinaison de radicaux libres conduit à la formation de charbon [75]. Ces deux mécanismes deviennent dominants à températures élevées (supercritiques), ce qui réduit la production de bio-huile. En outre, à températures inférieures à 280°C, la décomposition incomplète des composés dans la biomasse ne permet pas l'obtention de bons rendements. Nous pouvons donc prévoir que la température optimale pour l'obtention d'un bon rendement en bio-huile doit se situer entre 300 et 350°C. Xu et Etcheverry [76] ont étudié l'effet de conditions sous- et super-critiques dans la liquéfaction de poudre de pin gris sous pression d'hydrogène. Sous 20 bar d'hydrogène, une augmentation de température de 220 à 350°C a conduit à une augmentation de 25% du rendement en bio-huile. La diminution de la dégradation vers 300°C a été attribuée à la répolymérisation et cyclisation des fragments formés.

1.8.6. Effet de la pression

La pression assure un milieu monophasique dans des conditions sous- ou super-critiques, ce qui est primordial pour éviter des dépenses d'énergie due au changement de phase du solvant. Un système biphasique nécessite plus d'énergie

pour maintenir sa température. La pression augmente aussi la densité du solvant. Si le milieu a une densité élevée, la diffusion entre le solvant et les molécules de la biomasse est plus efficace, ce qui conduit à une meilleure décomposition. Cependant, quand des conditions super-critiques sont atteintes, la pression a peu d'effet sur le rendement en bio-huile [77 - 80]. Ce fait est dû à la faible influence de la pression sur les propriétés de l'eau ou du solvant utilisé quand nous sommes en conditions super-critiques. Sangon et al. [77] ont observé qu'une augmentation de pression de 70 à 120 bar augmente légèrement le rendement en bio-huile sous conditions supercritiques. En présence de catalyseur, l'augmentation de la pression conduisait à une perte de rendement, pour cause de densité trop élevée du solvant qui rend les sites actifs inaccessibles.

Pour la pression, nous pouvons aussi ajouter du gaz avant la réaction, ce qui peut être avantageux selon les conditions de réaction. Dans la plupart des cas, la liquéfaction hydrothermale est réalisée en absence d'hydrogène. Toutefois, une étude a été menée pour comparer à la fois l'effet du catalyseur et de l'hydrogène sur les rendements et la composition de la bio-huile. Dans cette étude, la présence d'hydrogène semble être bénéfique si le catalyseur est absent ; d'autre part, si le catalyseur est présent, la présence d'hydrogène semble être défavorable [48,66].

1.8.7. Effet du temps de résidence

Plusieurs auteurs ont étudié l'effet du temps de résidence sur la liquéfaction hydrothermale [81 - 85], ce qui peut définir la composition des produits et la conversion de la biomasse. Pour la liquéfaction hydrothermale de la biomasse, des temps de résidence courts sont normalement préférables. Yan et al. [85] ont observé une augmentation négligeable dans les rendements en bio-huile pour des temps de résidence plus longs. Qu et al. [81] ont observé une diminution dans le rendement en bio-huile pour des temps de résidence plus longs et le contraire pour les temps de résidence plus courts. Dans le milieu réactionnel, des réactions secondaires et tertiaires peuvent se produire. Ces réactions peuvent convertir les intermédiaires lourds en liquides, gaz et résidus solides. Généralement, le rendement en bio-huile diminue après 2 heures de réaction pour cause de polymérisation et/ou condensation des produits formés, avec également la formation d'une quantité supérieure de gaz [86].

Tableau I. 7 – Rendements en bio-huile obtenus dans la littérature

Référence	Microalgue	T(°C)	t(h)	Catalyseur	$\eta_{\text{bio-huile}}(\% \text{pds})$
Toor et al. [51]	<i>Spiruline</i>	350	0,5	-	38
	<i>Nannochloropsis salina</i>	310	0,5	-	46
Ross et al. [64]	<i>Chlorella vulgaris</i>	350	1	Na ₂ CO ₃	27
	<i>Spiruline</i>	350	1	Na ₂ CO ₃	20
Biller et Ross [65]	<i>Chlorella vulgaris</i>	350	1	-	36
	<i>Nannochloropsis occulata</i>	350	1	-	35
	<i>Porphyridium cruentum</i>	350	1	Na ₂ CO ₃	27
	<i>Spirulina</i>	350	1	-	29
Duan et Savage [66]	<i>Nannochropsis sp.</i>	350	1	Pd/C	57
Jena et al. [70]	<i>Spiruline</i>	350	1	-	40
Vardon et al. [73]	<i>Scenedesmus</i>	300	0,5	-	45
	<i>Spiruline</i>			-	31

1.9. Valorisation des bio-huiles de liquéfaction hydrothermale

Les rendements élevés en bio-huile et son pouvoir calorifique élevé confirment la liquéfaction hydrothermale comme technique d'excellence pour la récupération d'énergie à partir de la biomasse algale. Récemment, des techniques de valorisation de bio-huiles ont été étudiées, comme l'hydrotraitement. Dans le cas de la Spiruline, les bio-huiles ont toujours une teneur élevée en azote, ce qui n'est pas acceptable pour cause des émissions de NO_x pendant sa combustion. Les composés azotés cycliques peuvent être problématiques, car ils ont besoin d'être hydrogénés avant l'hydrogénolyse de la liaison C-N et aussi sa basicité peut empêcher les réactions d'hydrotraitement car ils restent adsorbés sur les sites acides [87].

Donc, d'autres alternatives devront être nécessaires pour diminuer les teneurs en azote dans les bio-huiles. En outre, la réduction du poids moléculaire moyen de la bio-huile et sa viscosité doivent être aussi nécessaires. Ceci peut être effectué pendant l'hydrotraitement avec des catalyseurs appropriés [88]. Les catalyseurs testés dans la littérature correspondent surtout au type CoMo et NiMo supportés sur alumine, quelques zéolithes et des métaux nobles (Pt, Pd).

En ce qui concerne les catalyseurs avec métaux nobles, Duan et al. [89] ont étudié l'hydrotraitement de la bio-huile de liquéfaction hydrothermale de *Chlorella pyrenoidosa* sur un catalyseur Pt/ γ -Al₂O₃ en conditions supercritiques, avec des rendements de 60%pds en bio-huile hydrotraitée (surtout composé par alcanes). Duan et Savage [90] ont utilisé un catalyseur Pd/C pour hydrotraiter une bio-huile de *Nannochloropsis sp.* à 400°C et ont obtenu une huile avec des propriétés similaires au carburants dérivés de sources fossiles.

Li et Savage [91] ont effectué un hydrotraitement d'une bio-huile de *Nannochloropsis sp.* sur une zéolithe HZSM-5, avec production d'alcanes à 400°C composé par 95% de C et H et avec 87% de l'énergie contenu dans la bio-huile de départ.

1.10. Références bibliographiques

- [1] Shell Sustainability Report 2011,
http://reports.shell.com/sustainability-report/2011/servicepages/downloads/files/entire_shell_sr11.pdf
- [2] EERE, *Biomass multi-year program plan*, 2012,
http://www1.eere.energy.gov/biomass/pdfs/mypp_april_2012.pdf
- [3] BP Energy Outlook 2030,
http://www.bp.com/liveassets/bp_internet/globalbp/globalbp_uk_english/reports_and_publications/statistical_energy_review_2008/STAGING/local_assets/2010_downloads/2030_energy_outlook_booklet.pdf
- [4] S.A. Marcott, J.D. Shakun, P. U. Clark, A.C. *Mix Science*, 2013, 1198-1201
- [5] R. Pate, G. Klise, B. Wu, *Applied Energy*, 2011, **88**, 3377-3388
- [6] A.F. Clarens, H. Nassau, E.P. Resurreccion, M.A. White, L.M. Colosi, *Environ. Sci. Technol.*, 2011, **45**, 7554-7560
- [7] L. Brennan, P. Owende, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2010, **14**, 557-577
- [8] T.M. Mata, A.A. Martins, N.S. Caetano, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2010, **14**, 217-232
- [9] J.P. Cadoret, O. Bernard, *La production de biocarburants lipidique avec des microalgues: promesses et défis*, *Journal de la Société de Biologie*, **202** (3), 201-211
- [10] L. Gouveia, A.P. Batista, I. Sousa, A. Raymundo, N.M. Bandarra, *Microalgae in novel food products*, *Food chemistry Research Developments*, Nova Publishers, 75-112
- [11] J. Singh, S. Gu, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2010, **14**, 2596-2610
- [12] T.L. Chacón-Lee, G.E. González-Mariño, *Microalgae for “Healthy” Foods – Possibilities and Challenges*, *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, **9** (6), 655-675
- [13] F. Shi, P. Wang, Y. Duan, D. Link, B. Morreale, *RSC Adv.*, 2012, **2**, 9727-9747
- [14] U. Jena, K.C. Das, *Production of Biocrude Oil from Microalgae via Thermochemical Liquefaction Process*, Amer. Soc. Agricultural & Biological Engineers, St Joseph, 2009
- [15] T.J. Lundquist, *A Realistic Technology and Engineering Assessment of Algae Biofuel Production*, Energy Biosciences Institute, University of California, 2010

- [16] K.L. Terry, L.P. Raymond, *Enzyme and Microbial Technology*, 1985, **7**(10), 474-487
- [17] C.U. Ugwu, H. Aoyagi, H. Uchiyama, *Bioresource Technology*, 2008, **99**, 4021–4028
- [18] Y. Chisti, *Biotechnology Advances*, 2007, **25**, 294–306
- [19] A.P. Carvalho, L.A. Meireles, F.X. Malcata, *Biotechnology Progress*, 2006, **22**, 1490-1506
- [20] J. Singh, S. Gu, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2010, **14**, 2596-2610
- [21] A. Sanchez Miron, A.C. Gómez, F.G. Camacho, E.M. Grima, Y. Chisti, *J. Biotechnol.*, 1999, **70**, 249-270
- [22] Y. Chisti, *Trends in Biotechnology*, 2008, **26**, 126-131
- [23] B. Nelissen, A. Wilmotte, J.M. Neefs, R. De Wachtern, *System. Appl. Microbiol.*, 1994, **17**, 206-210.
- [24] E. Bujard, J. Bracco, J. Mauron, F. Mottu, “*Composition and Nutritive Value of Blue Green Algae (Spirulina) and Their Possible Use in Food Formulations*”, 3rd International Congress of Food Science and Technology, Washington, 1970.
- [25] M. Quillet, *Recherches sur les substances glucidiques élaborées par la spiruline*, Annales de la nutrition et de l'alimentation, 29, 553-561
- [26] P. McKendry, *Bioresource Technology*, 2002, **83**(1), 47–54.
- [27] A. Patil, K. Kinoshita, H. Nakamura, *International Journal of Molecular Sciences*, 2008, **9**(7), 1188–1195.
- [28] H.B. Goyal, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2008, **12**(2), 504–17.
- [29] Y. Dote, S. Sawayama, S. Inoue, T. Minowa, S. Yokoyama, *Fuel*, 1994, **73**(12), 1855–1857.
- [30] A. Demirbas, *Recovery Utilization and Environmental Effects*, 2006, **28**(10), 933–40.
- [31] A. Demirbas, *Energy Conversion and Management*, 2001, **42**(11), 1357–1378.
- [32] P. McKendry, *Bioresource Technology*, 2002, **83**(1), 55–63.
- [33] C.M. Beal, *BioEnergy Res.*, 2011, **4**, 36-60
- [34] E. Furimsky, *Catalysis Reviews-Science and Engineering* 25 (1983) 421. E. Furimsky, *Appl. Catal. A*, 2000, **199**, 147.
- [35] Thèse V. N. Bui (2008) Université Lyon 1.
- [36] A. Y. Bunch, U. Ozkan, *Journal of Catalysis*, 2002, **206**, 206, 177-187.

- [37] E.-M. Ryymin, M. L. Honkela, T.-R. Viljava, A. O. I. Krause, *Appl. Catal. A*, 2009, **358**, 42-48.
- [38] M. J. Mendes, O. A. A. Santos, E. Jordao, A. M. Silva, *Appl. Catal. A*, 2001, **217**, 253-262.
- [39] L. Boda, G. Onyestyak, H. Solt, F. Lonyi, J. Valyon, A. Thernesz, *Appl. Catal. A*, 2010, **374**, 158-169.
- [40] D. Kubickan, P. Simacek, N. Zilkova, *Top. Catal.*, 2009, **52**, 161-168.
- [41] B. Donnis, R. G. Egeberg, P. Blom, K. G. Knudsen, *Top. Catal.*, 2009, **52**, 229-240.
- [42] E. Santillan-Jimenez, T. Morgan, J. Lacny, S. Mohapatra, M. Crocker, *Fuel*, 2013, **103**, 1010-1017
- [43] M. Snare, I. Kubicková, P. Mäki-Arvela, D. Chichova, K. Eränen, D. Yu. Murzin, *Fuel*, 2008, **87**, 933-945
- [44] T. Morgan, D. Grubb, E. Santillan-Jimenez, M. Crocker, 2010, **53**, 820-829
- [45] D. Kubicka and L. Kaluza, *Applied Catalysis A*, 2010, **372**, 199-208
- [46] A.A. Peterson, F. Vogel, R.P. Lachance, M. Fröling, M.J. Antal, Jr., J.W. Tester *Energy Environ. Sci.*, 2008, **1**, 32-65
- [47] S.P.Zou, Y. Wu, M. Yang, C. Li, J. Tong, *Energy Environ. Sci.*, 2010, **3**, 1073-1078
- [48] P. Duan, P. Savage, *Bioresource Technology*, 2011, **102**, 1899-1906
- [49] H.R. Appell, *Report of Investigations 8013*, Washington DC : Bureau of Mines, 1975
- [50] S.S. Toor, L. Rosendahl, A. Rudolf, *Energy*, 2011, **36**, 2328-2342
- [51] S.S. Toor, H. Reddy, S. Deng, J. Hoffmann, D. Spangsmark, L.B. Madsen, J.B. Holm-Nielsen, L.A. Rosendahl, *Bioresource Technology*, 2013, **131**, 413-419
- [52] J. Zhang, W.T. Chen, P. Zhang, Z. Luo, Y.Zhang, *Bioresource Technology*, 2013, **133**, 389-397
- [53] D.L. Barreiro, W. Prins, F. Ronsse, W. Brilman, *Biomass and Bioenergy*, 2013, **53**, 113-127
- [54] T. Minowa, S. Yokoyama, M. Kishimoto, T. Okakura, *Fuel*, 1995, **74**, 1735-1738
- [55] Y.F. Yang, C.P. Feng, Y. Inamori, T. Maekawa, *Resour. Conserv. Recycl.*, 2004, **43**, 21-33
- [56] T.M. Brown, P. Duan, P.E. Savage, *Energy Fuels*, 2010, **24**, 3639-3646
- [57] L.G. Alba, C. Torri, C. Samori, J. van der Spek, D. Fabbri, S.R.A. Kersten, D.W.F. (Wim) Brilman, *Energy Fuels*, 2012, **26**, 642-657

- [58] C. Torri, L.G. Alba, C. Samori, D. Fabbri, D.W.F. Brilman, *Energy Fuels*, 2012, **26**, 658-671
- [59] D.R. Vardon, B.K. Sharma, J. Scott, G. Yu, Z. Wang, L. Schideman, Y. Zhang, T.J. Strathmann, *Bioresource Technology*, 2011, **102**, 8295-8303
- [60] P.J. Valdez, J.G. Dickinson, P.E. Savage, *Energy Fuels*, 2011, **25**, 3235-3243
- [61] G. Yu, Y. Zhang, L. Schideman, T. Funk, Z. Wang, *Energy Environ. Sci.*, 2011, **4**, 4587-4595
- [62] T. Minowa and S. Sawayama, *Fuel*, 1999, **78**, 1213-1215
- [63] K. Anastasakis and A.B. Ross, *Bioresource Technology*, 2011, **102**, 4876-4883
- [64] A.B. Ross, P. Biller, M.L. Kubacki, H. Li, A. Lea-Langton, J.M. Jones, *Fuel*, 2010, **89**, 2234-2243
- [65] P. Biller, A.B. Ross, *Bioresource Technology*, 2011, **102**, 215-225
- [66] P. Duan, P. E. Savage, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2011, **50**, 52-61
- [67] D. Zhou, L. Zhang, S. Zhang, H. Fu, J. Chen, *Energy & Fuels*, 2010, **24**, 4054-4061
- [68] Y. F. Yang, *Resources, Conservation and Recycling*, 2004, **43**, 21-33
- [69] Z. Shuping, W. Yulong, Y. Mingde, I. Kaleem, L. Chun, J. Tong, *Energy*, 2010, **35**, 5406-5411
- [70] U. Jena, K.C. Das, J.R. Kastner, *Applied Energy*, 2012, **98**, 368-375
- [71] P. Biller, R. Riley, A.B. Ross, *Bioresource Technology*, 2011, **102**, 4841-4848
- [72] T. Matsui, A. Nishihara, C. Ueda, M. Ohtsuki, N. Ikenaga, T. Suzuki, *Fuel*, 1997, **76**, 1043-1048
- [73] D. R. Vardon, B.K. Sharma, G.V. Blazina, K. Rajagopalan, T.J. Strathmann, *Bioresource Technology*, 2012, **109**, 178-187
- [74] X. Yuan, J. Wang, G. Zeng, H. Huang, X. Pei, H. Li, Z. Liu, M. Cong, *Energy*, 2011, **36**, 6406-6412
- [75] A.Z. El-Rub, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2004, **43**, 6911-6919
- [76] C. Xu, T. Etcheverry, *Fuel*, 2008, **87**, 335-345
- [77] S. Sangon, S. Ratanavahara, S. Ngamprasertsith, P. Prasassarakich, *Fuel Process Technol.*, 2006, **87**, 201-207
- [78] S.R.A. Kersten, B. Potic, W. Prins, W.P.M. van Swaaij, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2006, **45**, 4169-4177
- [79] B.M. Kabyemela, M. Takigawa, T. Adschiri, R. M. Malaluan, K. Arai, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1998, **37**, 357-361

- [80] B.M. Kabyemela, T. Adschiri, R.M. Malaluan, K. Arai, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1997, **36**, 1552-1558
- [81] Y. Qu, X. Wei, C. Zhong, *Energy*, 2003, **28**, 597-606
- [82] C. Xu, J. Lancaster, *Water Res.*, 2008, **42**, 1571-1582
- [83] Z. Hai-Feng, X. Su, D. Sun, R. Zhang, J. Bi, *J. Fuel. Chem. Technol.*, 2007, **35**, 487-491
- [84] S. Xiaoli, Y. Zhao, R. Zhang, J. Bi, *Fuel Process Technol.*, 2004, **85**, 1249-1258
- [85] Y. Yan, J. Xu, T. Li, Z. Ren, *Fuel Process Technol.*, 1999, **60**, 135-143
- [86] D. Boocock, *Can. J. Chem. Eng.*, 2009, **63**, 627-633
- [87] E. Furimsky, F.E. Massoth, *Catalysis Reviews: Science & Engineering*, 2005, **47**(3), 297-489
- [88] A. V. Bridgewater, *Biomass and Bioenergy*, 2012, **38**, 68-94
- [89] P. Duan, X. Bai, Y. Xu, A. Zhang, F. Wang, L. Zhang, J. Miao, *Fuel*, 2013, **109**, 225-233
- [90] P. Duan, P.E. Savage, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2011, **104**, 136-143
- [91] Z. Li, P.E. Savage, *Algal Research*, 2013, **2**, 154-163

2. Techniques expérimentales

Dans ce chapitre, nous présentons les méthodes utilisées pour la conversion des microalgues et des mélanges riches en triglycérides, ainsi que les techniques de caractérisation des réactifs et produits obtenus.

2.1. Test catalytique d'hydroconversion avec molécule modèle – Glycéryl Trioctanoate - et avec charge réelle – Huile de poisson et Huile de Nannochloropsis

Toutes les réactions ont été réalisées dans un autoclave qui est un réacteur de type Batch fermé avec un volume de 250 mL. Le système d'agitation est constitué d'une turbine à 4 pales, chacune étant percée d'un canal, permettant l'obtention d'une très bonne dispersion du gaz dans la phase liquide. Pour les tests avec molécule modèle, on a préparé une solution à 10% pds du réactif (4 g de Glycéryl Trioctanoate – ou GTO) qui sont dissous dans 40 g de solvant (dodécane ou décane). Pour chaque réaction, 132 mg de catalyseur ont été utilisés (CoMo/Al₂O₃ ou NiMoS/Al₂O₃). Le mélange réactionnel est introduit dans le réacteur et le système est fermé. Afin d'éviter la contamination par l'air, l'azote barbotte dans la solution pendant 15 min. Le réacteur est ensuite chauffé sous agitation jusqu'à la température de réaction de 350°C. L'hydrogène est ajouté à chaud (pression de 40 ou 70 bar). Un test a aussi été effectué avec l'acide octanoïque, avec les mêmes conditions massiques du GTO. Le début de réaction est considéré au moment que les conditions opératoires sont constantes. Des échantillons ont été prélevés chaque heure pendant 5 heures de réaction. Pour les gaz, une analyse μ -GC a été utilisée (récupération des gaz à froid dans sac en kevlar).

Tableau II. 1 – Conditions opératoires des tests avec molécule modèle GTO (G1-G5) et acide octanoïque (G5)

Test	Réactif	Catalyseur	Pression H ₂ (bar)
G0	GTO	Sans catalyseur	70
G1		NiMoS/Al ₂ O ₃	40
G2		CoMoS/Al ₂ O ₃	
G3		NiMoS/Al ₂ O ₃	70
G4		CoMoS/Al ₂ O ₃	
G5	Acide octanoïque	NiMoS/Al ₂ O ₃	

Les échantillons ont été analysés par chromatographie en phase gazeuse avec détecteur FID. La colonne employée est une colonne capillaire DB-5 de 30 m de longueur, $0,25 \cdot 10^{-6}$ m d'épaisseur, et $0,32 \cdot 10^{-3}$ m de diamètre intérieur et remplie d'une phase apolaire. Le gaz vecteur utilisé est l'azote, et le programme de température de l'analyse : 10 minutes à 60°C, montée en température à 300°C (6°C/min) et palier de 10 minutes à cette température. Nous avons aussi utilisé la chromatographie gazeuse à deux dimensions (GCxGC-MS) et les conditions d'analyse sont décrites dans le sous-chapitre 2.4.

Les temps de rétention des produits de la réaction de l'hydroconversion du GTO obtenus sur les différents catalyseurs et les coefficients de réponse relatifs respectifs (détecteur FID) sont reportés dans le tableau suivant :

Tableau II. 2 – Temps de rétention des composés de l'hydroconversion du GTO et facteurs de réponse molaire

Composé	Temps de rétention (min)	Réponse molaire relative
Heptane	0,47	3,43
Octane	0,62	3,00
Octanal	1,93	3,43
Octanol	3,06	3,24
Acide octanoïque	13,96	3,43
Octanoate de propyle	14,43	2,40
Diheptyl cétone	20,20	1,71
Octanoate d'octyle	21,89	1,60
GDO	28,36	1,41
GTO	33,88	1,00

Des huiles de poisson et de microalgue *Nannochloropsis* nous ont été fournies par M. Paul Lozano du CIRAD à Montpellier. Ces huiles ont été obtenues par extraction au CO₂ supercritique.

Pour les tests avec charge réelle, nous avons préparé un mélange à 10% pds du réactif (4 g d'huile de poisson ou de *Nannochloropsis*) qui sont dissous dans 40 g de solvant (dodécane). Les masses de catalyseur (NiMoS/Al₂O₃) varient entre 200 mg et 1 g et la température de réaction est de 350°C. La procédure de démarrage est identique à celle employé pour les tests avec molécule modèle, sauf le moment d'ajout d'hydrogène. Avec les charges réelles, l'hydrogène a été introduit à froid pour éviter une formation précoce de coke ayant pour conséquence la désactivation du catalyseur

(car ces mélanges complexes contiennent une concentration importante de précurseurs de coke).

Tableau II. 3 - Conditions opératoires des tests avec charge réelle

Test	Charge	m_{Cata} (g)	t (h)
P1	Huile de poisson	0,2	5
P2		0	5
N1	Huile de Nannochloropsis	1	5
N2		0,2	5
N3		1	14
N4		0,2	10

Les échantillons ont été analysés par chromatographie en phase gazeuse avec détecteur FID (GC-FID) et détecteur MS (GC-MS) et aussi chromatographie bidimensionnelle (GCxGC-MS). Pour le GC-FID, la colonne employée est une colonne capillaire ZB-HT1 de 5 m de longueur, $0,1 \cdot 10^{-6}$ m d'épaisseur, et $0,53 \cdot 10^{-3}$ m de diamètre intérieur et remplie d'une phase apolaire. Le gaz vecteur utilisé est l'azote, et le programme de température de l'analyse : 10 minutes à 40°C, montée en température à 400°C (10°C/min) et palier de 10 minutes à cette température. Pour le GC-MS (QP2010S Shimadzu), la colonne employée est une capillaire OPTIMA-5 ACCENT de 30 m de longueur, $0,25 \cdot 10^{-6}$ m d'épaisseur, et $0,25 \cdot 10^{-3}$ m de diamètre intérieur et remplie d'une phase apolaire. Enfin, pour la GCxGC-MS, les caractéristiques et programme de température sont décrites dans le sous-chapitre 2.4.

Les temps de rétention des produits de la réaction de l'hydroconversion de l'huile de poisson et de *Nannochloropsis* et les coefficients de réponse respectifs (détecteur FID) sont reportés dans le tableau suivant :

Tableau II. 4 - Temps de rétention des principaux composés de l'hydroconversion des charges réelles et facteurs de réponse

Composé	Temps de rétention (min)	Facteur de réponse (ppm)
C6	0,46	0,0067
C7	0,51	
C9	0,79	
C10	1,20	
C13	4,15	
C14	5,24	
C15	6,46	
C16	7,63	
C17	6,37	
C18	9,98	
C19	10,7	
C20	11,6	
Acide myristique	9,43	0,0075
Acide palmitoléique	11,4	
Acide palmitique	11,6	
Acide oléique	12,8	
EPA	14,2	
DHA	15,3	0,0088
GTO	19,2	
GTP	30,6	0,0052

Cette fois-ci, les facteurs de réponse ne sont pas obtenus par calcul théorique, mais par étalonnage préalable. Le facteur de réponse des alcanes et des acides gras est pris comme une valeur moyenne. Ceux-ci ont été calculés par l'équation suivante :

$$f_{Ri} = \frac{C_i}{A_i} \quad (\text{Eq. II. 1})$$

avec f_{Ri} le facteur de réponse du composé i , C_i la concentration du composé i dans le mélange (ppm), A_i l'aire du pic du composé i .

2.2. Liquéfaction hydrothermale

Les conditions expérimentales générales relatives aux tests de liquéfaction hydrothermale des microalgues sont les suivantes :

- Réacteur batch agité mécaniquement, T : 250-320°C, masse de spiruline et d'eau variables (cf Tableau II. 5) introduites au départ dans le réacteur, pression d'hydrogène de 0 ou 30 bar, vitesse d'agitation de 500 r.p.m. temps de réaction 0,5-3 h.
- La température de réaction est obtenue par une montée progressive de 5°C/min et le temps de réaction est dit initial à partir du moment où la température est égale à la valeur désirée.
- Lorsque le temps de réaction est atteint, l'agitation mécanique et le chauffage sont stoppés et le réacteur est refroidi avant la récupération et séparation des différents produits : les gaz (qui sont prélevés dans des sacs en kevlar pour être analysés en μ -GC) ; les liquides et les solides.
- Chaque test est caractérisé par un bilan matière et un rendement en bio-huile que l'on essaiera de maximiser.
- Dans tous les tests on appellera conditions de départ celles du test au moment du démarrage à froid et conditions initiales (t_0) celles où commence le temps de réaction.

Le tableau suivant (Tableau II. 5) présente les différents tests réalisés et les conditions utilisées. Avec l'ensemble des résultats, nous pouvons évaluer les effets de la température, du temps de réaction, de l'absence/présence d'hydrogène et l'impact du rapport microalgue/eau.

Tableau II. 5 – Conditions expérimentales des réactions de liquéfaction hydrothermale

Test (N°)	Commentaire	Ratio algue/eau	T (°C)	t (h)	Pi _{H₂} (25°C)
L01	Spirulina	16/64	280	3	30
L02		16/64	280	3	30
L03		16/64	280	1	30
L04		16/64	280	1	30
L05		16/64	280	1	30
L06		20/50	320	1	0
L07		20/50	320	1	0
L08		30/40	320	1	0
L09		30/40	320	1	0
L10		30/40	320	0,5	0
L11		30/40	320	3	0
L12		16/64	320	1	0
L13		30/40	280	1	0
L14		30/40	280	1	30
L15		30/40	250	1	0
L16	Porphyridium cruentum	5/20	320	1	0
L17	Nannochloropsis oculata	5/20	320	1	0
L18	Ourococcus sp.	5/20	320	1	0
L19	Spirulina	5/20	320	1	0
L20	Dunaliella	5/20	320	1	0

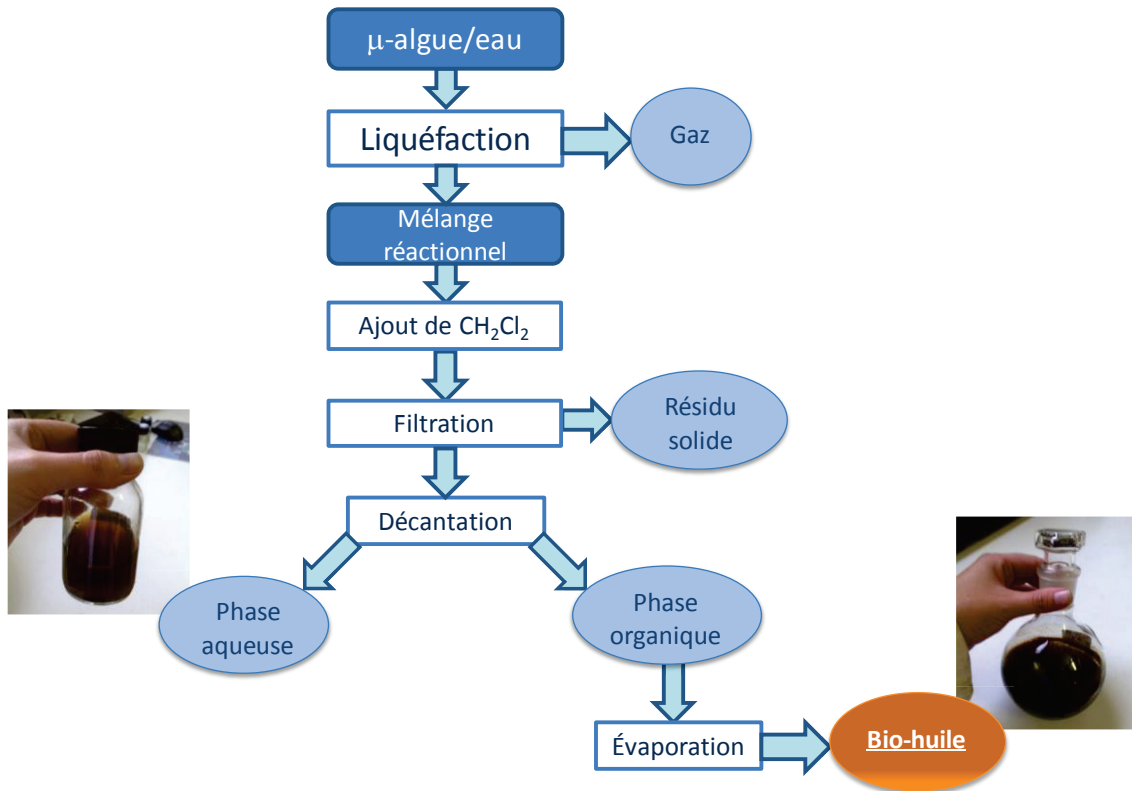


Fig. II. 1 – Méthode de récupération des produits obtenus par liquéfaction hydrothermale

Le mélange de microalgue et eau est soumis aux conditions de liquéfaction hydrothermale. Au mélange réactionnel, on ajoute du dichlorométhane, on filtre (avec séparation du résidu solide) et ensuite une décantation est réalisée pour séparer les phases organique et aqueuse. La phase organique est évaporée sous vide, ce qui permet l'obtention du mélange appelé bio-huile.

Le rendement en bio-huile peut être calculé à partir de l'équation suivante :

$$\eta_{bio-huile} (\%pds) = \frac{m_{bio-huile}}{m_{algue\ initiale}} \times 100\% \quad (\text{Eq. II. 2})$$

2.3. Hydrotraitement des bio-huiles obtenues par liquéfaction

Le réacteur est un mini-batch de 100 mL de volume agité mécaniquement et maintenu à température constante avec un four électrique. La bio-huile obtenue par liquéfaction hydrothermale est solubilisée dans du dichlorométhane avant d'être prélevée car la bio-huile est trop visqueuse à température ambiante. Pour cela, on procède à la dilution (~30 g) avec 25 mL de dichlorométhane et l'on prélève la quantité nécessaire pour avoir 3 g de bio-huile dans le réacteur. Il s'agit d'hydrotraiter ce mélange sous pression de H₂, avec un catalyseur hétérogène et à une température ≥ 250 °C.

Approximativement 5 mL de la solution bio-huile/DCM sont donc placés dans le réacteur autoclave à température ambiante, puis l'on ajoute 40 g de dodécane et le catalyseur. Le réacteur est alors fermé et placé dans le four porté à 40°C, mis sous agitation et sous bullage d'azote pour éliminer le CH₂Cl₂. On introduit ensuite 30 bars d'hydrogène et on monte la température de 40 à 350 °C. Le temps initial de la réaction (t₀) est celui correspondant au moment où la température atteint 350 °C. En fin de réaction, on récupère le liquide (analysé par GCxGC-MS, GCxGC-FID HT (cf sous-chapitre 2.4) et GC-MS (cf sous-chapitre 2.1)) obtenu et le résidu solide est négligeable (ce qui veut dire que la presque totalité de la bio-huile et ses produits se sont solubilisés dans le dodécane). Le gaz produit pendant la réaction est récupéré dans un sac en kevlar qui permet de faire une analyse μ-GC séparée.

Tableau II. 6- Conditions expérimentales d'hydrotraitement des bio-huiles de LH

Réf.	Catalyseur	P H ₂ T=Tr (bar)	m _{bh} (g)	m _{C12} (g)	m _{cata} (g)	T (°C)	t (h)
H1	NiMoS/Al ₂ O ₃ -Y	60	2-3	40	1	350	5
H2							
H3	0,5						
H4	CoMo/Al ₂ O ₃						
H5	SrMoO ₄ -N						

On a effectué deux réactions avec deux catalyseurs classiques d'hydrotraitement, NiMoS/Al₂O₃ et CoMo/Al₂O₃. Deux autres catalyseurs ont été aussi

testés : NiMoS/Al₂O₃-Y (zéolite Y et NiMoS dispersés dans alumine Y) et un catalyseur nitrure SrMoO₄-N (préparé par P.Afanasiev).

Tableau II. 7 – Composition chimique des catalyseurs testées en hydrotraitement des bio-huiles

NiMoS/Al₂O₃-Y	Alumine γ	Zéolithe Y	NiO	MoO₃	P₂O₅
	56,8 %	18,0 %	3,6 %	17,2 %	4,5 %
NiMoS/Al₂O₃	Mo	Ni	P		
	10,7%	2,4%	2,6%		
CoMo/Al₂O₃	Mo	Co			
	12%	2,9%			
SrMoO₄-N	Mo	N	C		
	93%	6,2%	0,8%		

2.4. Chromatographie gazeuse bidimensionnelle (GCxGC)

Cette technique consiste en l'utilisation de deux colonnes chromatographiques, la première étant généralement longue et apolaire et la seconde courte et polaire. Les deux colonnes sont connectées par l'intermédiaire du modulateur qui représente l'élément clé de la chromatographie en phase gazeuse bidimensionnelle. Ce dernier a pour rôle de piéger à froid les produits élués de la première colonne et de les transférer vers la seconde colonne par un jet d'air chaud. Au moins trois échantillonnages sont considérés comme nécessaires pour chaque pic élué de la première colonne. La période de modulation (~10 s) impose une seconde séparation se déroulant dans des conditions "d'ultra fast GC". La seconde colonne est donc une colonne courte, afin que chaque impulsion soit séparée dans un temps inférieur à la période de modulation. Lors de l'échantillonnage, réalisé par des cycles de piégeage et de désorption, chaque fraction est concentrée puis transférée dans la seconde colonne. Le signal obtenu en sortie correspond à une succession de séparations réalisées dans la seconde dimension et le logiciel GC-Image permet ensuite la reconstruction de la séparation dans un plan de rétention à deux dimensions en accolant ces différents chromatogrammes. Ce système permet ainsi la résolution de composés co-élus après la première séparation pourvu que la nature des colonnes utilisées soit adaptée.

La séparation est dite orthogonale lorsque les mécanismes de rétention dans chaque dimension sont indépendants l'un de l'autre. Dans notre cas, la première

colonne de type apolaire est associée à une seconde colonne de type polaire. Ainsi, lors de la première séparation, la rétention est gouvernée principalement par la tension de vapeur et les composés sont séparés par température d'ébullition croissante. La seconde séparation est quant à elle rapide et se déroule donc dans des conditions quasiment isothermes. Les solutés ayant été élués à la même température dans la première dimension, la température d'ébullition n'a plus d'influence sur la seconde séparation et la rétention est cette fois gouvernée par les coefficients d'activité. La condition d'orthogonalité de la séparation est ainsi bien respectée. Ce système permet donc de combiner deux propriétés physico-chimiques différentes, ce qui facilite l'identification des différents composés du mélange complexe.

Deux détecteurs différents ont été employés pour les analyses : MS et FID. Le détecteur FID a été employé pour des analyses à haute température (HT) pouvant analyser des coupes jusqu'à C60 au lieu de C32 d'un GC conventionnel.

Pour le GCxGC-MS (6890 GC), la première colonne est une capillaire ZB-1 de 30 m de longueur, $0,25 \cdot 10^{-6}$ m d'épaisseur, et $0,25 \cdot 10^{-3}$ m de diamètre intérieur et remplie d'une phase apolaire et la seconde colonne est une capillaire ZB-30 de 2 m de longueur, $0,1 \cdot 10^{-6}$ m d'épaisseur, et $0,1 \cdot 10^{-3}$ m de diamètre intérieur et remplie d'une phase polaire. Le programme de température du four 1 est: 5 minutes à 50°C, montée en température à 300°C (2°C/min) et palier de 5 minutes à cette température (puis refroidissement jusqu'à 50°C à 50°C/min et palier de 10 min). Le programme de température du four 2 est : montée en température de 50 à 200°C (2,3°C/min) suivie par une autre montée jusqu'à 300°C (1,6°C/min) et palier de 7 minutes à cette température. L'injection est faite à 280°C avec syringe de 10µL, volume d'injection de 2 µL et split de 100 :1.

Pour le GCxGC-FID HT (Agilent 7890A), la première colonne est une capillaire DB-1HT de 15 m de longueur, $0,1 \cdot 10^{-6}$ m d'épaisseur, et $0,1 \cdot 10^{-3}$ m de diamètre intérieur et remplie d'une phase apolaire et la seconde colonne est une capillaire BPX50-370°C max de 5 m de longueur, $0,25 \cdot 10^{-6}$ m d'épaisseur, et $0,25 \cdot 10^{-3}$ m de diamètre intérieur et remplie d'une phase polaire. Le programme de température du four 1 est: 8 minutes à 40°C, montée en température à 360°C (2°C/min) et palier de 5 minutes à cette température suivi par refroidissement jusqu'à 40°C à 50°C/min et palier de 15 min. Le programme de température du four 2 est : palier de 8 minutes à 50°C, montée en température de 50 à 360°C (2,25°C/min) et palier de 27 min, suivis par refroidissement jusqu'à 50°C à 50°C/min et palier de 15 min. L'injection est faite en rampe de 500°C/min de 250°C à 350°C avec syringe de 10µL et volume d'injection de 1 µL.

2.5. Analyse thermogravimétrique (ATG) et analyse thermique différentielle (ATD) couplées

L'évolution thermique des solides et liquides a été étudiée par analyse thermique différentielle et thermogravimétrique couplées avec un appareil Setaram TG92. Le creuset utilisé est en platine. L'appareil permet une programmation linéaire de température (1 ou 5 °C.min⁻¹) et le maintien de l'échantillon à analyser (environ 30 mg) sous un balayage d'air ou d'azote (40 mL.min⁻¹). Cette technique a été utilisée pour déterminer la teneur en cendres des microalgues étudiées (cf sous-chapitre 4.1).

2.6. Analyse μ -GC

La caractérisation des effluents gazeux est plus simple à mettre en œuvre que celle des effluents liquides, car le nombre de constituants est limité et les composés sont tous quasiment identifiables, avec l'exception de l'ammoniac. Les analyses réalisées directement en sortie de réacteur, à froid, ont été effectuées à l'aide d'un chromatographe en phase gaz Agilent 5975C, équipé d'un détecteur à spectrométrie de masse. L'appareil est équipé des 3 modules suivants :

- Module 1 : il s'agit d'une colonne d'alumine (longueur : 10 m ; épaisseur de film : 3 μ m) employée pour l'analyse des hydrocarbures de 3 à 6 atomes de carbone. La phase mobile est l'hydrogène.
- Module 2 : une colonne de type Poraplot U (8 m ; 30 μ m) pour l'analyse des hydrocarbures plus légers et du sulfure d'hydrogène. La phase mobile est encore une fois l'hydrogène.
- Module 3 : un tamis moléculaire (10 m ; 12 μ m) pour analyse de l'hydrogène et le méthane. La phase mobile est constituée d'argon.

Après un étalonnage de l'appareil, l'exploitation des données permet d'obtenir le pourcentage volumique du constituant dans l'ensemble du gaz. L'analyse s'effectuant à basse pression et basse température, les pressions partielles sont calculables grâce à l'équation des gaz parfaits.

Cette technique a été utilisée pour l'analyse des gaz formés dans les tests d'hydroconversion de molécule modèle et des charges réelles riches en lipides (cf sous-chapitre 2.1 et chapitre 3).

2.7. Analyse élémentaire CHONS

Les analyses élémentaires CHONS ont été réalisées sur un appareil Flash 2000. L'oxygène est mesuré après pyrolyse puis quantification du CO par un détecteur à catharomètre. Le carbone, l'hydrogène, l'azote et le soufre sont mesurés après combustion : les gaz formés (CO₂, H₂O, SO₂ et NO_x) sont séparés et quantifiés par un détecteur à catharomètre. Cette technique a été utilisée pour déterminer la composition élémentaire des charges réelles riches en lipides (cf sous-chapitres 2.1 et 3.2) et des bio-huiles et résidus solides de liquéfaction hydrothermale des microalgues (cf sous-chapitre 2.2, 4.2 et 4.4).

2.8. Chromatographie sur gel perméable (GPC)

Cette technique d'évaluation des poids moléculaires a été utilisée pour déterminer la distribution des masses molaires des charges réelles riches en lipides et ses produits d'hydroconversion (cf sous-chapitre 3.2) et aussi les bio-huiles de liquéfaction hydrothermale de la spiruline et ses fractions de séparation sur colonne de silice (cf sous-chapitre 5.3).

Les échantillons sont dissous à 5 % en poids dans le THF (Sigma–Aldrich, analytical grade, ≥99.9%) et la séparation des molécules, en fonction de leur taille, est réalisée sur un système de deux colonnes PL-Gel (taille de pores de 50 et 500 Å) chauffées à 35°C, avec élution au THF (1 ml/min) et équipé d'un détecteur à indice de réfraction (RID). La calibration GPC avec les alcanes linéaires a été faite avec les composés suivants : C₁₂, C₁₄, C₁₆, C₁₈, C₂₀, C₂₆, C₃₂, C₃₆, C₄₀, C₅₀. De ce fait, on obtient une répartition de masses molaires relatives à l'étalonnage en équivalent alcanes linéaires et non une mesure de masses absolues.

2.9. Chromatographie liquide à haute performance (HPLC)

Cette technique a été utilisée pour identifier des acides et composés oxygénés présents dans la phase aqueuse obtenue par liquéfaction hydrothermale des microalgues (cf sous-chapitre 4.3).

Les analyses ont été effectuées sur deux chaînes dites « acide » et « phénol ».

La chaîne dite « acide » est composée d'une pompe « Prostar 230 », d'un passeur automatique « Prostar 410 » et d'un détecteur UV-Visible « Prostar 325 » fonctionnant à 210 nm. La colonne est une ICSep Coregel 87H de Transgenomic, dimensions 300x7,8 mm et précédée d'une colonne de garde de 20x4 mm. La colonne est thermostatée à 30°C. Cette colonne fonctionne sur le principe de l'exclusion ionique : les composés tels que les acides organiques ou les alcools sont séparés et élués en fonction de leur pKa. La phase mobile est constituée d'eau acidifiée par H₂SO₄ à 0,005 M (soit pH=2) à un débit 0,7 ml/min. La phase stationnaire est composée de PSDVB (polystyrène divinylbenzène) sulfonée par greffage et donc chargée négativement. Les espèces chargées négativement en solution vont être repoussées par la phase mobile et donc avoir un temps de rétention plus faible que les espèces non ionisées à pH=2, qui pourront s'adsorbent et être retenues plus longtemps (d'où l'elution rapide des polyacides suivis par les monoacides en fonction de leur pKa).

La chaîne dite « phénol » est composée d'une pompe « Prostar 230 », d'un passeur automatique « Prostar 410 » et d'un détecteur à barrette de diodes « Prostar 330 » balayant le spectre de 200 à 800 nm et principalement à 222 nm pour la détection des composés phénoliques. La colonne est une Superspher RP18 100A (porosité 100 Angstroms) de chez Agilent, dimensions 125x4 mm, granulométrie 4 µm. La phase stationnaire est constituée de silice haute performance supportant des chaînes carbonées C18 et permettant la séparation de composés très polaires, même dans une phase mobile aqueuse. La phase mobile est constituée d'un mélange de 95% d'eau acidifiée par H₃PO₄ à pH=3 et 5% de méthanol à un débit de 1 ml/min, en conditions isocratiques. La colonne est maintenue à température ambiante 25°C.

2.10. Analyse TOC et TN (Carbone Organique Total et Azote Total)

La mesure du TOC a été réalisée par un analyseur de carbone organique total de marque Shimadzu modèle TOC-VCSH disposant d'un module d'analyse d'azote total TNM-1 et d'un passeur automatique d'échantillons ASI-V.

Le mesure du TOC se fait par mesure du carbone organique non-purgeable (NPOC). De l'acide chlorhydrique est ajouté à l'échantillon sous bullage d'air. Le carbone sous forme inorganique est transformé en CO₂ qui est purgé. Le carbone restant dans l'échantillon correspond au TOC, qui est alors transformé en CO₂ par combustion de l'échantillon dans un four à 720°C sur catalyseur, sous un flux d'air. Le

débit d'air, la pression et l'humidité dans le four sont contrôlés. L'air chargé en CO₂ est évacué du four, refroidi et asséché. La quantité de CO₂ est alors mesurée par un détecteur infra-rouge. Un étalonnage externe permet de calculer la quantité de carbone total en fonction de l'aire du pic obtenu. Deux mesures sont effectuées et la moyenne est retenue.

3. Hydroconversion de mélanges riches en lipides pour la production de carburants

3.1. Test avec molécule modèle (Glycéril Trioctanoate - GTO)

3.1.1. Introduction

L'objectif de cette étude est d'examiner la conversion hydrogénante d'une molécule modèle de triglycéride qui a l'avantage d'avoir des chaînes assez courtes pour pouvoir être plus facilement analysé au cours de la transformation ; il s'agit du glyceryl-trioctanoate (GTO) ou tricapyrylin.

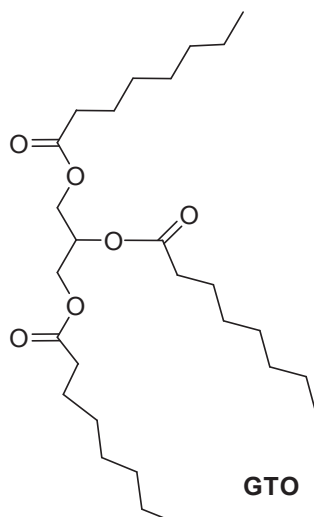


Fig. III. 1 – Structure moléculaire du GTO

Les réactions ont été réalisées dans un réacteur fermé en phase liquide avec deux catalyseurs d'hydrotraitement à base de sulfure de molybdène, déjà reconnus pour ce type de procédé : $\text{CoMoS}/\text{Al}_2\text{O}_3$ et $\text{NiMoS}/\text{Al}_2\text{O}_3$. En effet, lors de travaux antérieurs ces catalyseurs avaient été utilisés dans la réaction d'hydrodéoxygénation (HDO) du guaïacol [1] et ont permis de déceler des effets de support intéressants. Nous avons donc évalué l'activité et la sélectivité de ces catalyseurs dans la conversion catalytique du GTO par l'hydrogène à 350°C. Et cela a été effectué à deux niveaux de pression d'hydrogène (40 et 70 bars introduits à froid ou à chaud), pour un même rapport massique catalyseur/GTO et pour un même temps de réaction en réacteur batch.

En ce qui concerne les mécanismes de réaction, Harnos et al. [2] ont étudié l'HDO de l'acide octanoïque en octènes et octane sur catalyseurs à base de Cu et In supportés sur alumine et aluminosilicate. Ces auteurs ont montré que la formation des octènes et de l'octane a lieu par réactions consécutives avec l'octanal et l'octanol comme intermédiaires, comme cela est montré dans la Fig. III. 2.

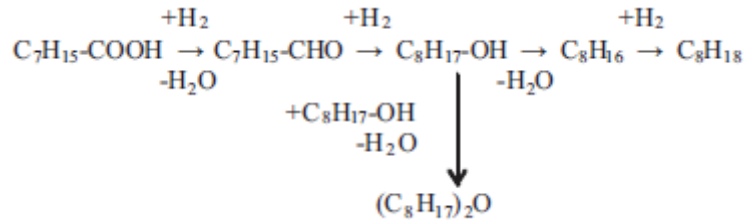


Fig. III. 2 – Mécanisme d'HDO de l'acide octanoïque proposé par Harnos et al. [2]

En outre, Ruinat de Brimont et al. [3] ont effectué une étude de désoxygénation en partant d'un ester, l'héptanoate d'éthyle, sur catalyseurs massiques MoS₂, Ni₃S₂ et MoS₂ promu par Ni. Le mécanisme pour la transformation de ce composé serait comparable pour l'octanoate de propyle, produit identifié pour l'hydroconversion du GTO. Deux voies ont été proposées pour la désoxygénation de l'héptanoate d'éthyle : l'hydrodésoxygénation (HDO) et la décarboxylation/décarbonylation (DCO). Une étude similaire a été effectuée par Ryymin et al. [4], avec l'héptanoate de méthyle et un mécanisme identique.

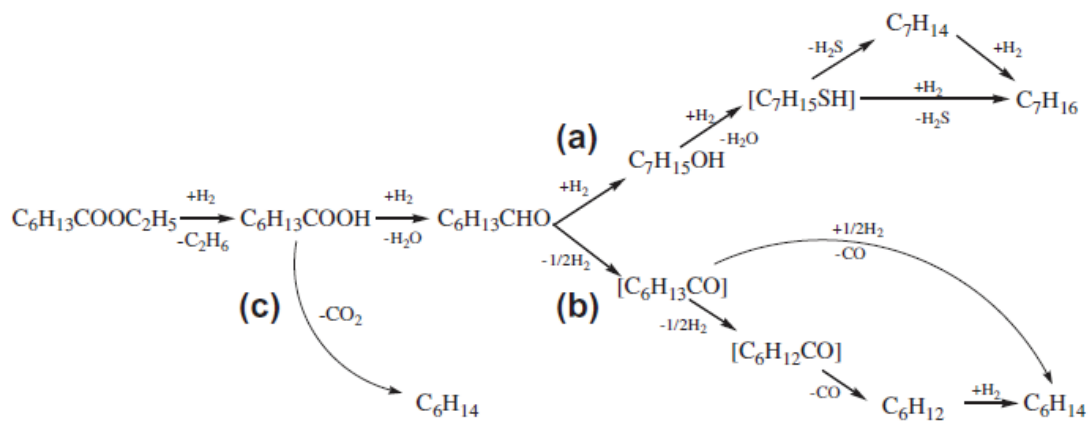


Fig. III. 3- Mécanisme de désoxygénation de l'héptanoate d'éthyle par a) hydrodésoxygénation (HDO), b) décarbonylation, c) décarboxylation [3]

En outre, pour l'hydroconversion du GTO, Boda et al. [5] ont proposé que celui-ci est transformé par hydrogénolyse et puis l'acide octanoïque résultant est converti en

octane par une voie de hydrodésoxygénation. Ces auteurs expliquent la formation des alcènes par l'équilibre de l'aldéhyde avec la forme énol.

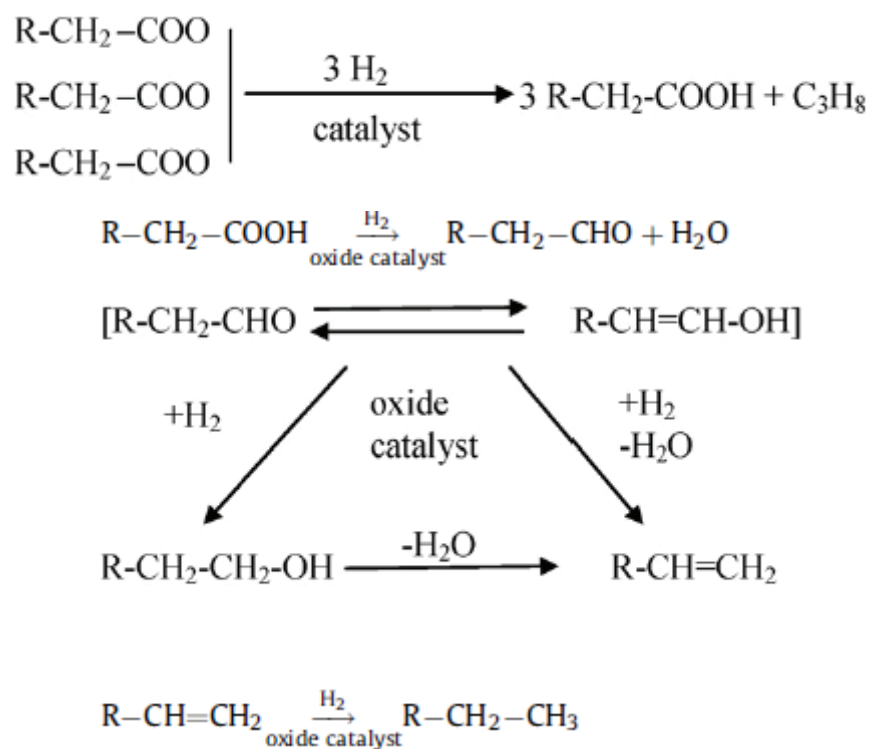


Fig. III. 4- Mécanisme d'hydroconversion du GTO proposé par Boda et al. [5]

3.1.2. Résultats expérimentaux

Tous les tests ont été réalisés en présence d'un solvant inerte, le dodécane (C_{12}) ou le décane (C_{10}), car dans certains cas les produits sont masqués par le dodécane.

Le taux de conversion du GTO a été déterminé à partir de l'analyse GC-FID des échantillons liquides prélevés pendant la réaction. Les performances des catalyseurs ont été caractérisées par détermination des taux de transformation global: TTG et taux d'apparitions des produits " i " : TTi, calculés selon les équations suivantes :

$$\%TTG = \frac{\text{Quantité de GTO convertie}}{\text{Quantité initiale de GTO}} \times 100 \quad (\text{Eq. III. 1})$$

$$\%TTi = \frac{\text{Quantité de produit formé}}{\text{Quantité initiale de GTO}} \times 100 \quad (\text{Eq. III. 2})$$

L'activité des catalyseurs est exprimée en vitesse spécifique, (moles de réactif converties par gramme de catalyseur et par seconde ($\text{mol.g}^{-1}\text{s}^{-1}$)). Les vitesses de réaction ont été déterminées à partir de la courbe représentative de la disparition du réactif (moles) en fonction du temps. La vitesse initiale est la pente à l'origine de cette courbe. Dans le cas de la conversion du GTO, nous avons rencontré des problèmes pour évaluer la vitesse de réaction en raison d'un phénomène d'adsorption.

D'abord, nous comparons les vitesses initiales et distribution des produits obtenus pour les deux catalyseurs testés avec une pression totale de 40 bar d'hydrogène introduit à chaud et avec une masse de 132 mg. La disparition du GTO est représentée sur la Fig. III. 5 et la vitesse initiale de la réaction est supérieure pour le catalyseur NiMoS/ Al_2O_3 .

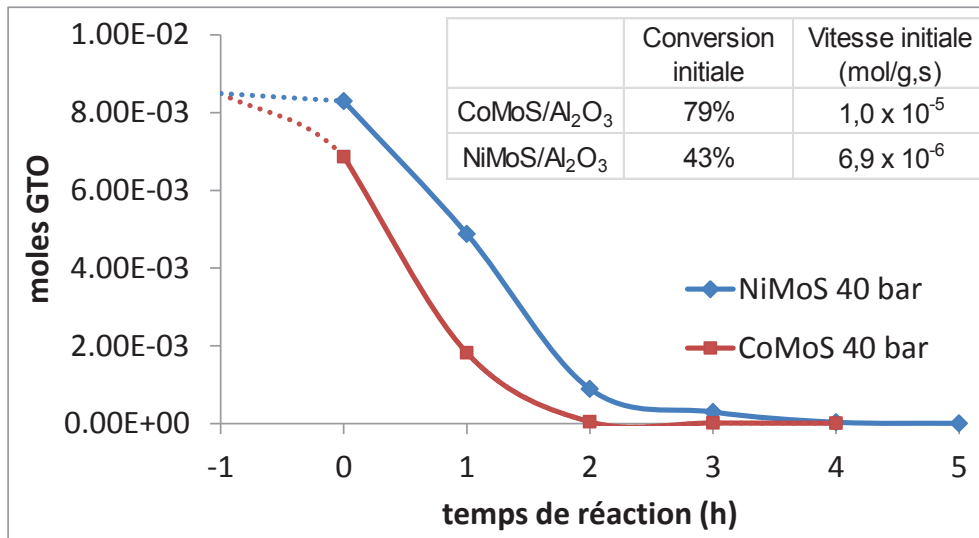


Fig. III. 5 - Disparition du Glyceryl Trioctanoate (GTO) avec le temps pour les deux catalyseurs à 40 bar, tests G1 et G2

La Fig. III. 5 montre un comportement très différent des deux catalyseurs testés. La conversion après 1 heure de réaction et donc, l'activité initiale pour le CoMoS/Al₂O₃ est plus élevée que pour le NiMoS/Al₂O₃. La transformation du GTO en produits primaires est plus lente sur catalyseur NiMoS/Al₂O₃ mais au bout de 3 heures la conversion est identique. En outre, on voit que à t=0, le même niveau de conversion est atteint par les deux catalyseurs (représenté par la courbe en pointillé, laquelle est incorrecte car non isotherme, mais permet d'évaluer à quel niveau de conversion on est pour chaque catalyseur au moment où l'on rajoute l'hydrogène). En termes de vitesse initiale de réaction, le CoMoS a une vitesse plus élevée ($1,0 \times 10^{-5} \text{ mol.g}^{-1}\text{s}^{-1}$ contre $6,9 \times 10^{-6} \text{ mol.g}^{-1}\text{s}^{-1}$ pour le NiMoS). Toutefois, l'apparition et disparition des produits secondaires de la réaction doivent être évaluées pour conclure sur les différences des catalyseurs.

Pour chaque catalyseur, nous avons représenté l'apparition des produits (%TTI) en fonction de la conversion totale (TTG). Ce type de courbe permet d'illustrer la sélectivité des catalyseurs et de suggérer un schéma réactionnel de la transformation. En effet, un produit formé directement à partir du réactif (produit primaire) apparaîtra à faible conversion avec une pente positive alors qu'un produit formé par la transformation d'un produit primaire apparaîtra plus tard. De même un produit intermédiaire apparaîtra rapidement avant de disparaître à haute conversion.

Les Fig. III. 6 et Fig. III. 7 présentent les courbes d'apparition des produits en fonction de la conversion du GTO correspondant aux catalyseurs NiMoS/Al₂O₃ et CoMoS/Al₂O₃ sous 40 bar de pression d'hydrogène déduites des analyses chromatographiques et bilans molaires (tests G1 et G2).

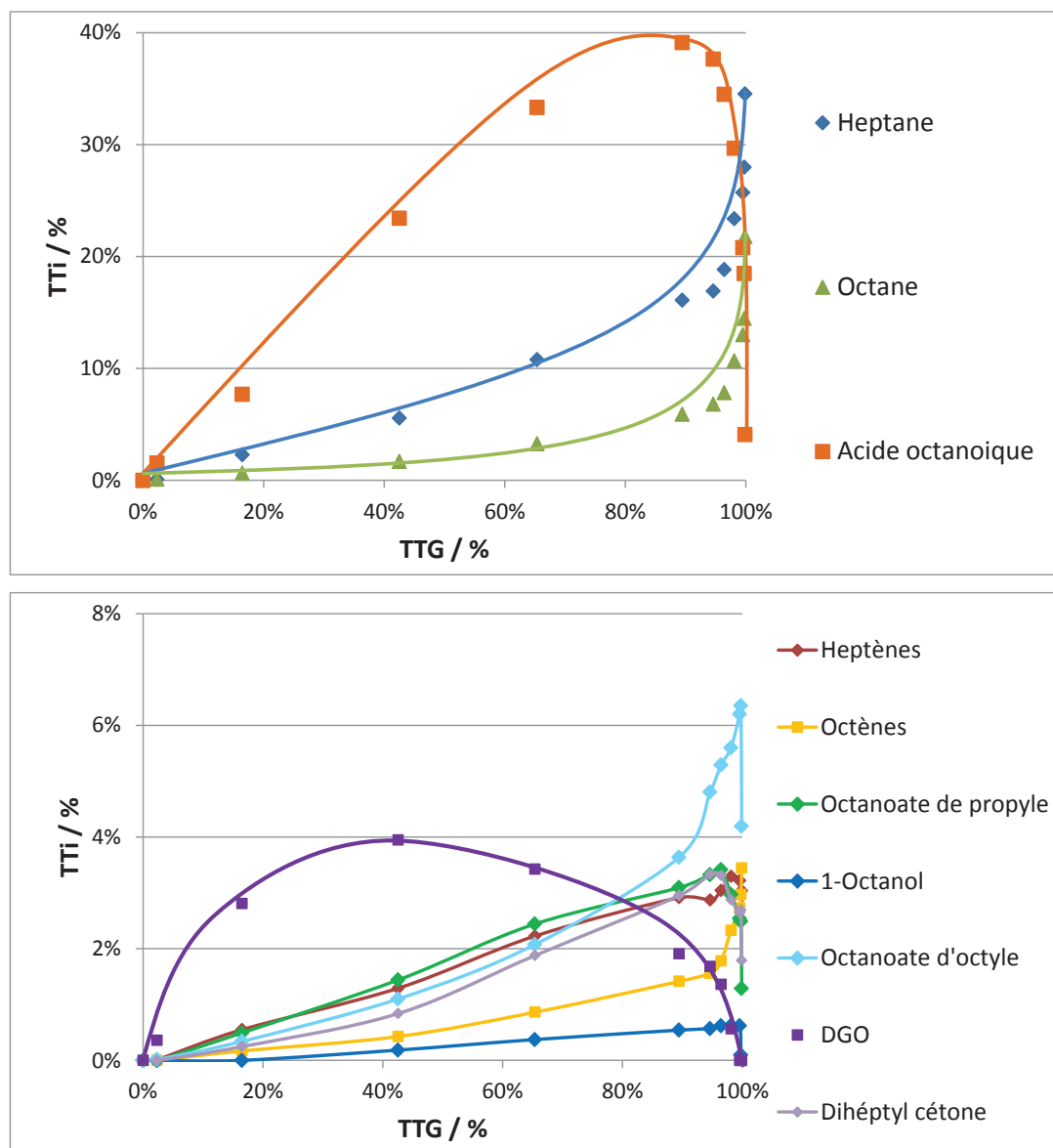


Fig. III. 6 - Courbes TTI-TTG des produits analysés obtenus à 40 bars et 350°C sur NiMoS/Al₂O₃, test G1

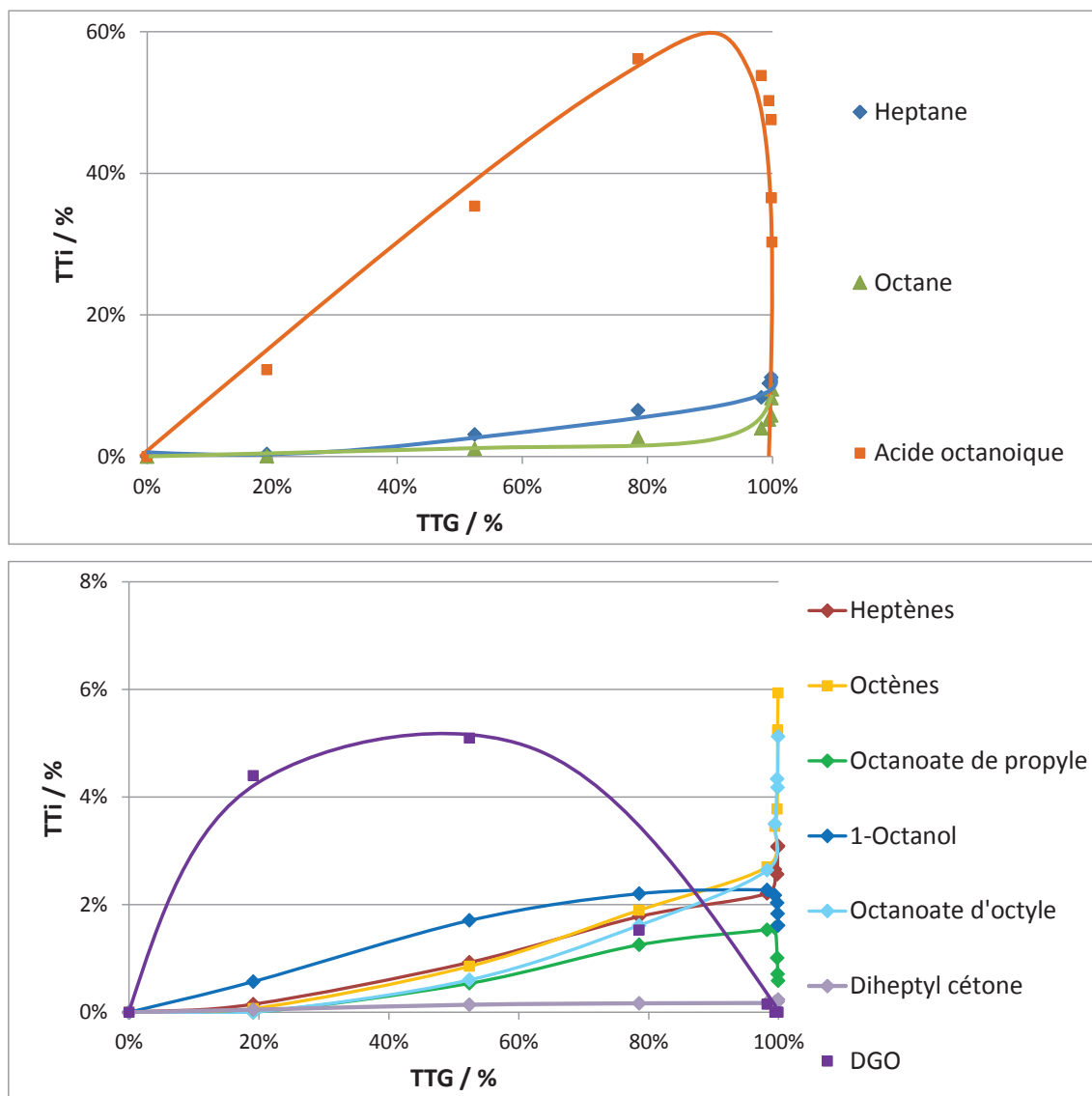


Fig. III. 7 - Courbes TTI-TTG des produits analysés obtenus à 40 bars et 350°C sur $\text{CoMoS}/\text{Al}_2\text{O}_3$, G2

Nous pouvons observer sur ces courbes que les produits majoritaires observés en fin de réaction sont l'heptane et l'octane. A 40 bar, malgré une conversion initiale inférieure pour le $\text{NiMoS}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (et donc une activité initiale inférieure), la quantité finale d'alcane est supérieure et les produits oxygénés sont présents en quantité inférieure, ce qui montre que le catalyseur $\text{NiMoS}/\text{Al}_2\text{O}_3$ est moins actif dans la conversion directe du GTO, mais plus actif dans la conversion des intermédiaires en produits finaux, notamment en ce qui concerne la désoxygénation. Dans les deux cas, l'heptane est majoritaire, ce qui sera discuté ultérieurement lors de l'illustration du schéma réactionnel. Les alcènes correspondants sont toujours aussi présents et ont la même tendance que les alcanes.

En se basant sur les résultats de bilan de matière, nous avons examiné la variation du taux de production d'acide octanoïque en fonction de la conversion et constatons à partir des résultats indiqués sur les Fig. III. 6 et Fig. III. 7, que l'acide octanoïque est l'intermédiaire réactionnel principal ; sa concentration passe par un maximum à une conversion totale intermédiaire, puis revient à zéro. En fait, lors de la transformation du GTO en acide octanoïque, il se forme également du propane ainsi qu'une faible quantité de propène (qu'on a trouvé par analyse μ -GC de la phase gaz) et de l'octanoate de propyle, qui est présent en très faible quantité. Le DGO est un intermédiaire qui se forme avant l'acide octanoïque, ce qui est confirmé par son maximum placé à conversion plus faible que pour l'acide octanoïque. Le 1-octanol est obtenu par hydrogénation de l'acide octanoïque, via la formation de l'octanal qui n'a pas pu être quantifié, car sa séparation avec le pic du solvant (C10) n'est pas possible en raison de la proximité des temps de rétention. Malgré l'impossibilité de quantification, l'octanal a été détecté par GC-MS et GCxGC-MS. En général, un aldéhyde est très réactif, ce qui fait supposer que l'octanal se convertit très vite en octanol. La déshydratation de l'octanol conduit à la formation de l'octène qui est hydrogéné en octane. De plus, nous observons des réactions entre les différents produits formés : l'octanol réagit avec l'acide octanoïque pour conduire à l'octanoate d'octyle par estérification, deux molécules d'acide octanoïque peuvent conduire à la formation de cétone pentanoïque par réaction de cétonisation ou à un anhydride octanoïque.

Une deuxième série d'essais a été réalisée à 70 bars d'hydrogène introduits à chaud pour vérifier l'effet de la pression d'hydrogène (tests G3 et G4).

La disparition du GTO est représentée sur la Fig. III. 8 et l'on peut remarquer que les conversions initiales (1 heure de réaction) et vitesses initiales de réaction sont identiques pour les deux catalyseurs.

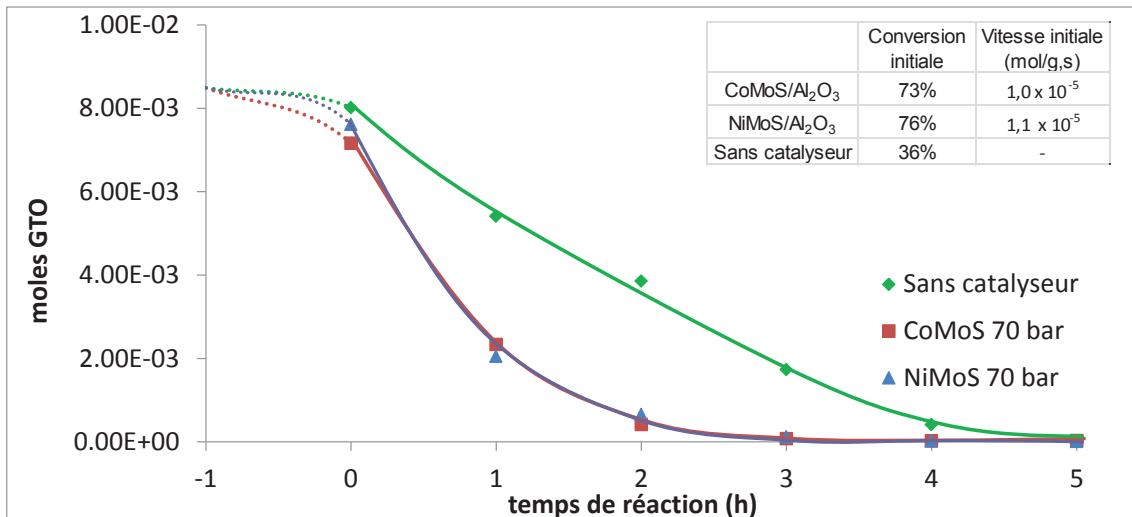


Fig. III. 8 - Disparition du Glycerol Trioctanoate (GTO) avec le temps sans catalyseur et avec les deux catalyseurs à 70 bar d'hydrogène (tests G3 et G4)

Lorsque la réaction est réalisée sans catalyseur (test G0), on peut constater que la conversion atteint les 100% au bout de 5 heures, mais les produits formés ne sont pas des alcanes, mais différents composés oxygénés tels que des acides, esters, anhydrides, cétones et aldéhydes, comme l'indique le chromatogramme GC-2D de la Fig. III. 9 :

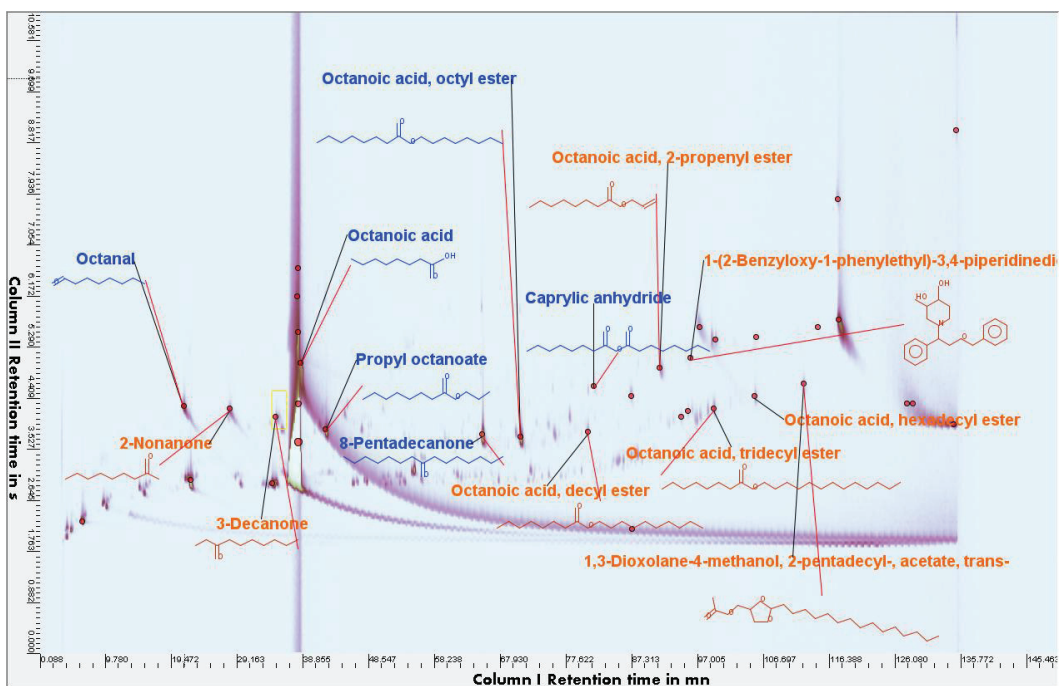


Fig. III. 9 – Image GCxGC-MS de la conversion du GTO sans catalyseur (après 5 heures – test G0)

Lors de cette réaction les produits d'hydrogénolyse du GTO sont obtenus (acide octanoïque, octanoate de propyle) ainsi que certains produits oxygénés de la première étape de l'hydrodésoxygénation (octanal). Cependant, pour cause de l'absence de

Le catalyseur, les réactions de décarboxylation et hydrodésoxygénation doivent être lentes, ce qui est observé par les quantités faibles d'heptane et octane (avec l'heptane majoritaire).

Les Fig. III. 10 et Fig. III. 11 présentent les courbes d'apparition des produits en fonction de la conversion du GTO correspondants aux catalyseurs NiMoS/Al₂O₃ et CoMoS/Al₂O₃ sous 70 bar de pression d'hydrogène et déduites des analyses chromatographiques et bilans molaires (test G3 et G4).

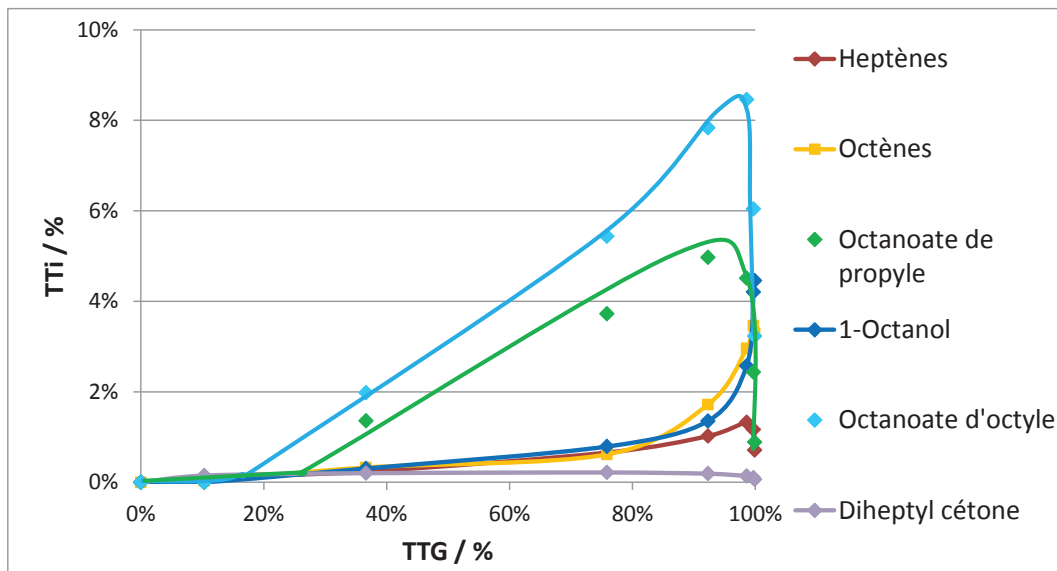
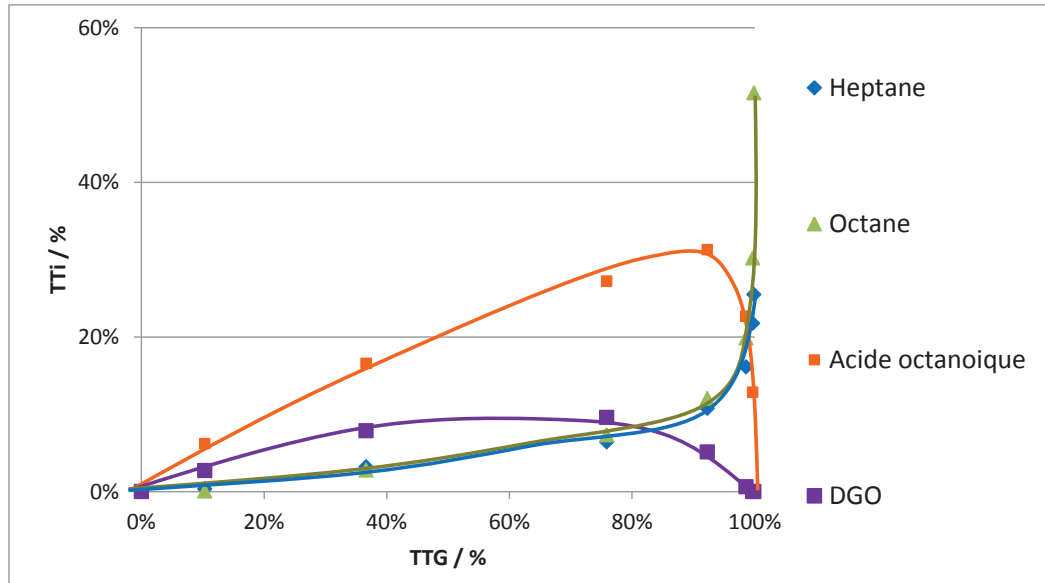


Fig. III. 10 - Courbes TTI-TTG des produits analysés obtenus à 70 bars et 350°C sur NiMoS/Al₂O₃ test G3

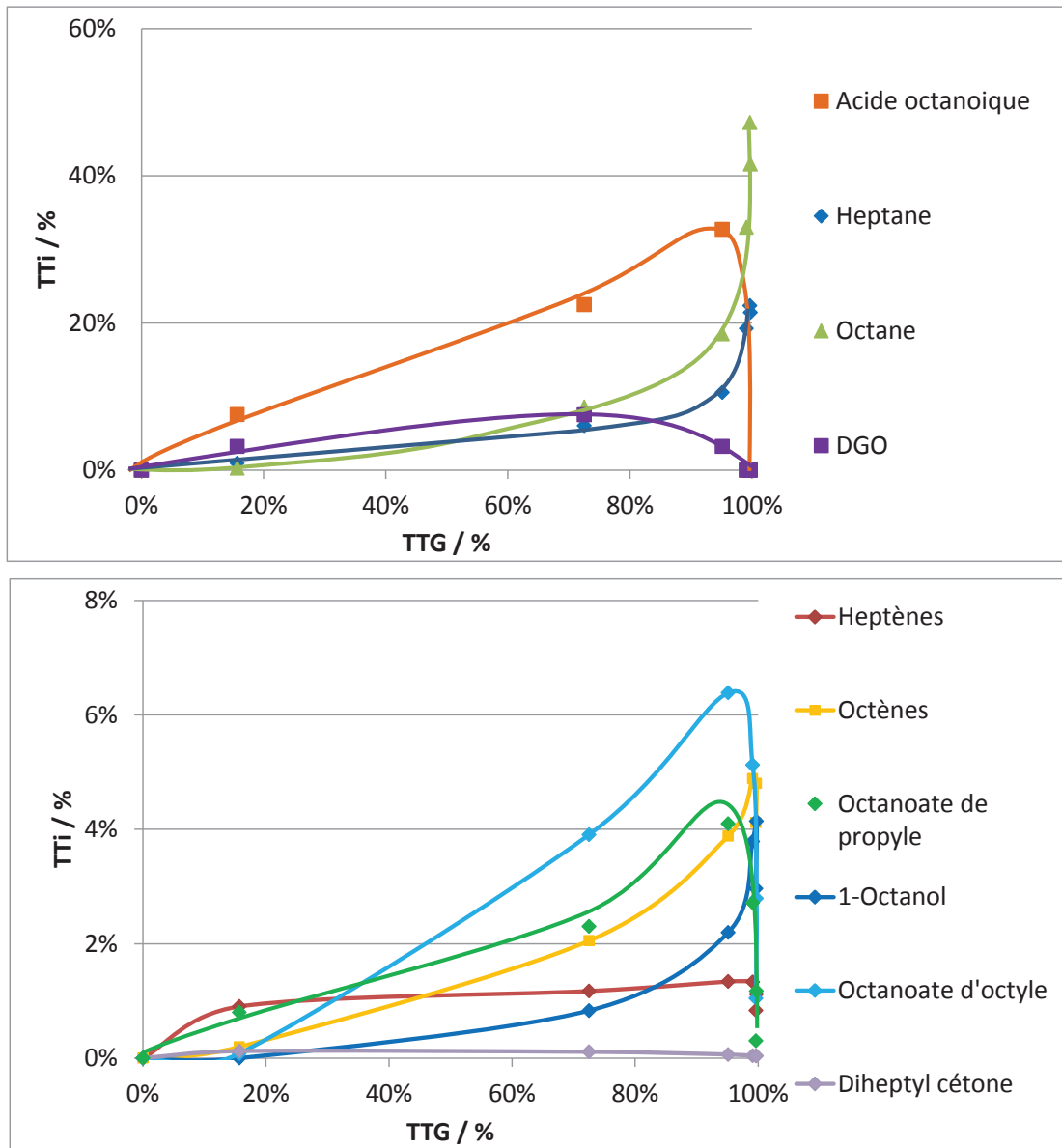


Fig. III. 11 - Courbes TTI-TTG des produits analysés obtenus à 70 bars et 350°C sur CoMoS/Al₂O₃, test G4

Nous pouvons observer sur ces courbes que les produits majoritaires observés en fin de réaction sont toujours l'heptane et l'octane. Les deux catalyseurs permettent un rendement plus élevé en octane qu'en heptane. Les oxygénés sont aussi présents en quantité inférieure pour le NiMoS/Al₂O₃.

L'influence de la pression totale sur la conversion initiale est illustrée dans le tableau III.1 réalisé à partir des mesures des Fig. III. 5 et Fig. III. 8.

Tableau III. 1 – Influence de la nature du catalyseur et des conditions opératoires sur la vitesse de transformation du GTO

P	Conversion à 1 h (%)	
	CoMoS	NiMoS
40 bar	79	43
70 bar	73	76

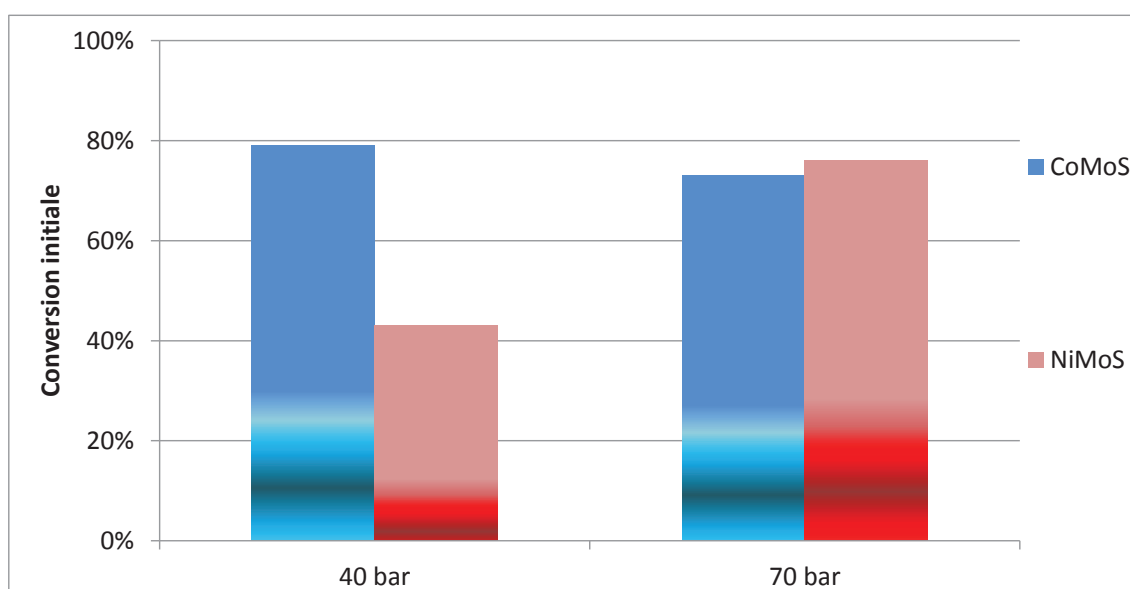


Fig. III. 12 – Conversions à 1 heure pour les deux catalyseurs pour 40 et 70 bar d'hydrogène

Pour mieux comprendre la transformation du GTO et la sélectivité de la réaction, nous avons aussi effectué un test avec l'acide octanoïque (AO) comme réactif de départ (dans les mêmes quantités massiques que le GTO – test G5). La Fig. III. 13 présente la courbe d'apparition des produits en fonction de la conversion correspondant à ce test effectué sous 70 bar de pression d'hydrogène et avec le catalyseur NiMoS/Al₂O₃.

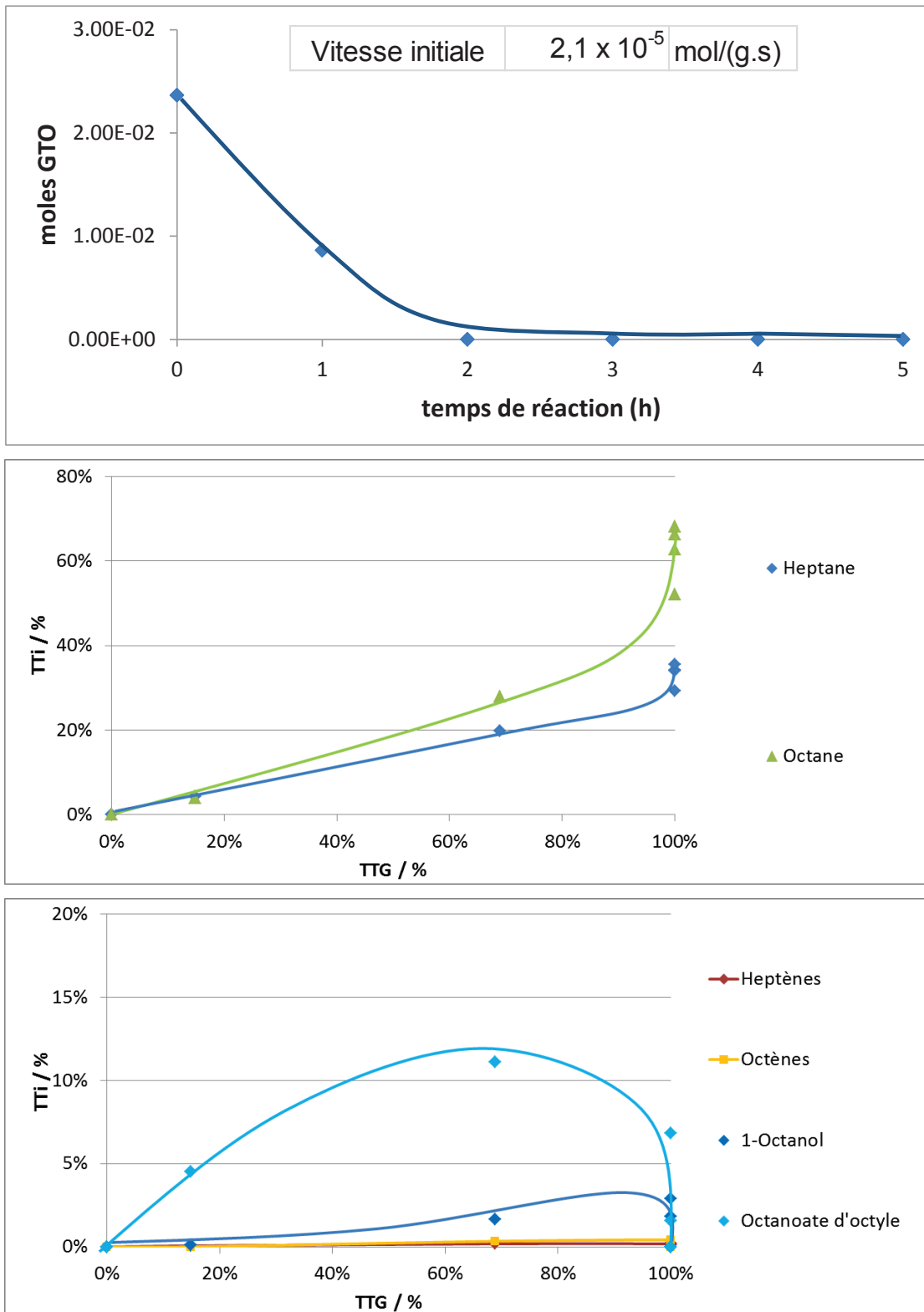


Fig. III. 13 – Disparition de l'AO avec le temps et courbes TTI-TTG des produits analysés obtenus à 70 bars et 350°C sur NiMoS/Al₂O₃, test G5

Ces courbes montrent que la conversion de l'acide octanoïque conduit aux mêmes produits majoritaires (heptane, octane) et intermédiaires (octanol, octanoate d'octyle) que ceux observés pour la conversion du GTO. Toutefois, on ne détecte pas

les produits secondaires tels que la pentadécaneone, l'anhydride octanoïque. La vitesse initiale pour l'acide octanoïque ($2,1 \times 10^{-5} \text{ mol.g}^{-1}\text{s}^{-1}$) est rapide comparée à celle observée pour le GTO ($1,1 \times 10^{-5} \text{ mol.g}^{-1}\text{s}^{-1}$) et cela nous suggère donc que la conversion de l'acide octanoïque est l'étape rapide lors de la conversion du GTO.

On observe que l'octane, issu de l'hydrodésoxygénation, est le produit majoritaire, ce qui est en ligne avec la sélectivité observée lors de la conversion du GTO.

Première étape
Hydrogénolyse du GTO

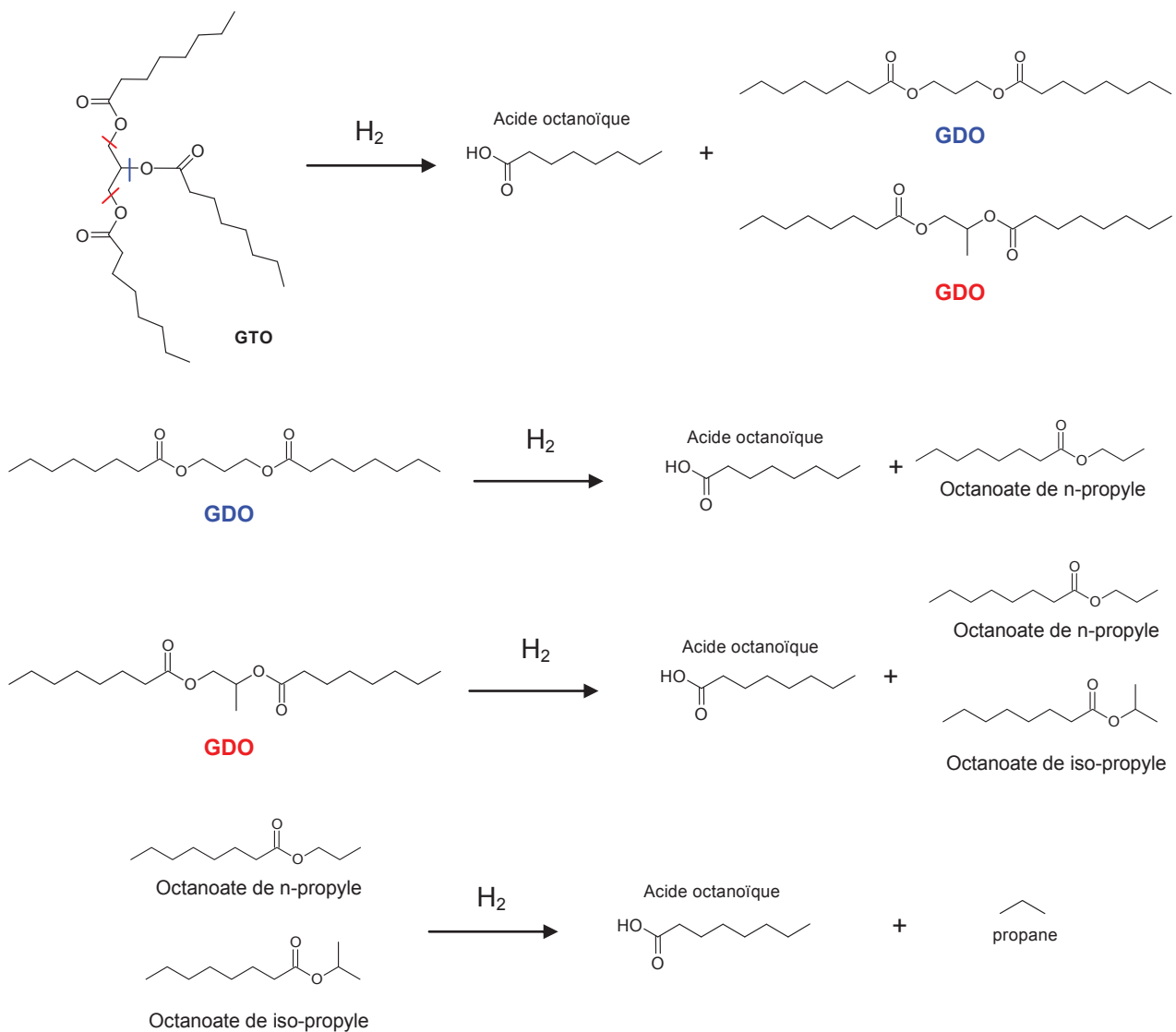
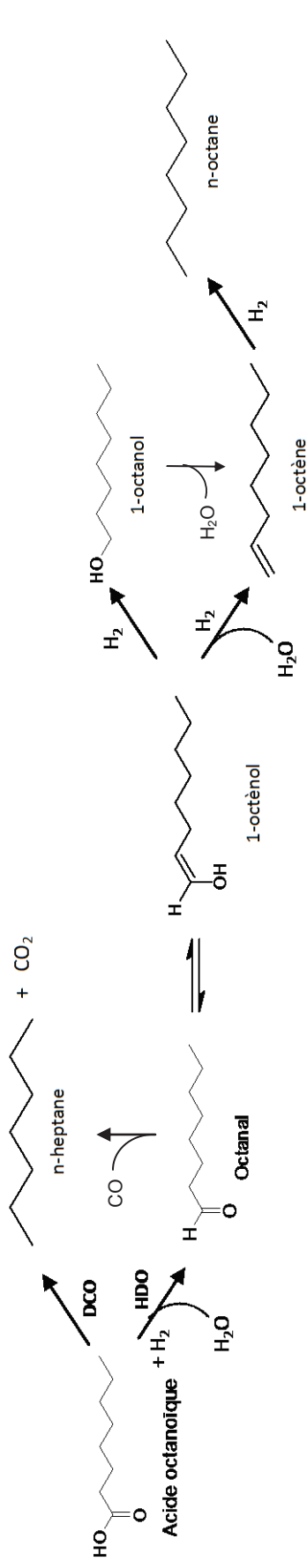


Fig. III. 14 – Mécanisme d'hydrogénolyse progressive du GTO

Deuxième étape

Décarboxylation (DCO) et hydrodesoxygénation (HDO) de l'ester ou de l'acide carboxylique

Acide octanoïque



Octanoate de propyle

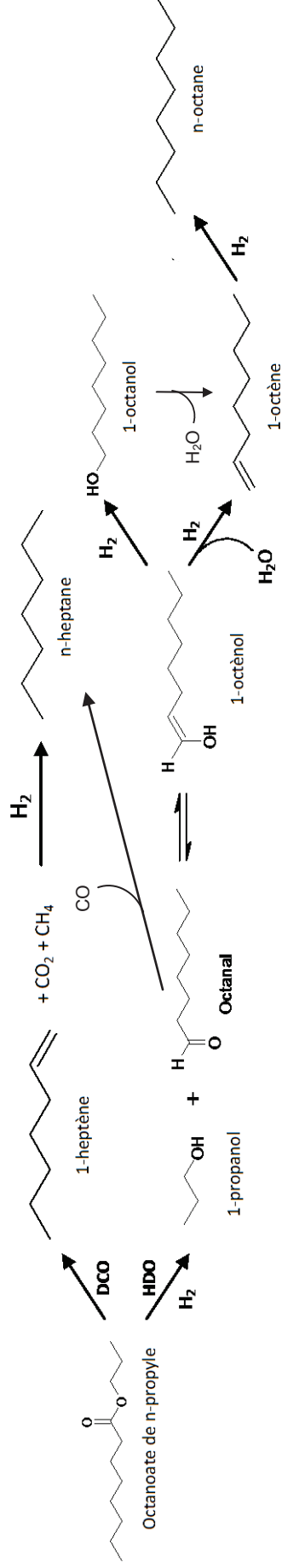


Fig. III. 15 – Mécanisme de décarboxylation (DCO) et hydrodesoxygénation (HDO) de l'acide octanoïque et de l'octanoate de propyle

Troisième étape

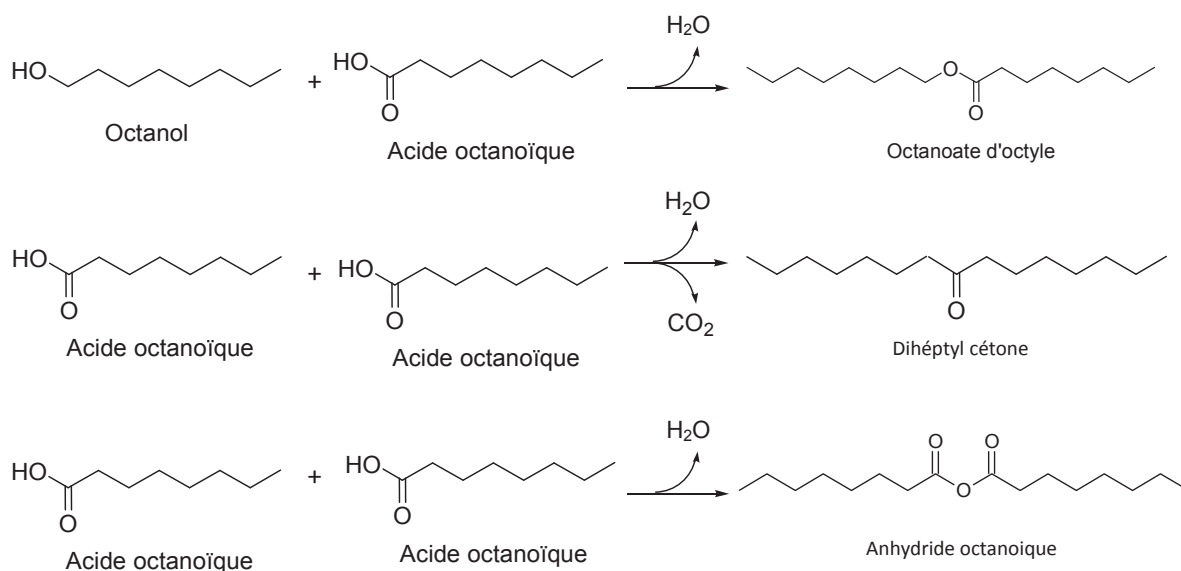
Autres réactions consécutives

Fig. III. 16 – Autres réactions consécutives dans l'hydroconversion du GTO

Il apparaît clairement que le schéma réactionnel n'est pas simple et fait intervenir de nombreux composés chimiques. Il nous a fallu utiliser différentes techniques d'analyse pour parvenir à suivre les transformations. Le triglycéride (GTO) est tout d'abord converti en acide octanoïque et propane avec l'octanoate de propyle (et iso-propyle) et le GDO (avec deux possibilités) formés intermédiairement, par une réaction d'hydrogénolyse très simple à réaliser (première étape).

La deuxième étape comprend les voies de décarboxylation et d'hydrodésoxygénation et peut avoir lieu pour l'octanoate de propyle ou l'acide octanoïque. Dans le cas de l'octanoate de propyle, la voie de décarboxylation forme le 1-heptène et les gaz CH₄ et CO₂. En présence d'hydrogène, le 1-heptène est converti en heptane. La voie d'hydrodésoxygénation forme le 1-propanol et l'octanal en présence d'hydrogène. L'octanal est présent en équilibre avec le 1-octénol. Ce dernier est l'intermédiaire réactif, lequel peut être hydrogéné pour former le 1-octanol ou déshydraté pour former le 1-octène. Une déshydratation de l'octanol conduit aussi à la formation de plus de 1-octène, lequel est finalement hydrogéné en octane. Dans le cas de l'acide octanoïque, la voie de décarboxylation forme directement l'heptane et CO₂. La voie d'hydrodésoxygénation forme l'octanal en équilibre avec le 1-octénol, lequel réagit pour former l'octanol et le 1-octène et puis l'octane comme déjà décrit.

D'autres réactions peuvent aussi avoir lieu dans une troisième étape, comme la formation d'octanoate d'octyle à partir de l'acide octanoïque et de l'octanol et aussi la

formation de dihéptylcétone et anhydride octanoïque par combinaison de deux molécules d'acide octanoïque (et formation de CO₂ et/ou H₂O).

Le schéma réactionnel peut être expliqué par les remarques suivantes qu'on peut faire à partir des résultats des tests effectués. Pour tous les tests, on a mesuré la concentration des différents produits organiques obtenus au cours de la transformation progressive du GTO par l'analyse GC-FID. On constate d'abord que dans tous les tests, l'acide octanoïque apparaît comme produit primaire majoritaire. Cette observation permet de justifier les réactions de la première étape, qui sont des hydrogénolyses de la liaison C-O de l'ester. Cette coupure produit directement un acide et non un alcool, comme ce serait le cas de l'utilisation d'un catalyseur d'hydrogénation classique. Une analyse par μ -GC du gaz produit a montré la présence systématique de propane. L'analyse GC-FID des produits formés au cours du temps montre la présence de glycéryl dioctanoate et une quantité inférieure de octanoate de propyle (et iso-propyle), ce qui laisse imaginer que ce dernier réagit plus vite pour former acide octanoïque et propane dans la première étape et 1-heptène et octanal dans la seconde étape. Les mêmes analyses montrent que la variation des concentrations d'acide octanoïque et d'octanoate de propyle au cours du temps passe par un maximum, ce qui fait supposer que ces composés sitôt formés peuvent réagir. Et pour cela deux possibilités existent : l'une commençant par la décarboxylation (DCO) et l'autre par l'hydrodésoxygénation (HDO). Ces deux voies réactionnelles conduisent la première à l'heptane, la seconde à l'octane. Si l'hydrogénation de l'acide octanoïque/octanoate de propyle est plus forte, on doit trouver plus d'octane que d'heptane, ce qui observé seulement pour les deux catalyseurs testés à 70 bar. Cependant, on peut constater des différences de rendement en heptane et octane selon la pression d'hydrogène et catalyseur testé, ce qui est représenté sur les Fig. III. 17 - Fig. III. 20 :

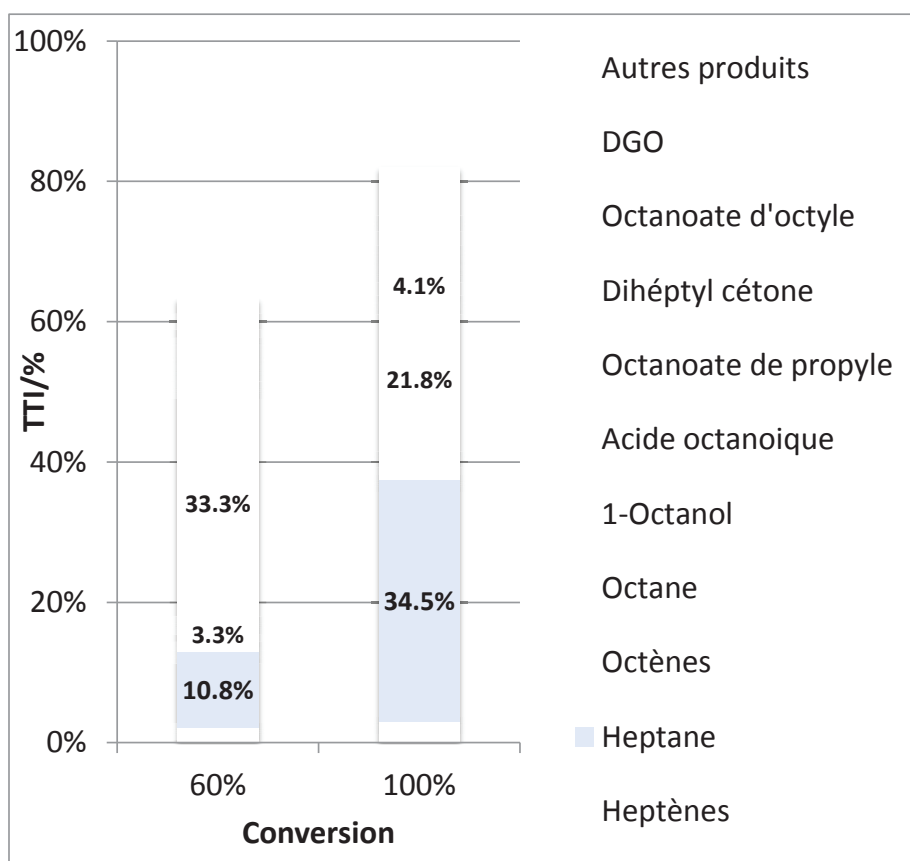


Fig. III. 17 - TTI% en fonction de la conversion : NiMoS, 40 bar, test G1

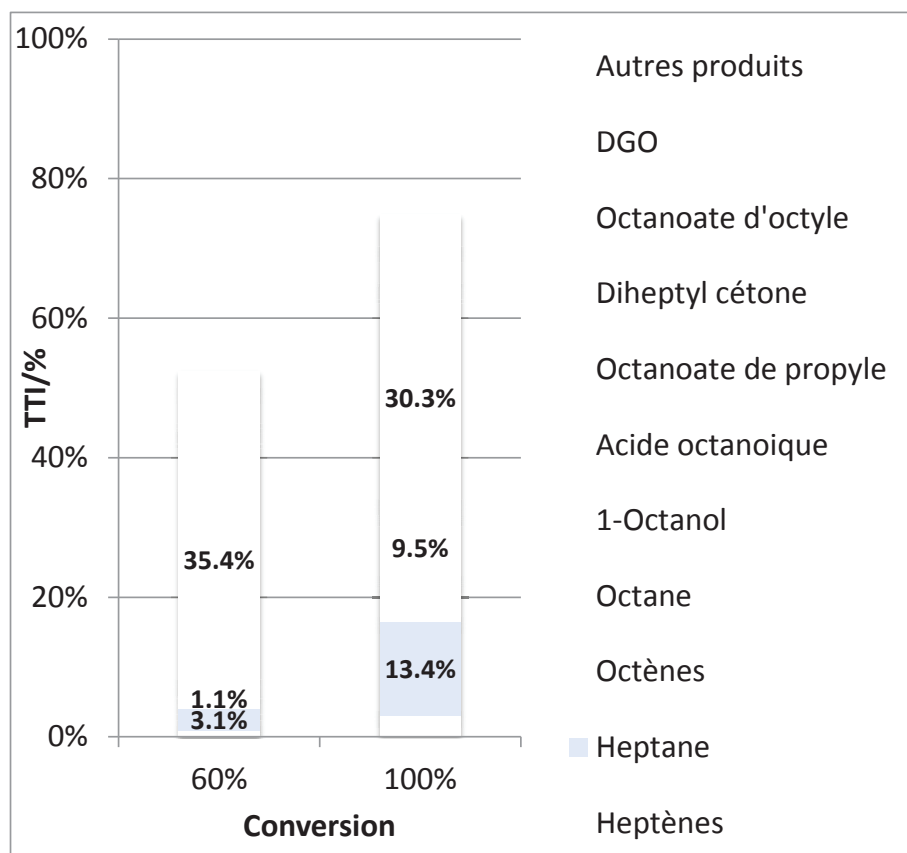


Fig. III. 18 - TTI% en fonction de la conversion : CoMoS, 40 bar, test G2

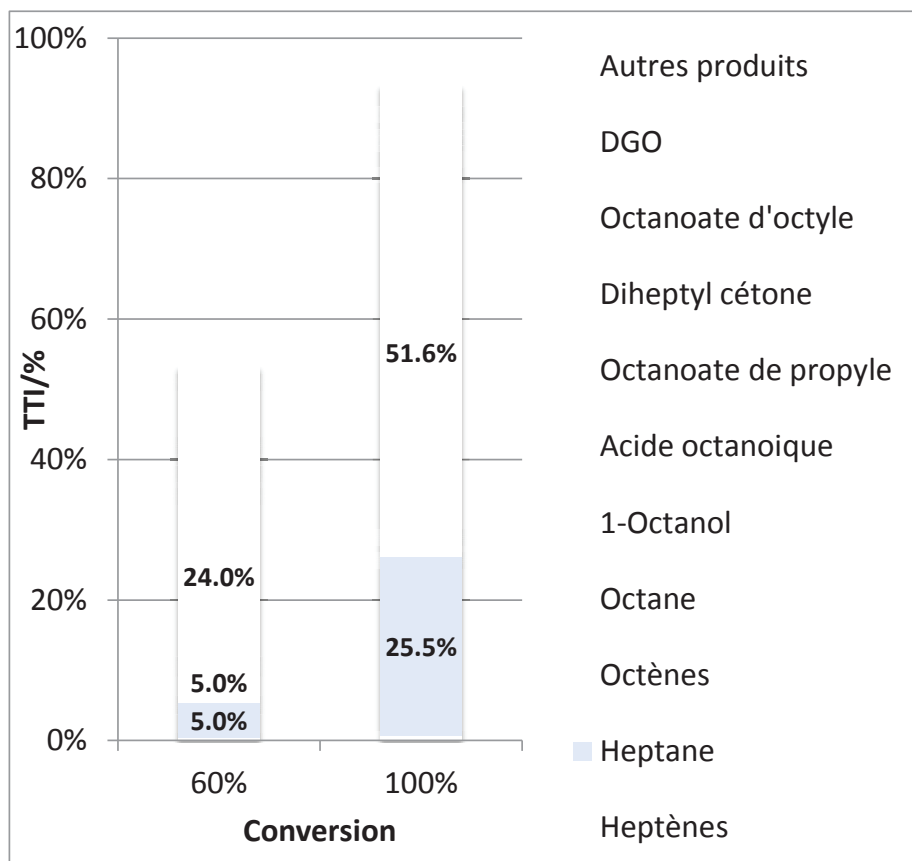


Fig. III. 19 - TTI% en fonction de la conversion : NiMoS, 70 bar, test G3

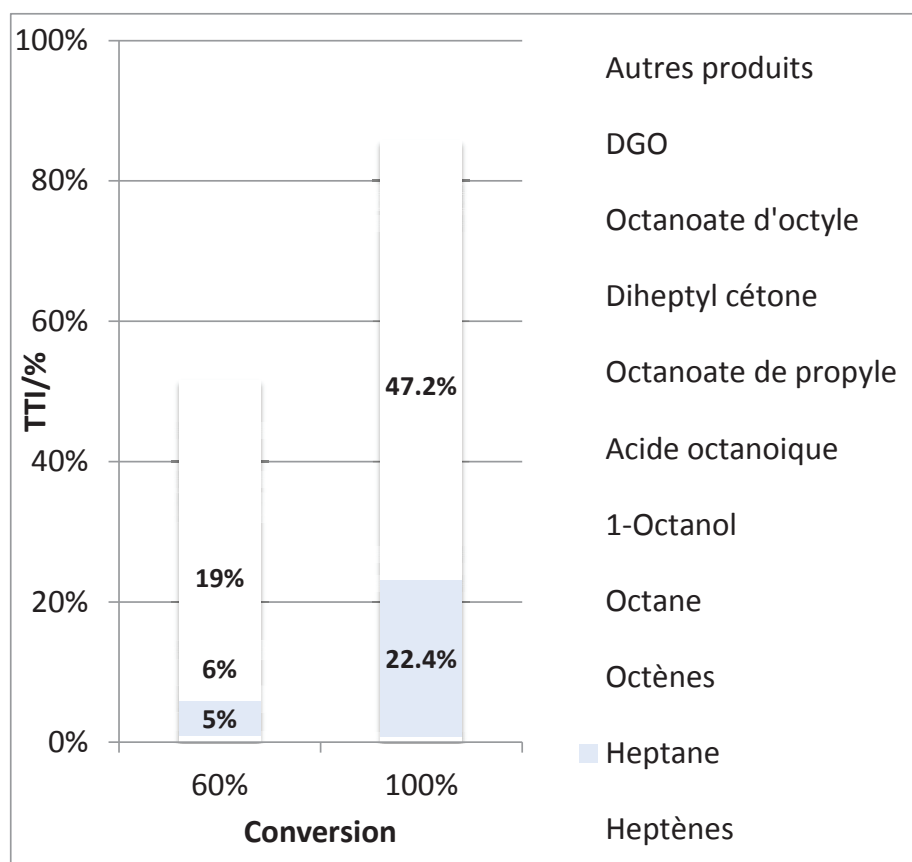


Fig. III. 20 - TTI% en fonction de la conversion : CoMoS, 70 bar, test G4

Ces figures permettent de voir plus directement que le rendement en heptane est toujours plus élevé à 40 bar (voie de décarboxylation) et l'octane à 70 bar (voie d'hydrodésoxygénation). En outre, les alcanes totaux sont présents en quantité supérieure pour le NiMoS.

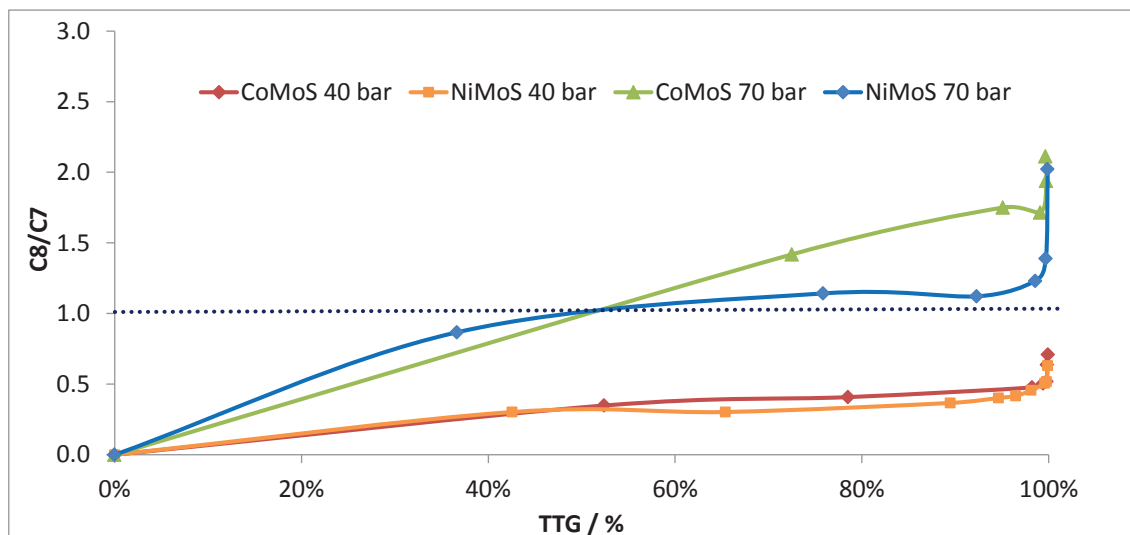


Fig. III. 21 – Évolution de la sélectivité en heptane et octane avec la conversion

A 40 bar d'hydrogène, le NiMoS favorise la voie de décarboxylation, ce qui est un résultat assez surprenant, compte tenu du caractère réputé hydrogénant des catalyseurs de type NiMo. Quand la pression d'hydrogène est augmentée à 70 bar, la tendance des sélectivités en heptane et octane confirme le caractère hydrogénant du catalyseur NiMoS (ce catalyseur favorise plus la voie d'hydrodésoxygénation). Le CoMoS a un comportement similaire dans la formation des alcanes.

En ce qui concerne les produits de l'étape n°3, ceux-ci sont observés en petite quantité pour toutes les conditions testées.

En effet, ce type de mécanisme a été aussi exploré dans la littérature. Donniss et al. [6] ont effectué une étude d'HDO de molécules modèles et charges réelles sur des catalyseurs NiMoS/Al₂O₃. Comme molécule modèle, ces auteurs ont choisi le n-dodécanoate de méthyle, lequel est représentatif des huiles végétales et graisses animales, avec les propriétés des triglycérides naturellement présents. Pour des conversions faibles et intermédiaires, les produits suivants ont été identifiés : 1-dodécanol en grosse quantité et petites quantités d'acide dodécanoïque, 1-dodécane, n-dodécènes, n-undécènes, dodécanoate de dodécyl et didodécyl éther. Les alcanes observés ont été le n-dodécane et le n-undécane et pas d'alcanes ramifiés. En outre,

pas de composés oxygénés avec 11 carbones ont été identifiés. Pour des conversions plus élevées, les oxygénés, produits secondaires de recombinaison et les alcènes ont disparu graduellement. La formation exclusive de $n\text{-C}_{11}$ et $n\text{-C}_{12}$ indique l'existence de deux voies réactionnelles. Le $n\text{-C}_{12}$ serait formé par une voie d'hydrodésoxygénation et le $n\text{-C}_{11}$ par une voie de décarboxylation de l'acide dodécanoïque. La voie d'hydrodésoxygénation correspond à la déshydratation (en présence d'hydrogène) de l'acide dodécanoïque pour former le 1-dodécanal, suivi par une hydrogénation de celui-ci en 1-dodécanol et puis dodécane (en passant possiblement par une déshydratation avec formation de l'alcène avant l'alcane). En tenant en compte que les composés carbonyliques existent en équilibre avec la forme énol, ces auteurs ont postulé l'hypothèse que ce soit cette forme en équilibre du dodécanoate ou du dodécanal l'espèce intermédiaire réactive. Donc, cette forme énol pourrait être hydrogénée sur le catalyseur dans l'atome d'oxygène pour former alcène et de l'eau ou dans la liaison $\text{C}=\text{C}$ pour former le 1-dodécanol. Le mécanisme complet pour la désoxygénation du dodécanoate de méthyle (avec les voies de décarboxylation et hydrodésoxygénation) est représenté dans la figure suivante (Fig. III. 22) :

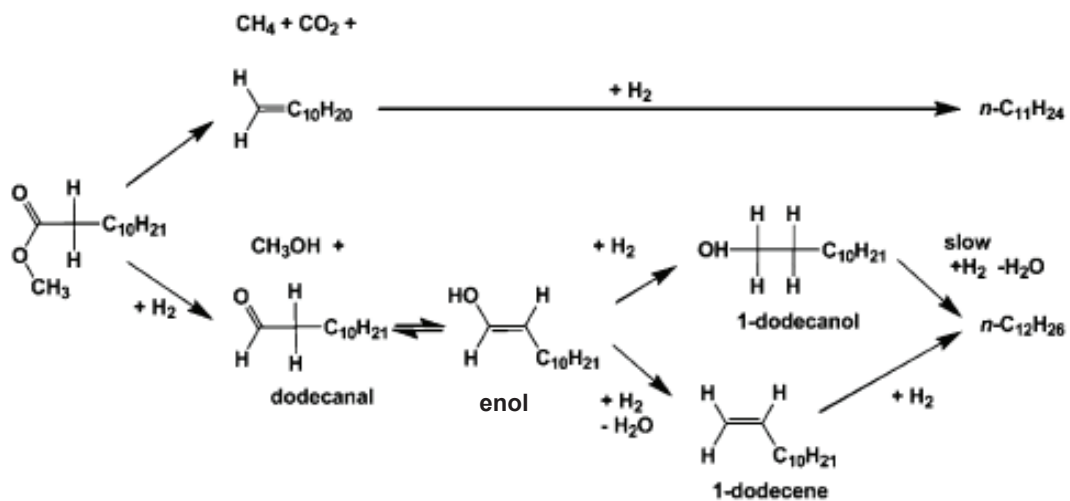


Fig. III. 22 – Mécanisme de désoxygénation pour le dodécanoate de méthyle [6]

3.1.3. Conclusions

Concernant la sélectivité, on constate que NiMoS et CoMoS à 40 bar produisent plus d'heptane que d'octane (voie de décarboxylation plus favorisée que hydrodésoxygénation), mais en absolu, l'heptane et l'octane sont présents en quantité supérieure avec NiMoS. Si on compare NiMoS et CoMoS à 40 bar d'hydrogène, on voit que CoMoS favorise plutôt la première étape et le NiMoS la deuxième étape, du aux conversions initiales inférieures pour ce dernier. En outre, les produits oxygénés, sont présents en quantité supérieure pour le CoMoS à 40 bar, ce qui est directement lié au rendement inférieur en alcanes.

Pour les réactions effectuées à 70 bar, les deux catalyseurs produisent plus d'octane que d'heptane, ce qui signifie que la voie d'hydrodésoxygénation est plus favorisée.

3.2. Tests avec charges réelles

L'objectif de cette étude est d'étudier la conversion hydrogénante de charges réelles riches en lipides, lesquels peuvent être transformés en un mélange riche en alcanes qui pourra être valorisé comme carburant. Les charges testées sont : une huile de poisson qui est connue pour sa teneur élevée en lipides, mais qui présente plusieurs inconvénients, comme la contamination avec des métaux lourds et la présence de cholestérol ; et d'une huile lipidique obtenue par extraction au CO₂ supercritique de la microalgue *Nannochloropsis* qui contient environ 30% pds de lipides, cf Tableau I. 3).

Pour réaliser cette étude, nous avons choisi d'utiliser le catalyseur avec le plus intéressant potentiel pour la conversion du GTO, le NiMoS/Al₂O₃ (cf sous-chapitre 3.1). En effet, ce catalyseur permet d'obtenir une sélectivité en alcanes C₇ et C₈ plus élevée. La conversion de ces deux charges réelles a été effectuée à 350°C et sous 40 bars de pression totale initiale d'hydrogène étant introduit à froid (70 bars à chaud) et en variant les masses de catalyseur et les temps de réaction dans le réacteur batch. Rappelons que toutes ces réactions ont été effectuées avec 4 g d'huile dissoute dans 40 g de dodécane, solvant alcane lourd et inerte (cf sous-chapitre 2.1).

3.2.1. Caractéristiques des charges testées

Les tableaux suivants présentent les teneurs en acides gras présents dans les triglycérides de la charge et l'analyse élémentaire CHONS des deux charges réelles étudiées :

Tableau III. 2 – Teneurs en acides gras libres présents dans les triglycérides des charges testées

(%pds)	Huile poisson	Huile Nannochloropsis
Acide Myristique (14:0)	3,4	6,3
Acide Palmitique (16:0)	9,2	22,3
Acide Palmitoléique (16:1)	8,3	32,9
Acide Oléique (18:1)	17,1	6,6
Acide Gondoïque (20:1)	13,2	0,1
EPA^a (20:5)	7,6	16,1
DHA^b (22:6)	10,2	0,2

a- Acide eicosapentanoïque

b- Acide docosahéxanoïque

Tableau III. 3 – Analyse élémentaire des charges réelles

	%N	%C	%H	%O	H/C	O/C
Huile Nannochloropsis	0,4	75,5	11,4	12,4	1,81	0,12
Huile Poisson	0,1	77,9	11,5	12,0	1,77	0,12

Nous pouvons remarquer que l'huile de poisson est riche en acides gras lourds, possédant un nombre de carbones supérieur à 18. Toutefois, les deux charges présentent les mêmes teneurs en oxygène.

3.2.2. Résultats expérimentaux

Dans ce sous-chapitre, on présente la quantification des produits obtenus par traitement des données GC-FID, l'identification de ces mêmes produits par GCxGC-MS et aussi l'analyse μ -GC des gaz et GPC pour les charges de départ et produits. Les effets de la masse de catalyseur et du temps de réaction ont été examinés.

3.2.2.a. Huile de poisson

Dans la Fig. III. 23, la distribution des produits obtenus après 5 h de réaction avec 200 mg de catalyseur NiMoS/Al₂O₃ est présentée :

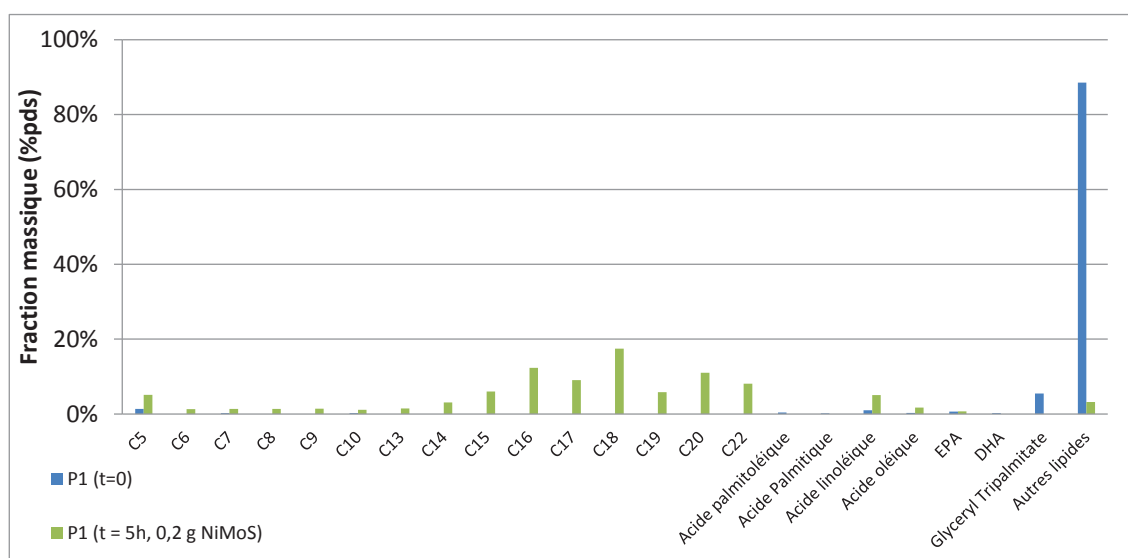


Fig. III. 23 – Quantification des produits (GC-FID) de la réaction d'hydroconversion de l'huile de poisson

Les produits sont ordonnés dans la Fig. III. 23 par temps de rétention croissant (les valeurs sont présentées dans le sous-chapitre 2.1). La catégorie nommée « autres

lipides » contient des produits non identifiés qu'on suppose être des lipides, lesquels sont élués en GC-FID majoritairement après le glycéryl tripalmitate – « GTP » (lipides plus lourds). Il existe aussi d'autres lipides qui sont élués après l'acide gras EPA et avant le triglycéride GTP, dont les temps de rétention en GC-FID avec la colonne utilisée ne sont pas connus, mais qui sont identifiés par GCxGC-MS. Ces produits représentent 3% pds de l'huile de départ.

En ce qui concerne l'évolution des familles de produits au cours de l'hydrogénation, on peut observer une forte diminution de la teneur en lipides (de 97% à 9%pds). Après conversion, on obtient des alcanes surtout dans la gamme C₁₅-C₂₂ avec une fraction massique de 88%pds. Les lipides qui ne sont pas convertis totalement sont les acides linoléique et oléique et d'autres produits élués après l'acide gras EPA. Ce résultat est représenté dans la figure III.11, laquelle compare les chromatogrammes obtenus pour la charge et produit final, après 5 heures de réaction et avec 0,2 g de catalyseur.

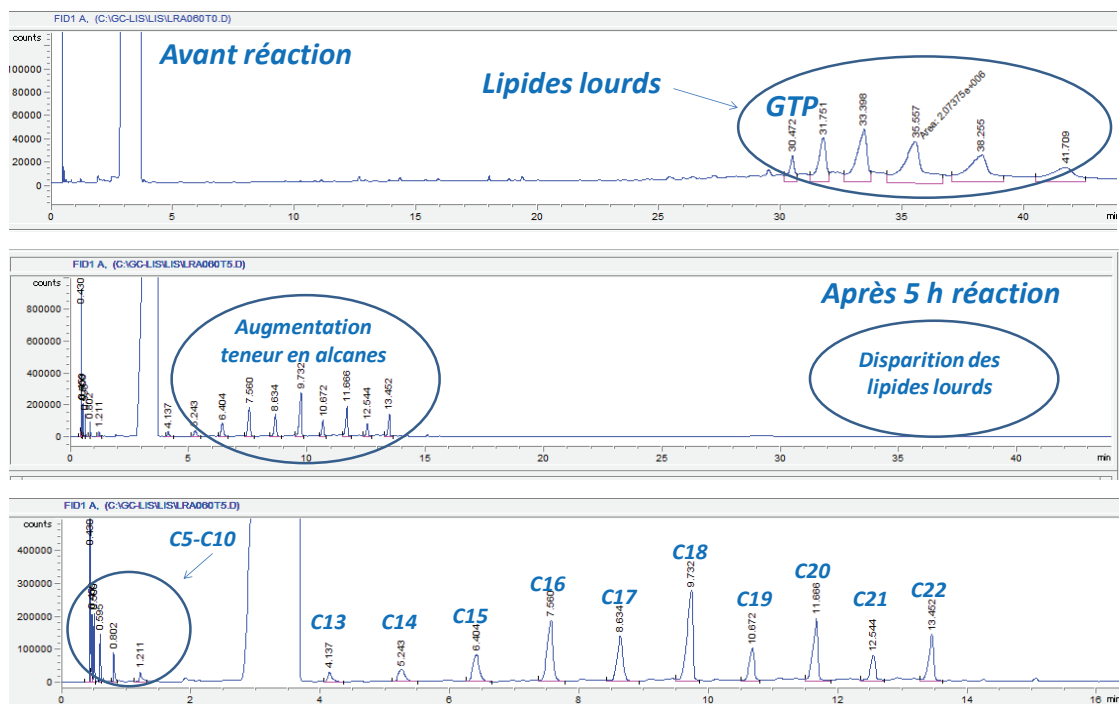


Fig. III. 24 – Chromatogrammes GC-FID pour l'huile de poisson avant et après 5 heures de réaction (et zoom sur les alcanes), test P1

Dans le chapitre 3, nous avons évalué la sélectivité des catalyseurs CoMoS/Al₂O₃ et NiMoS/Al₂O₃ pour les voies de décarboxylation et hydrodésoxygénation de l'acide octanoïque. Dans le cas de l'huile de poisson, le triglycéride GTP est présent en quantité importante, ce qui conduit à la formation d'acide palmitique (16 carbones) par réactions d'hydrogénolyse. L'acide palmitique est

alors converti en C15 par décarboxylation et en C16 par hydrodésoxygénation. Donc, la sélectivité des voies de décarboxylation et hydrodésoxygénation est évaluée cette fois-ci par le ratio C16/C15. Comme pour le cas de l'acide octanoïque, le NiMoS/Al₂O₃ favorise plutôt la voie d'hydrodésoxygénation de l'acide palmitique, le ratio C16/C15 étant de 2. On observe que pour chaque couple d'alcane (C14/C13, C18/C17, C20/C19, C22/C21), le même rapport est obtenu attestant d'une plus forte sélectivité en HDO.

Pour essayer d'identifier les produits présents et, surtout, ceux dont les temps de rétention ne sont pas connus en GC-FID, nous avons effectué des analyses GCxGC-MS.

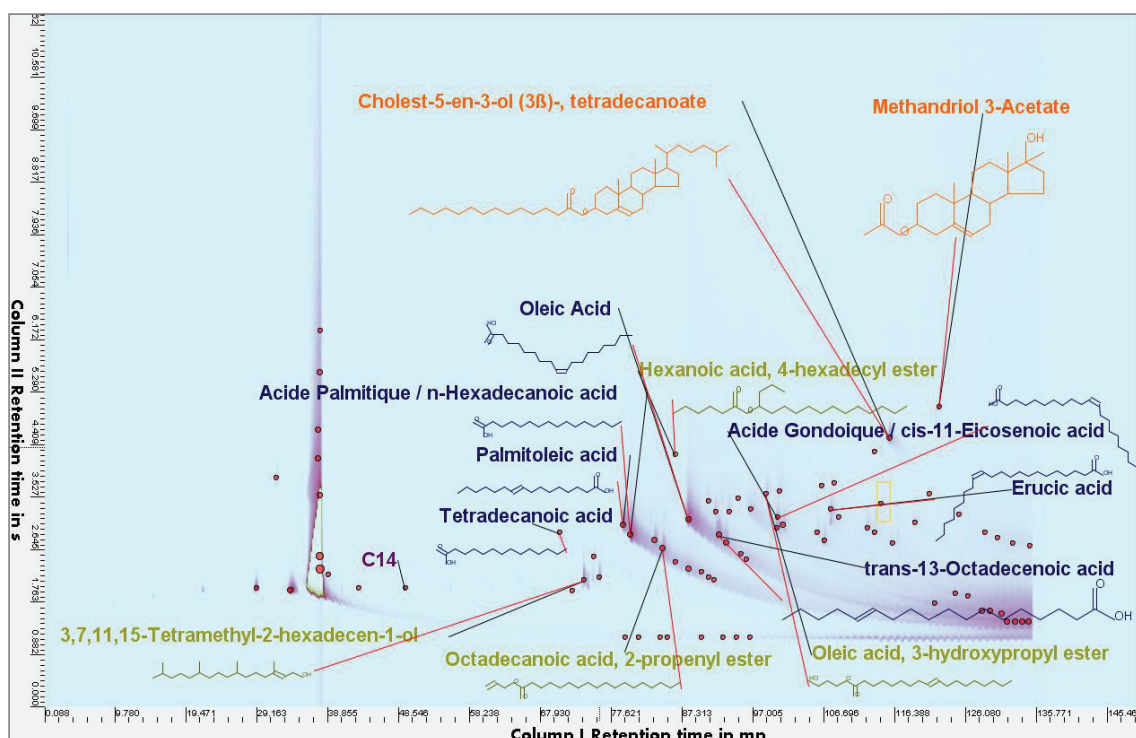


Fig. III. 25 – Image GCxGC-MS pour l'huile de poisson avant la réaction

Pour l'huile de poisson de départ (Fig. III. 25), on peut confirmer la présence d'acides gras déjà identifiés par GC-FID, tels que l'acide palmitique, palmitoléique et oléique. En outre, d'autres acides gras libres peuvent être identifiés par GCxGC-MS : l'acide gondoïque et l'acide érucique (C₂₀ et C₂₂, respectivement), qui sont élués probablement entre l'acide gras EPA et le triglycéride GTP. La GCxGC permet également de montrer la présence de stérols et ceux-ci font partie de la famille des lipides. Les composés lourds qui sont élués après le GTP en GC-FID ne sont pas

élus par GCxGC-MS dans nos conditions, ce qui rend impossible leur identification par cette technique.

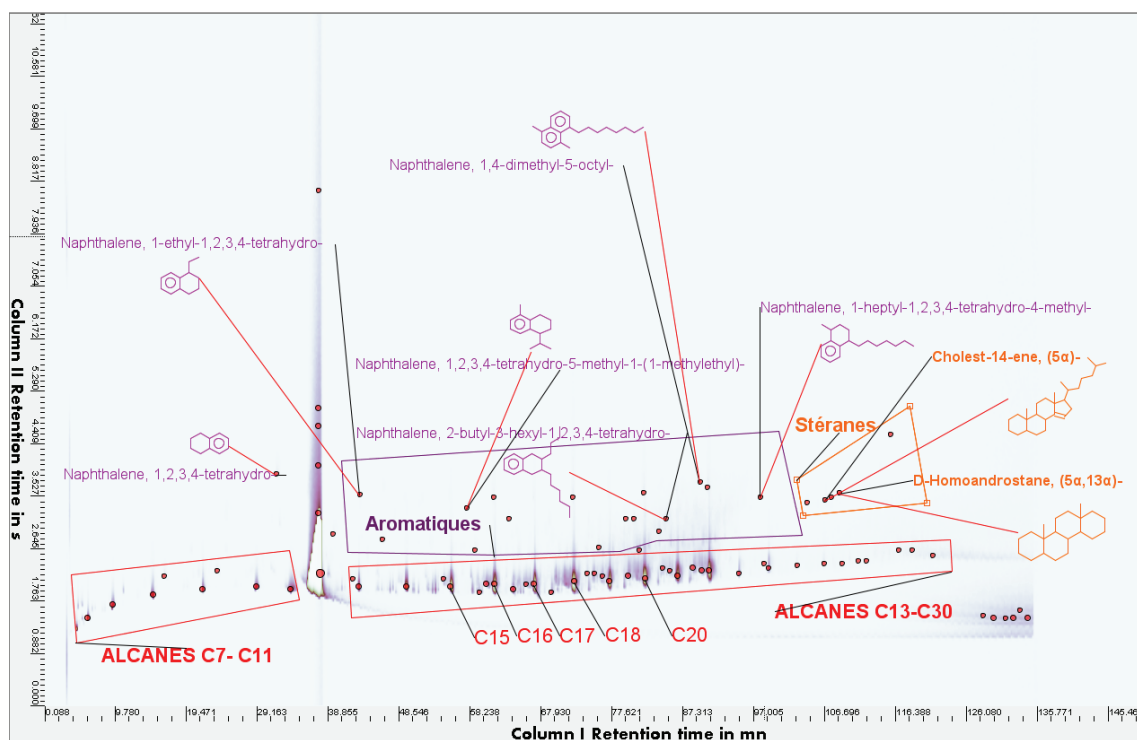


Fig. III. 26 – Image GCxGC-MS pour le produit d'hydroconversion de l'huile de poisson, 200 mg NiMoS/Al₂O₃, test P1

Après la conversion catalytique de l'huile de poisson, la GCxGC-MS confirme la présence majoritaire des alcanes C₁₅-C₂₂ dans le liquide récupéré (Fig. III. 26 et Fig. III. 27). On note également la présence de produits de type stérols, qui pourraient correspondre aux 3% pds appelés « autres lipides », qui sont détectés par GC-FID.

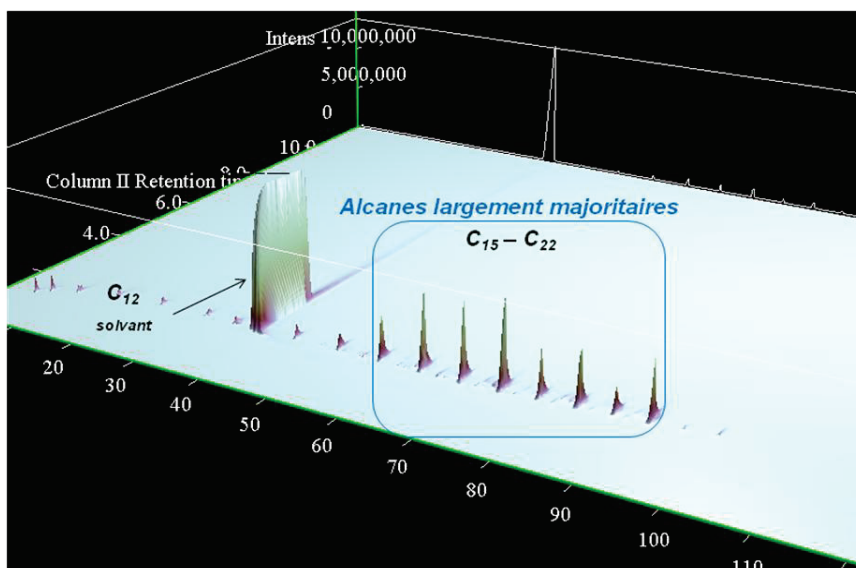


Fig. III. 27 – Image 3D GCxGC-MS, représentant la série d’alcane obtenue, C₁₅-C₂₂, test P1

Nous avons aussi effectué un test avec la même masse d’huile de poisson, mais sans utiliser de catalyseur (Fig. III. 28), que l’on pourra comparer par GCxGC-MS avec le mélange réactionnel obtenu en présence de 200 mg de NiMoS/Al₂O₃ (Fig. III. 26).

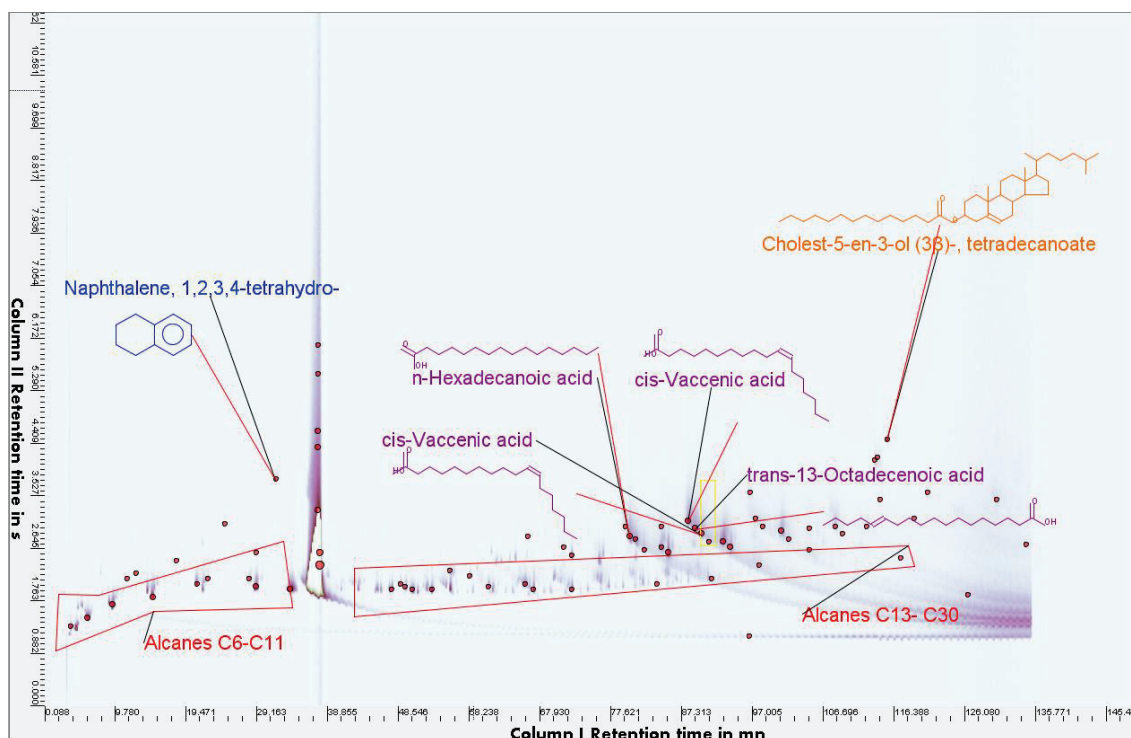


Fig. III. 28 - Image GCxGC-MS pour le produit d’hydroconversion de l’huile de poisson, sans catalyseur, test P2

Nous pouvons observer qu'en absence de catalyseur, les acides gras sont toujours présents en quantité élevée et en diversité (acide palmitique, acide cis-vaccénique, acide oléique), avec une conséquente teneur inférieure en alcanes. Le catalyseur est donc crucial pour la désoxygénation des lipides et valorisation de l'huile de poisson en alcanes.

Une analyse GPC a aussi été effectuée pour évaluer les variations de masse moléculaire liées à la conversion catalytique.

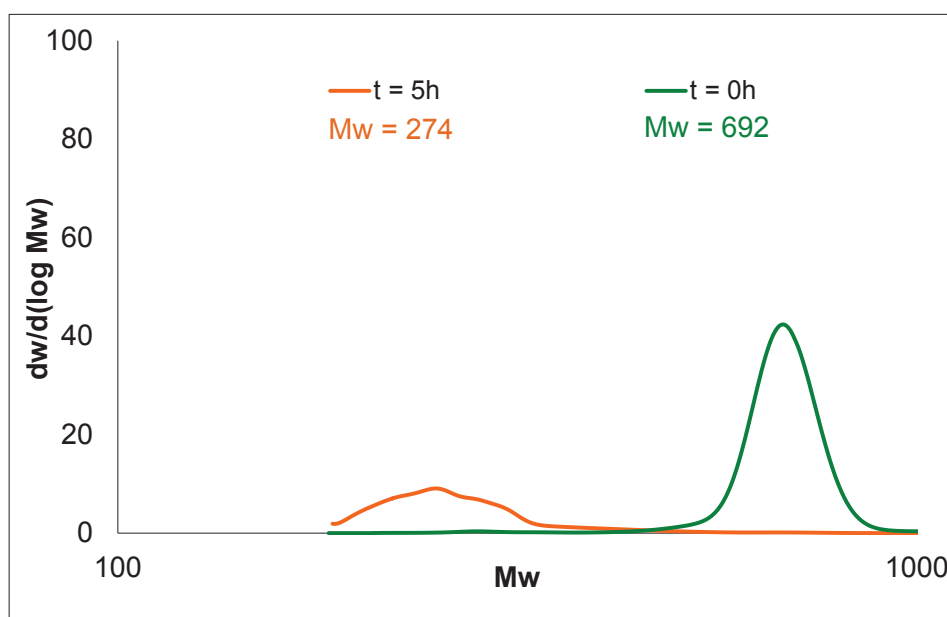


Fig. III. 29 – Analyses GPC pour l'huile de poisson, test P1

L'hydroconversion de l'huile de poisson avec 200 mg de catalyseur NiMoS/Al₂O₃ et 5 heures de réaction engendre une diminution de poids moléculaire moyen de 60% (692 g/mol à 274 g/mol). Le poids moléculaire de ce mélange correspond, donc en alcanes équivalents, à la gamme C22-C23, alors que l'huile initiale correspond à la gamme C57-C58.

L'utilisation d'un catalyseur de type NiMo supporté sur alumine et sulfuré permet donc d'obtenir facilement à partir d'une huile de poisson, des alcanes correspondants à une coupe Diesel.

3.2.2.b. Huile extraite de microalgue Nannochloropsis

La composition du mélange réactionnel initial a été évaluée par la technique GCxGC-MS, représenté dans la Fig. III. 30 :

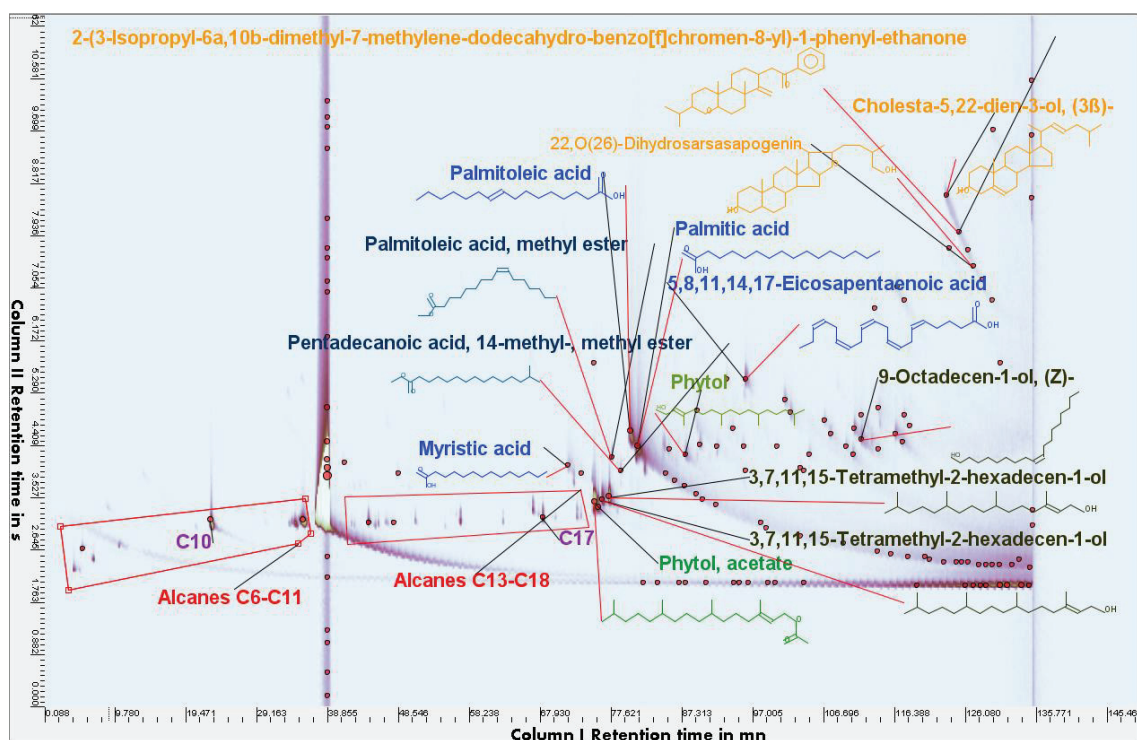


Fig. III. 30 – Image GCxGC-MS du mélange réactionnel de départ (huile de Nannochloropsis + C12)

Dans la Fig. III. 31, on évalue l'effet de la masse de catalyseur (NiMoS/Al₂O₃) dans la distribution de produits identifiés et quantifiés par GC-FID après hydroconversion de l'huile de Nannochloropsis en 5 h de réaction.

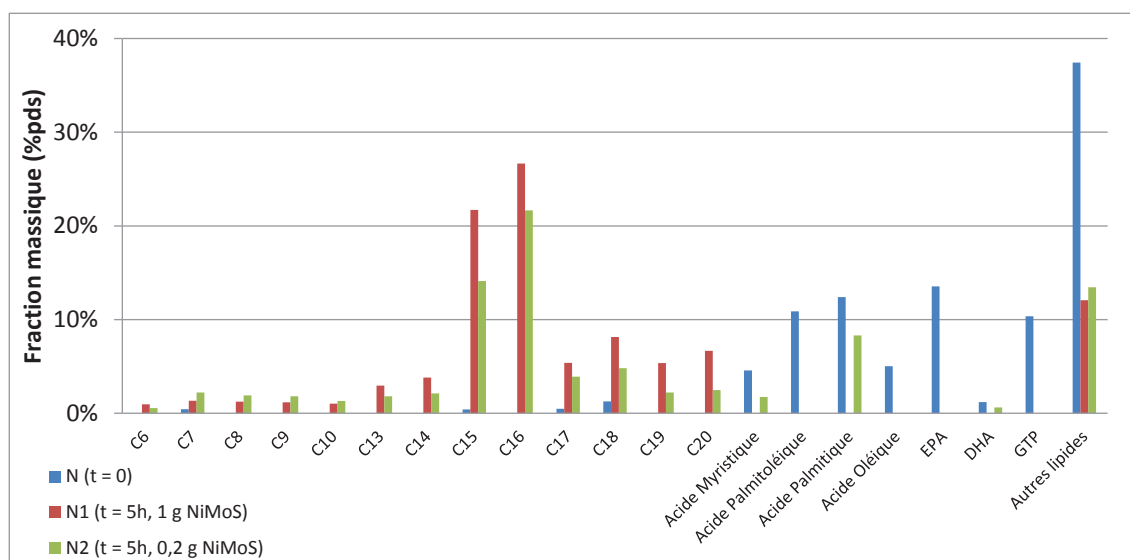


Fig. III. 31 - Quantification des produits (GC-FID) de la réaction d'hydroconversion de l'huile de Nannochloropsis – effet de la masse de catalyseur

Comme mentionné précédemment, les acides gras libres présents en quantité supérieure dans l'huile de Nannochloropsis sont moins lourds que ceux présents dans

l'huile de poisson. En outre, la gamme nommée « autres lipides » correspond surtout à des composés de type lipides qui sont élués entre l'acide gras EPA et le triglycéride GTP, ce qui contraste avec l'huile de poisson (où la plupart de ces composés pas identifiés étaient élués après le GTP). Une masse supérieure de catalyseur (1 g au lieu de 0,2 g) permet d'augmenter le rendement en alcanes (87%pds contre 61%pds), donc on quintuple la masse de catalyseur et l'on obtient seulement 26%pds d'alcane de plus). Ces alcanes correspondent surtout à des C₁₃-C₂₀, issus de la conversion des principaux acides gras et éventuellement des triglycérides plus complexes présents dans le mélange de départ. En outre, avec 1 g de catalyseur, on est parvenu à réduire la quantité de lipides de 95%pds à 12%pds. Les seuls lipides restants pourraient être des composés de type stérols. Pour 0,2 g de catalyseur, il reste aussi de l'acide myristique et palmitique et la quantité totale de lipides restante est supérieure (24%pds). Les acides gras libres majoritaires de l'huile extrait de *Nannochloropsis* sont les acides palmitique et palmitoléique, lesquels peuvent former des alcanes C15 et C16 par décarboxylation et hydrodésoxygénation, respectivement. Après 5 heures de réaction, une masse supérieure de catalyseur NiMoS (1 g contre 200 mg) conduit à un ratio C16/C15 plus faible (1,2 contre 1,5). Donc, le catalyseur NiMoS/Al₂O₃ favorise généralement la voie d'hydrodésoxygénation, mais une masse supérieure de catalyseur, c'est-à-dire un temps de contact plus élevé, augmente la sélectivité en C15 (voie de décarboxylation).

Les stérols sont des lipides possédant une structure de type stérane (alcane quadricyclique) avec un groupe hydroxyle lié au carbone 3. Ce type de composés existe effectivement dans la composition de la microalgue *Nannochloropsis* et a été cité dans la littérature [7]. Le stérol majoritaire est le β-sitostérol avec des petites quantités de cholestérol, 24-méthylcholestérol, 24-éthylcholesta,5,22E-dien-3β-ol et isofucostérol. Ces composés ne semblent pas être convertis en alcanes linéaires dans les conditions des tests catalytiques car les cycles naphthéniques sont difficiles à ouvrir par réaction hydrogénéolyse.

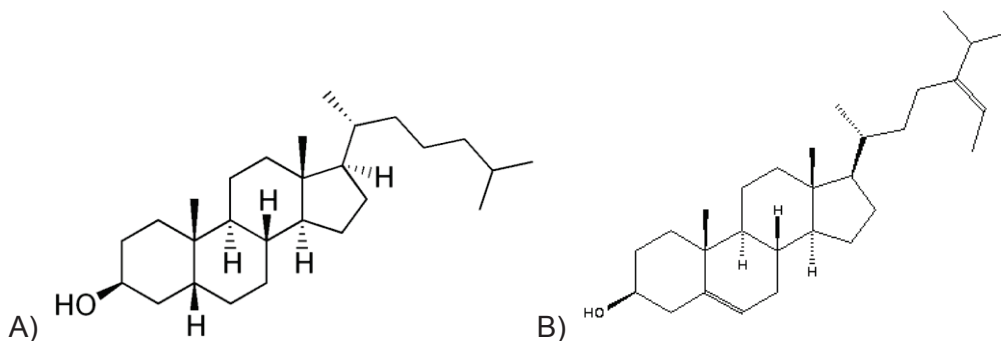


Fig. III. 32 : Structure moléculaire des stérols présents dans l'huile extrait de *Nannochloropsis* – A : coprostanol, B : isofucostérol

Après la réaction, les cycles ne sont pas ouverts ; seules les doubles liaisons sont hydrogénées et les groupes –OH éliminés. La figure suivante montre les produits détectés par l'analyse GC-MS et GCxGC-MS après la réaction :

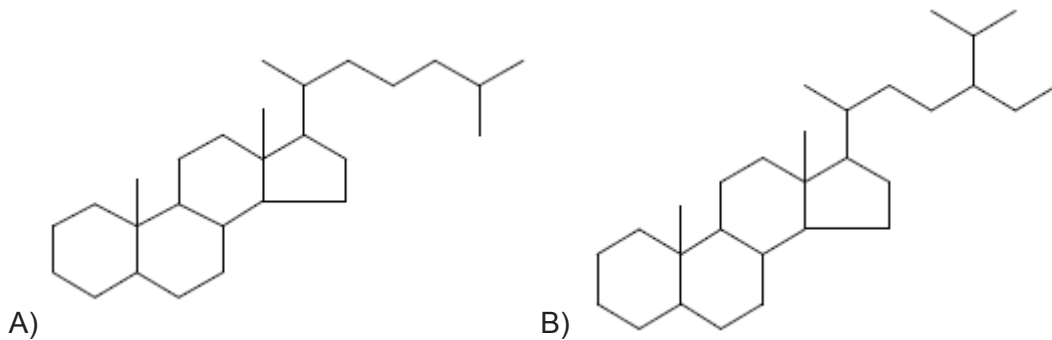


Fig. III. 33 : Structure moléculaire des stéranes présents après l'hydroconversion de l'huile extrait de *Nannochloropsis* – A : coprostane, B – isofucostérane

Dans la Fig. III. 34, on évalue l'effet du temps de réaction dans la distribution de produits identifiés et quantifiés par GC-FID après hydroconversion de l'huile de *Nannochloropsis* avec 1 g de catalyseur NiMoS/Al₂O₃ :

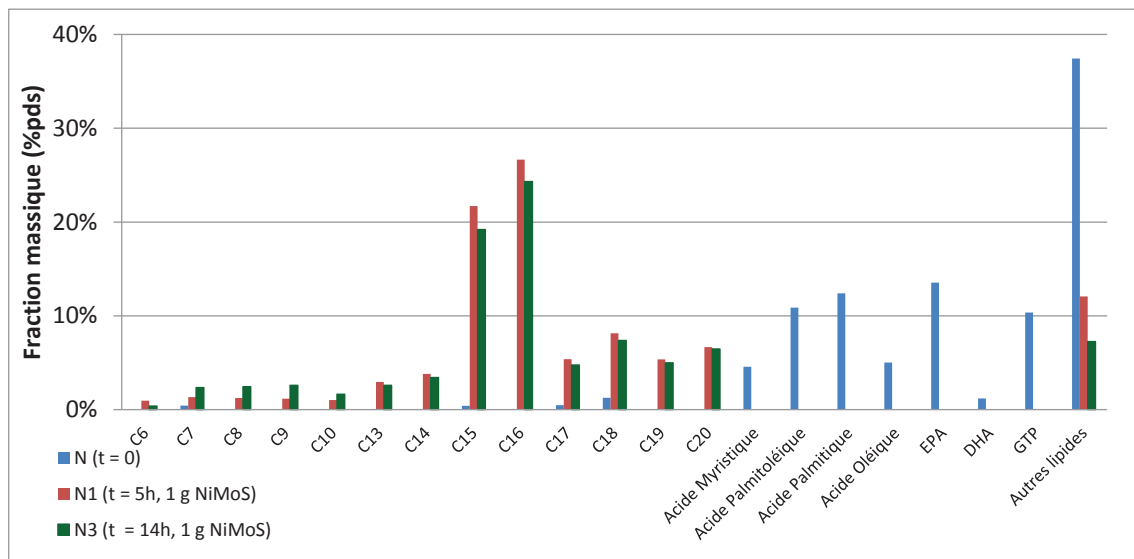


Fig. III. 34 – Quantification des produits (GC-FID) de la réaction d'hydroconversion de l'huile de *Nannochloropsis* – effet du temps de réaction

L'objectif de ces réactions est d'obtenir une quantité optimale d'alcane correspondant à un carburant diesel, donc ce sera aussi un point de comparaison pour statuer sur l'effet du temps. La quantité d'alcane dans la gamme C6-C20 est à peu près identique pour un temps de 5h et de 14 h (respectivement 86 %pds et 82 %pds). Si on sépare ces alcanes en deux familles les légers : C6-C10 et les plus lourds C13-C20, on obtient, respectivement, 10% pds en 14h pour les légers contre 6 %pds à 5h

et 73 % pds en 14h contre 80 %pds après 5h de réaction pour les lourds. Donc, pour un temps de réaction plus long (14 heures), il y a moins d'alcane dans la gamme C13-C20 et plus de légers C6-C10, ce qui est logique car un temps de résidence plus long peut conduire à plus de réactions de craquage. Après 14 heures de réaction, on n'observe pas non plus la présence d'acides libres gras, ce qui reste cohérent par rapport au résultat déjà obtenu avec 5 heures de réaction. En outre, la famille de composés nommés « autres lipides » est moins importante à temps de réaction supérieur (7 %pds contre 12 %pds après 5h). Ces composés sont supposés être des stérols. En ce qui concerne la sélectivité en C15 et C16, le temps de réaction ne la change pas (C16/C15 = 1,2-1,3 après 5 et 14 heures de réaction).

Un autre test d'une durée de 10 heures a été réalisé avec 200 mg de catalyseur NiMoS/Al₂O₃ à la même pression, avec collecte d'échantillons à chaque heure. Avec la quantification par GC-FID, on a pu tracer la composition finale et l'évolution de certaines composés au cours du temps (Fig. III. 35 - Fig. III. 38).

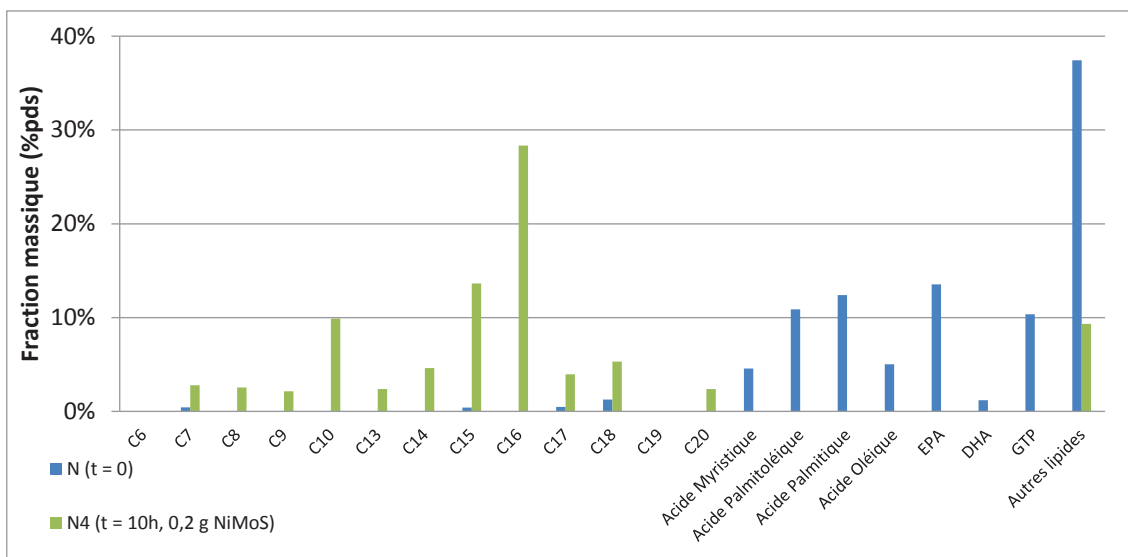


Fig. III. 35 - Quantification des produits (GC-FID) de la réaction d'hydroconversion de l'huile de Nannochloropsis – réaction de 10 h, N4

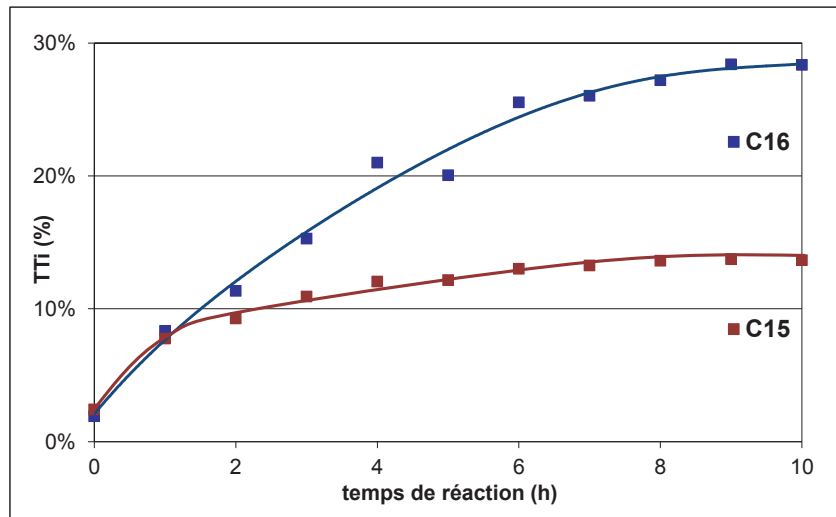


Fig. III. 36 – Évolution des deux principaux alcanes au cours du temps, test N4

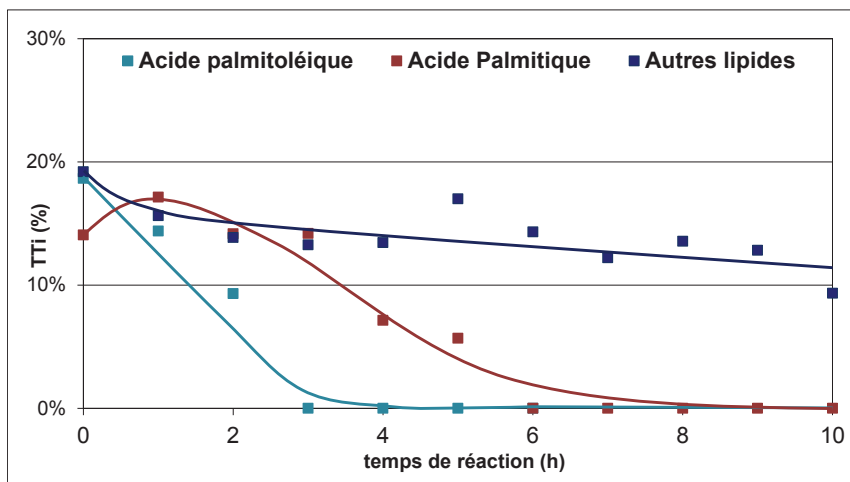


Fig. III. 37 – Disparition des acides gras libres majoritaires et autres lipides, test N4

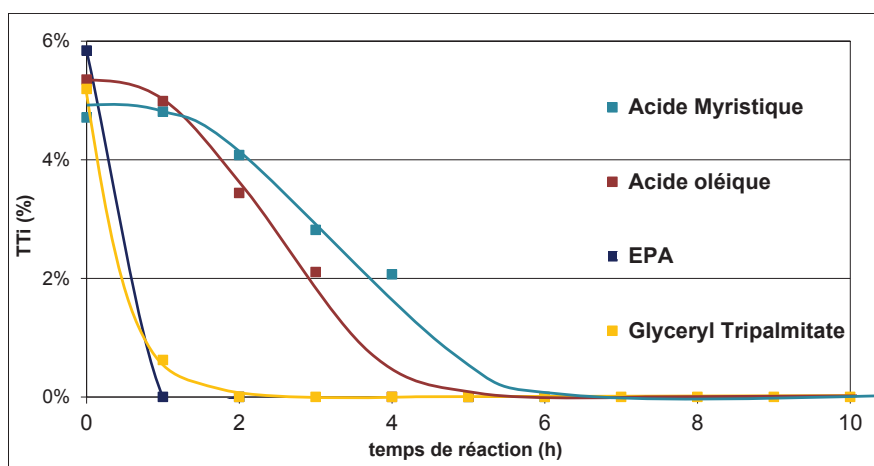


Fig. III. 38 – Disparition des lipides mineurs, test N4

On peut aussi évaluer la vitesse d'apparition des principaux alcanes C15 et C16, ainsi que la vitesse de disparition des principaux composés présents dans le mélange initial :

Tableau III. 4 – Vitesses initiales d'apparition des principaux produits et disparition des principaux composés dans le mélange initial, test N4

Vitesse d'apparition (mol/(g.s))	
C15	$1,6 \times 10^{-6}$
C16	$1,9 \times 10^{-6}$
Vitesse de disparition (mol/(g.s))	
Acide Myristique	$2,4 \times 10^{-8}$
Acide palmitoléique	$9,4 \times 10^{-7}$
Acide Palmitique	$6,6 \times 10^{-7}$
Acide oléique	$7,1 \times 10^{-8}$
EPA	$1,1 \times 10^{-6}$
GTP	$3,1 \times 10^{-7}$

Les deux principaux alcanes ont une vitesse initiale d'apparition très similaire. En ce qui concerne les composés du mélange initial, les acides gras libres majoritaires (acide palmitoléique et palmitique) sont ceux qui disparaissent le plus vite.

En comparant ces résultats par rapport à la Fig. III. 31, on vérifie la reproductibilité des composés obtenus pour deux échantillons collectés à temps de réaction de 5 heures et 200 mg de NiMoS/Al₂O₃.

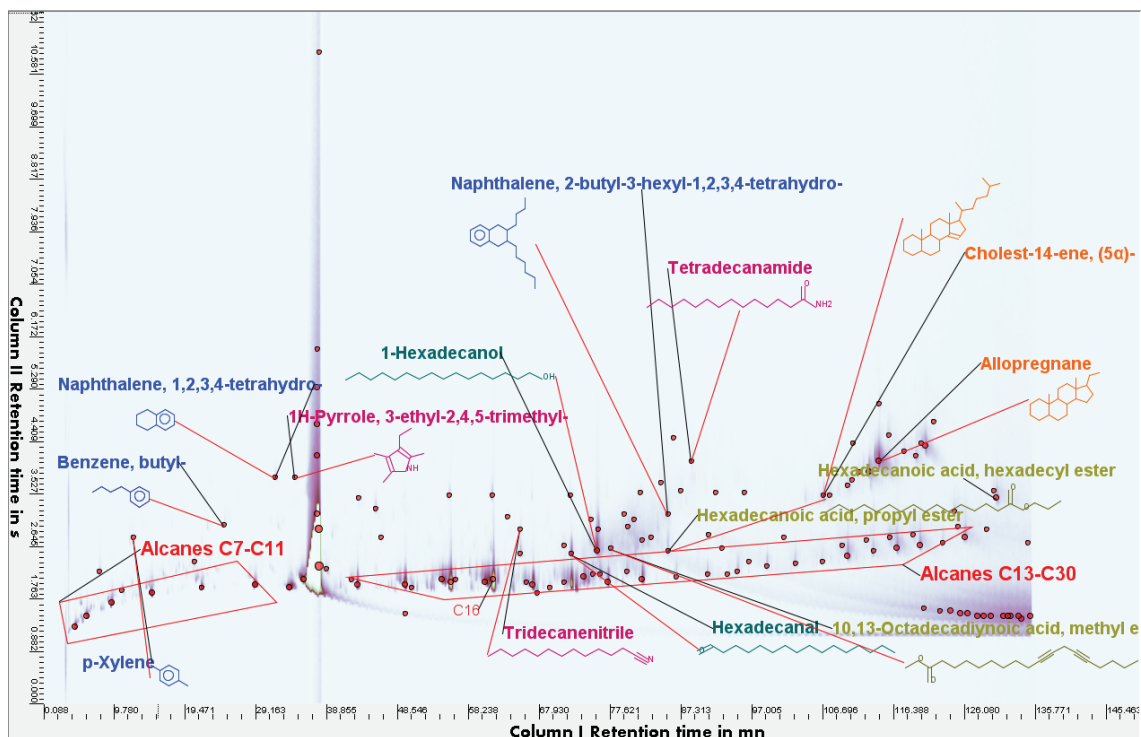


Fig. III. 39 – Image GCxGC-MS pour l'hydroconversion de l'huile de Nannochloropsis, t=5h – temps total de 5 heures, N2

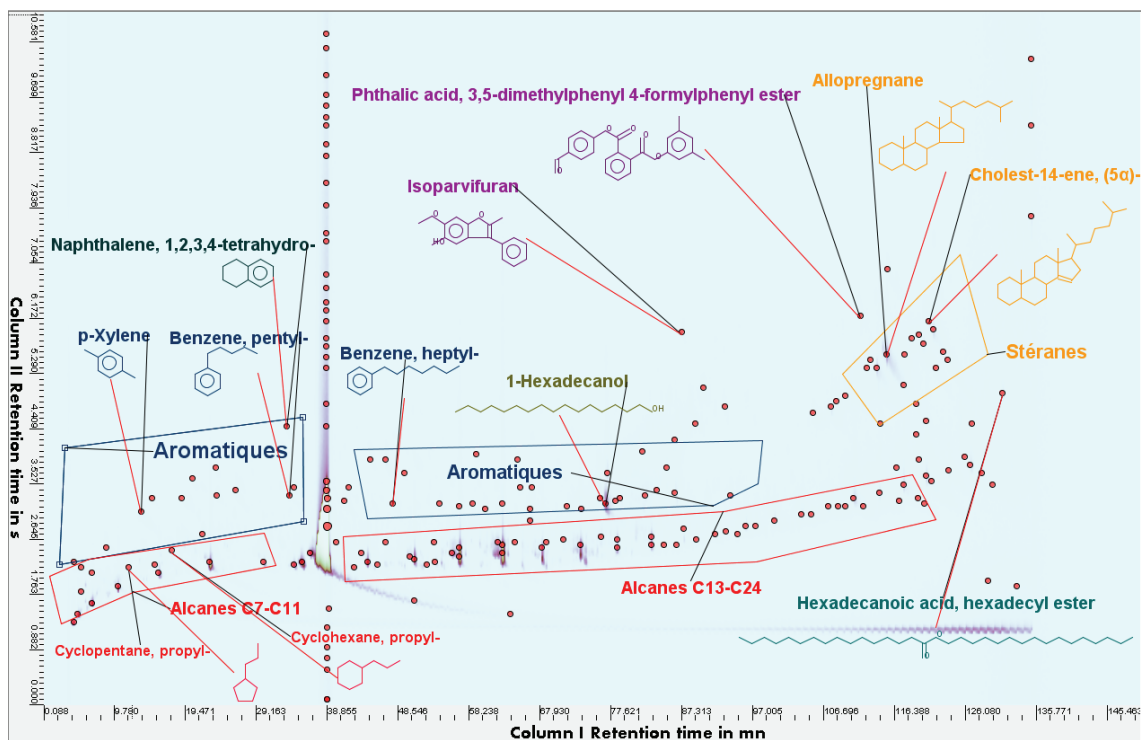


Fig. III. 40 - Image GCxGC-MS pour l'hydroconversion de l'huile de Nannochloropsis, t=5h – temps total de 10 heures, N4

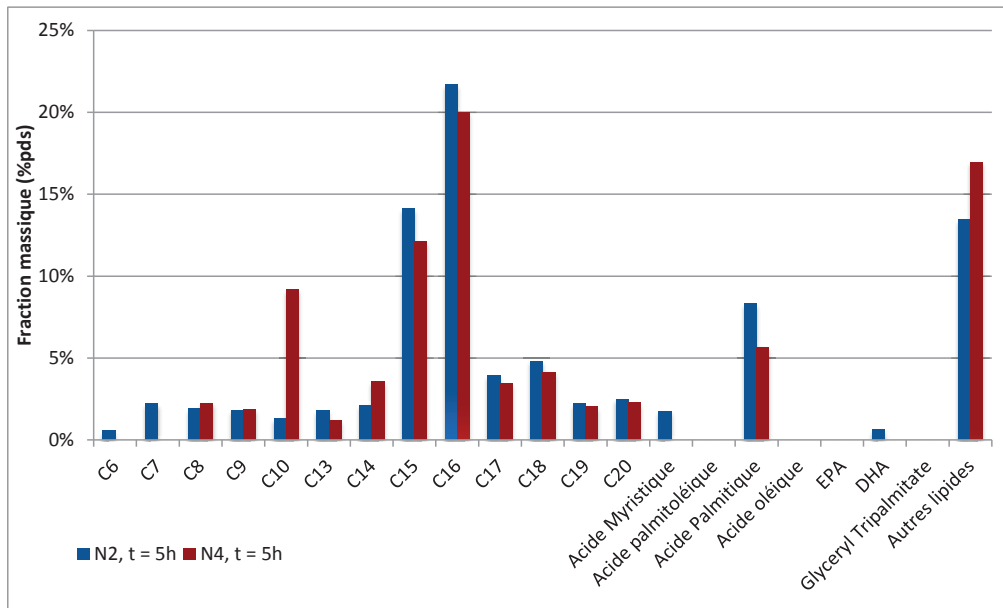


Fig. III. 41 – Comparaison de la quantification des produits (GC-FID) de la réaction d'hydroconversion de l'huile de Nannochloropsis – tests N2 et N4, t = 5 h

La présence des deux principaux alcanes (pentadécane et hexadécane), s'explique par la teneur initiale de l'huile ex-Nannochloropsis en acides gras libres majoritaires, qui sont l'acide palmitique et palmitoléique, lesquels possèdent une chaîne de 16 carbones et qui peuvent produire du pentadécane par hydrodécarboxylation et de l'hexadécane par hydrodésoxygénation, cf sous-chapitre 1.7). Pour les tests N2 et N4, le rapport C16/C15 est très similaire (1,5 et 1,6 respectivement).

Sur les chromatogrammes suivants, on peut observer clairement les composés ou familles de composés qui sont convertis durant la réaction.

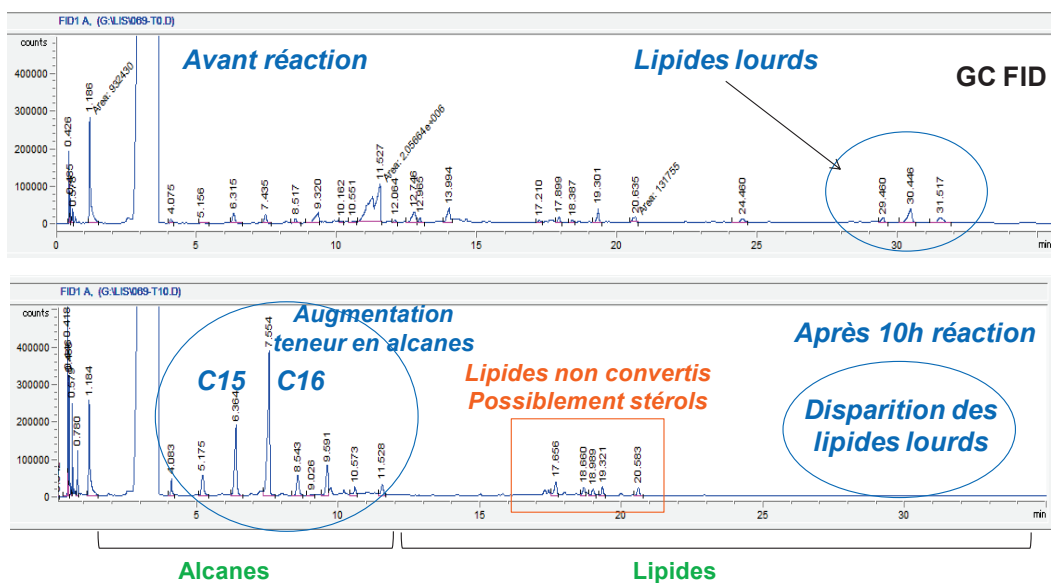


Fig. III. 42 – Chromatogrammes GC-FID pour l'huile de Nannochloropsis avant et après 10 h de réaction (200 mg NiMoS/Al₂O₃), test N4

On voit disparaître les lipides lourds composés de triglycérides et de stérols. On observe toutefois la présence d'une famille entre 17 et 21 minutes de temps de rétention qui peut correspondre aux stérols hydrogénés et déshydroxylés. La présence d'aromatiques est confirmée par GCxGC-MS et ces molécules pourraient se former par réactions de craquage et aromatisation des acides gras de l'huile extraite de *Nannochloropsis* (ou de poisson), comme on peut observer sur la Fig. III. 43:

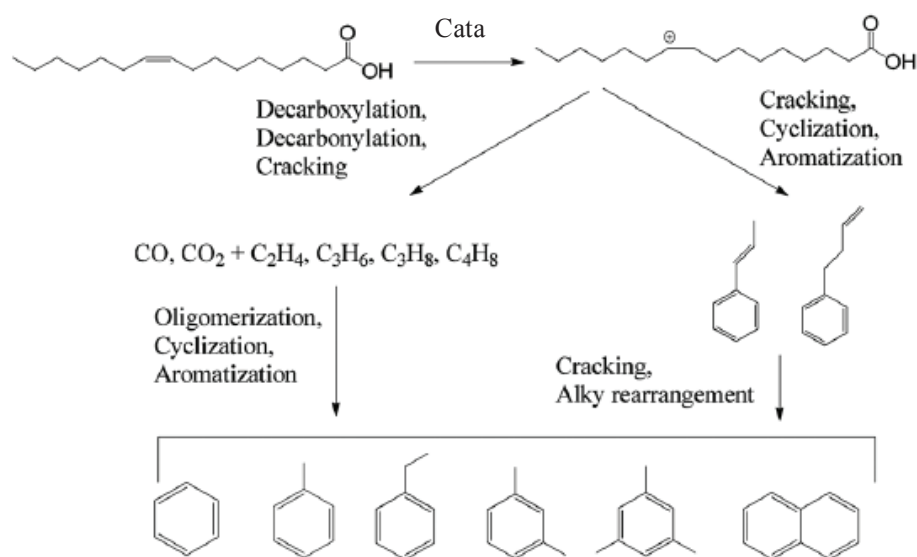


Fig. III. 43 – Voies réactionnelles de craquage et aromatisation de l'acide oléique [8]

Après avoir constaté l'évolution des principaux produits au cours de la réaction quantifiés par GC-FID, nous avons comparé le mélange réactionnel obtenu après 5 et 10 h de réaction, avec le calcul du rapport C16/C15. Ce rapport a été choisi pour montrer quelle est la voie de désoxygénation plus favorisée : la décarboxylation ou l'hydrodésoxygénation. L'acide palmitique est l'acide gras libre prédominant au départ et celui-ci forme du C15 par décarboxylation et du C16 par hydrodésoxygénation. A 5 et 10 heures de réaction, ce rapport est d'environ 1,5 et 2 respectivement, ce qui montre que la voie d'hydrodésoxygénation est plus rapide (Fig. III. 44 et Fig. III. 45).

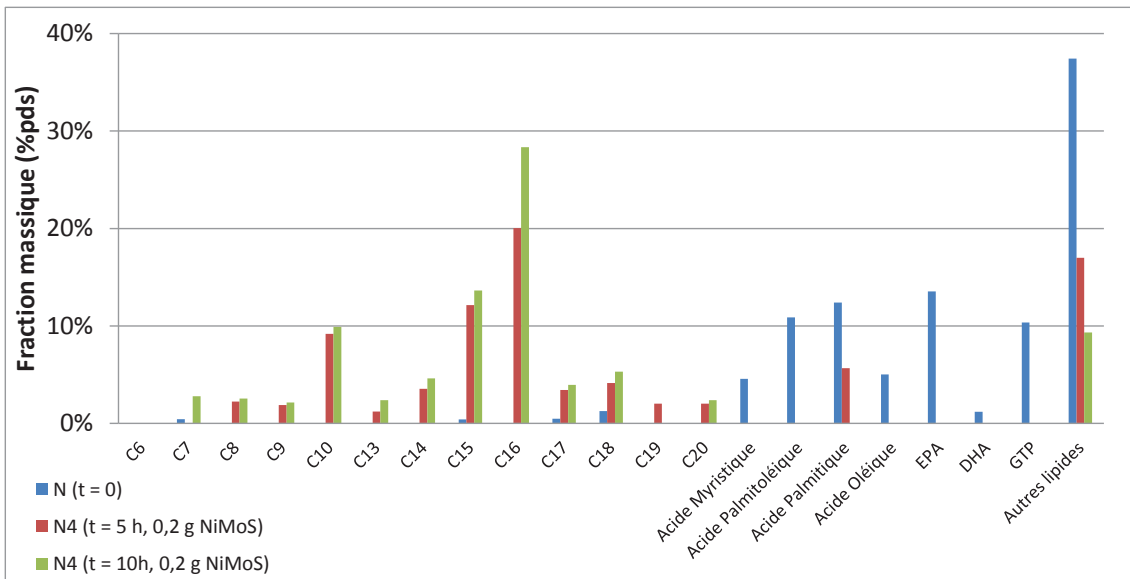


Fig. III. 44 - Comparaison de la quantification des produits (GC-FID) de la réaction d'hydroconversion de l'huile de Nannochloropsis – test N4, t = 5 h et 10 h

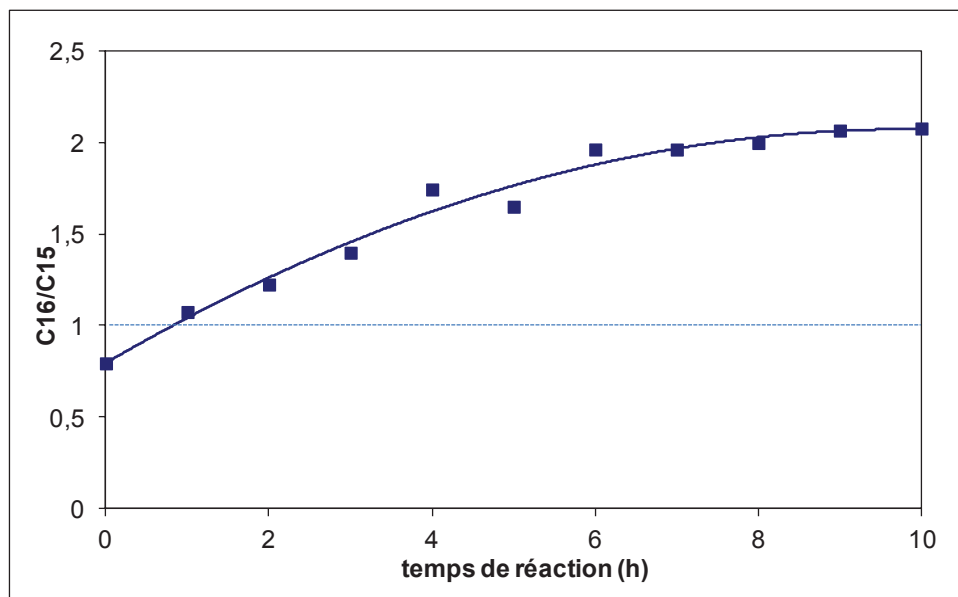


Fig. III. 45 – Sélectivité en en C15 et C16 pour l'hydroconversion de l'huile extrait de Nannochloropsis, réaction N4

La technique GCxGC-FID HT a été aussi employée pour l'identification des produits d'hydroconversion de l'huile de Nannochloropsis.

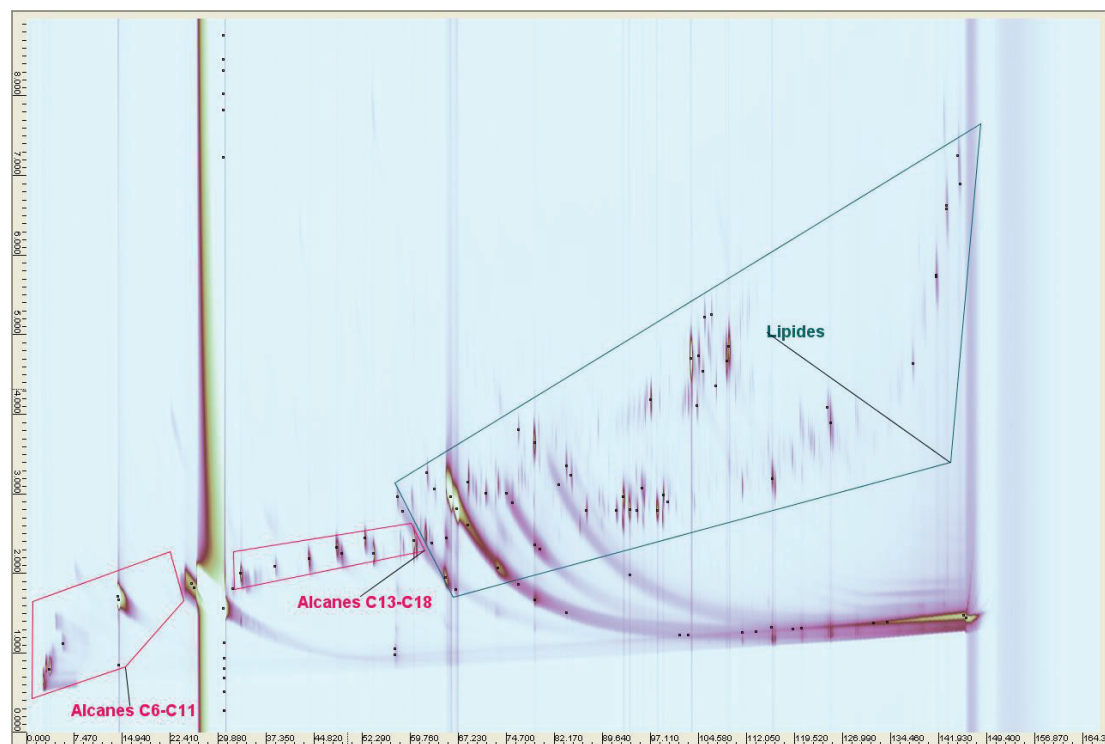


Fig. III. 46 – Image GCxGC-FID HT du mélange réactionnel initial de l'hydroconversion de l'huile de Nannochloropsis, N4 – 200 mg NiMoS/Al₂O₃

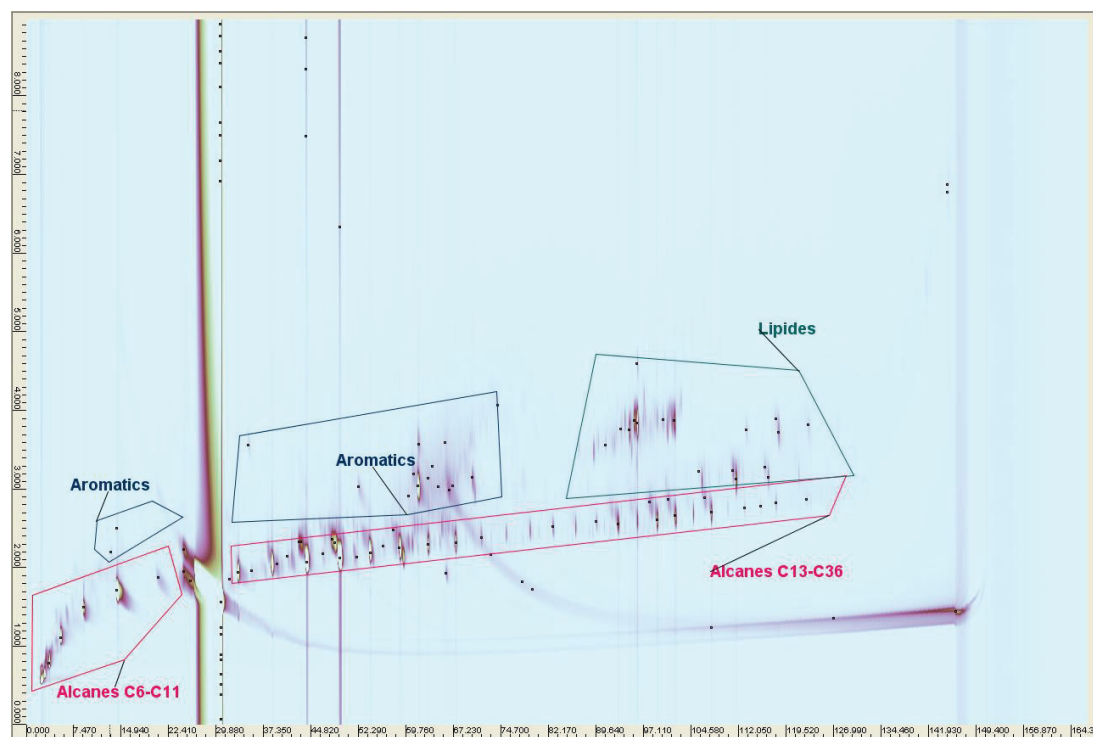


Fig. III. 47 - Image GCxGC-FID HT du produit d'hydroconversion de l'huile de Nannochloropsis, N4 – 5 heures – 200 mg NiMoS/Al₂O₃

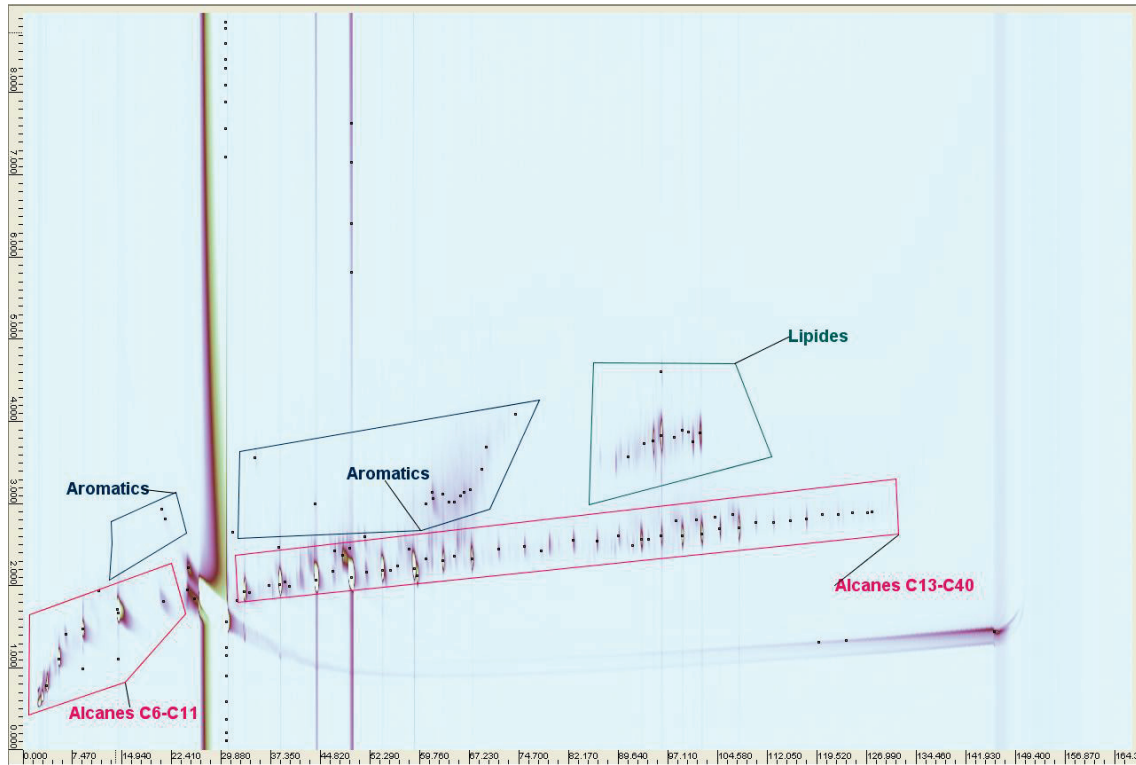


Fig. III. 48 - Image GCxGC-FID HT du produit d'hydroconversion de l'huile de Nannochloropsis, N4 - 10 heures - 200 mg NiMoS/Al₂O₃

A partir de la GCxGC-FID HT, nous avons pu quantifier des produits qui ne peuvent pas être quantifiés par GC-FID (mais qui peuvent être identifiés par GC-MS et GCxGC-MS), comme les alcanes au-dessus de C22 et des composés aromatiques. La Fig. III. 49 montre l'évolution des familles de composés au cours du temps :

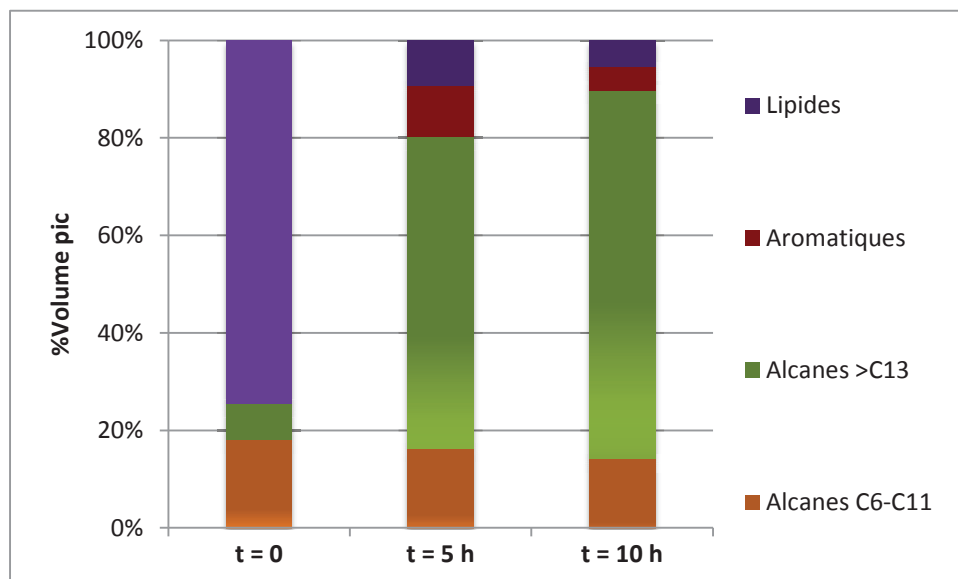


Fig. III. 49 - Evolution des familles de composés analysées par GCxGC-FID HT avec le temps de réaction pour l'hydroconversion de l'huile extrait de Nannochloropsis, N4

Au bout de 10 heures, on observe par GCxGC-FID HT l'augmentation des alcanes dans la fraction liquide par rapport à 5 h de réaction et l'on constate que des molécules correspondantes à la famille des stérols sont toujours présentes, mais ont été hydrogénés. Notons aussi que la concentration en acides gras libres chute après 5 et 10 h de réaction ; et aussi l'absence d'acétate de phytol (dérivé de la chlorophylle a) au bout de 5 h de réaction, , qui est responsable de la couleur verte de l'huile extraite de *Nannochloropsis* (cf Fig. III. 30, Fig. III. 39, Fig. III. 40).

Dans la catégorie « autres lipides » de la Fig. III. 37 sont inclus les composés lipides lourds, lesquels ne sont plus présents après 10 h de réaction. Cela pourrait correspondre à des triglycérides avec des longues chaînes. On peut observer que ces composés sont même totalement convertis au bout de 2 h de réaction seulement :

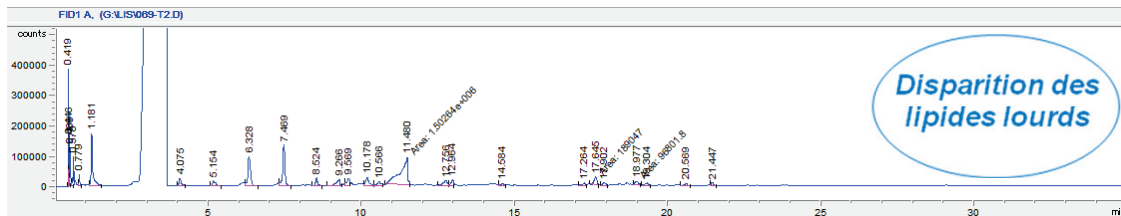


Fig. III. 50 – Chromatogramme GC-FID pour l'huile de *Nannochloropsis* après 2 heures de réaction, test N4

Cependant, les composés situés dans la gamme 17-20 min de temps de rétention ne sont pas totalement convertis et sont ceux qu'on associe à la famille des stérols. La présence de ces composés est confirmée par GCxGC-MS, même après 10 heures de réaction. Parmi les composés également présents dans l'huile de *Nannochloropsis*, il existe aussi les caroténoïdes, lesquels sont responsables de la couleur des produits [9]. Cependant, cette famille de produits n'a pas pu être identifiée par les techniques chromatographiques utilisées dans le cadre de ce travail. Néanmoins, on peut admettre qu'une transformation a lieu pour ces composés, puisque la couleur des échantillons change à chaque heure de réaction certainement via l'hydrogénation des doubles liaisons présentes dans les molécules de caroténoïdes.

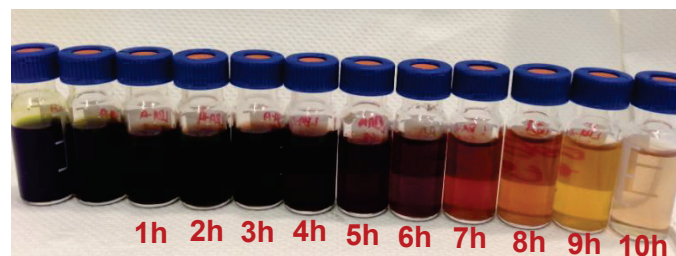
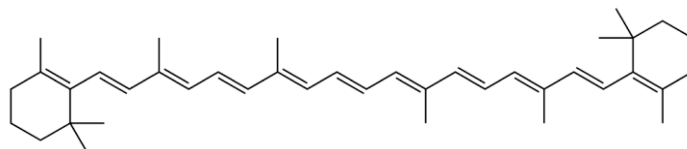


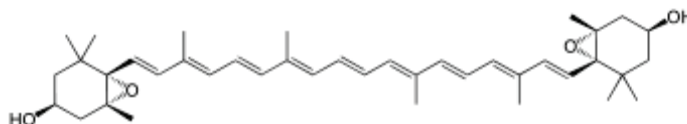
Fig. III. 51 – Dépigmentation par conversion des caroténoïdes : de gauche à droite, temps de réaction croissant

Au départ, le produit de réaction absorbe plutôt fortement la lumière, mais laisse apparaître une couleur plutôt verte en surface, phénomène observé pour la très grande majorité des végétaux marins (présence de chlorophylle a, qui a été confirmée dans la *Nannochloropsis* [10]). Mais dès que l'hydrogénation commence, la couleur des échantillons vire au brun très sombre (ce qui correspondrait à une désactivation de la chlorophylle a) jusqu'à ce que le taux mesuré de conversion des lipides non stéroïdes ait dépassé les 70%pds environ (correspondant à une durée de réaction d'environ 5 h et à la difficile conversion des stéroïdes, lesquels sont présents en environ 7%pds, valeur considérée à partir du test de 14h et 1 g de catalyseur NiMoS, à la fin du quel on assume que la totalité des lipides non stéroïdes est convertie). Au-delà de 5h de réaction, les lipides sont toujours présents, mais on voit qu'une décoloration progressive apparaît au cours des 5 heures suivantes. Cherchant à interpréter cette observation, nous avons noté que les molécules de pigments caractéristiques de la *Nannochloropsis* sont principalement au nombre de trois :

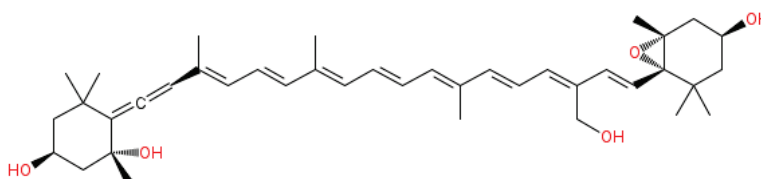
- Le beta carotène



- La violaxanthine



- Et la vaucheria-xanthine



Ces trois espèces moléculaires ont en commun la chaîne oligo-isoprénoïque, dont on sait qu'elle est responsable de la couleur rose du beta-carotène [11-13]. Une hypothèse simple pourrait alors être proposée consistant à dire que ces chaînes polyinsaturées présentes en faibles quantités dans l'extrait de *Nannochloropsis* soumis à hydrogénation, ne sont pas hydrogénées tant que la concentration en lipides n'est pas significativement abaissée. Les pigments présents en faible concentration ne pourraient donc être hydrogénés (et donc perdre leur coloration) seulement s'il leur est

possible de s'adsorber sur le catalyseur présent. Et le retard à l'apparition de cette décoloration pourrait être dû à un phénomène d'adsorption compétitive lipide / pigments sur le catalyseur.

Une confirmation de cette hypothèse est suggérée par l'observation suivante : si le même test d'hydrogénation que précédemment est effectué avec 1g de catalyseur au lieu de 0,5 la décoloration du milieu réactionnel apparaît deux fois plus vite, ce qui est le cas pour la réaction présentée sur la Fig. III. 31.

En ce qui concerne l'analyse GPC, la réduction de poids moléculaire est de 28% pour l'huile de Nannochloropsis.

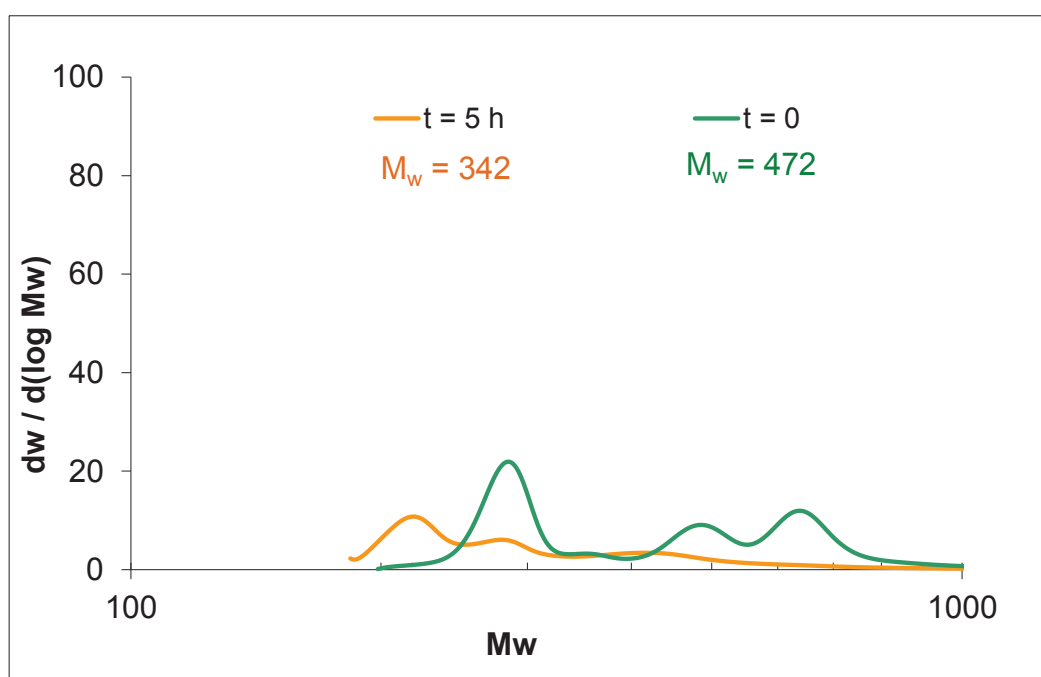


Fig. III. 52 – Analyses GPC pour l'huile de Nannochloropsis, test N2

Il est aussi pertinent de comparer les analyses effectuées pour les gaz par μ -GC ; ces résultats sont groupés dans la figure suivante :

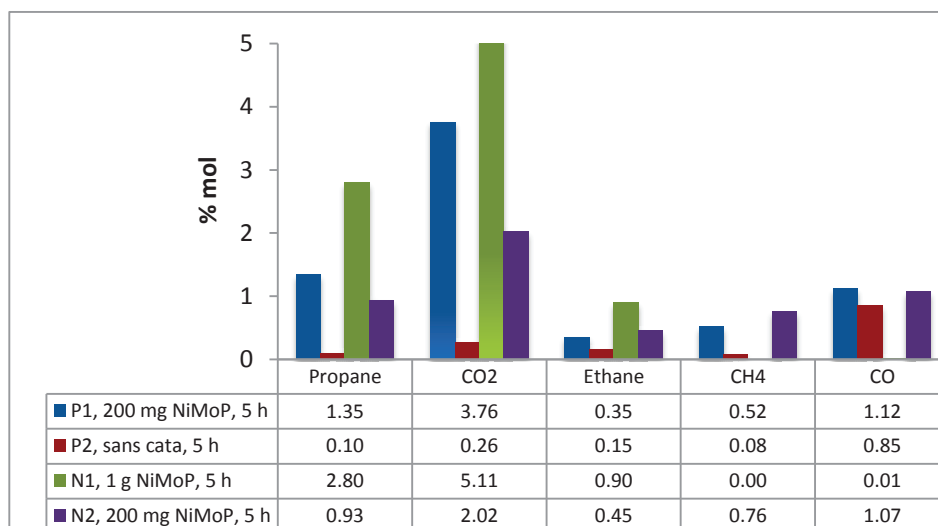


Fig. III. 53 – Analyse micro-GC pour l'hydroconversion des charges réelles

L'hydrogène n'est pas représenté sur la Fig. III. 53, car il est présent en excès par rapport aux autres gaz. Pour l'huile de poisson, nous observons une différence considérable dans la composition du gaz avec et sans utilisation de catalyseur. Sans catalyseur, la concentration des gaz autres que l'hydrogène est plus faible qu'avec catalyseur. En plus, le CO est le gaz majoritaire, ce qui suggère qu'en absence de catalyseur, la décarbonylation des acides gras via l'aldéhyde correspondant est plus favorisée (cf Fig. III. 15). Avec 200 mg de NiMoS/Al₂O₃, les gaz majoritaires sont le propane (issu de l'hydrogénolyse des triglycérides) et le CO₂, ce qui montre que le catalyseur favorise plutôt la décarboxylation des acides gras. Pour l'huile de Nannochloropsis, nous observons une différence dans la composition du gaz avec l'augmentation de la masse de catalyseur. Dans tous les cas, le CO₂ est le gaz majoritaire, mais sa concentration (et aussi celle du propane et ethane) est plus élevée avec une masse supérieure de catalyseur. En outre, si on augmente la masse de catalyseur, le CO et le CH₄ ne sont plus présents, ce qui montre que la voie d'HDO est sûrement plus favorisée par rapport à la décarboxylation/décarbonylation de esters et acides gras.

Le mécanisme de conversion de triglycérides lourds comme ceux présents dans l'huile de Nannochloropsis a été étudié aussi par Donnis et al. [6]. Comme charge réelle, ces auteurs ont choisi un mélange d'huile de colza et LGO. Industriellement, l'objectif de l'hydroconversion de mélanges de lipides est la production d'hydrocarbures avec point d'ébullition proche du diesel et qui respectent la législation actuelle. Les huiles végétales sont composés surtout par triglycérides, lesquels sont un ester triple, produit de la condensation d'un alcool R-OH et un acide carboxylique R-COOH, où l'alcool est le glycérol. Les acides carboxyliques sont nommés acides gras. Les

triglycérides peuvent être transformés en esters par transestérification en présence d'un alcool comme le méthanol ou l'éthanol ou alors hydrogénés pour former des alcanes. L'huile de colza contient majoritairement des acides gras avec 18 carbones, l'acide oléique et l'acide linoléique. Le mécanisme est identique à celui déjà représenté dans la Fig. III. 22 et la figure suivante montre les voies possibles pour l'hydrotraitement des triglycérides :

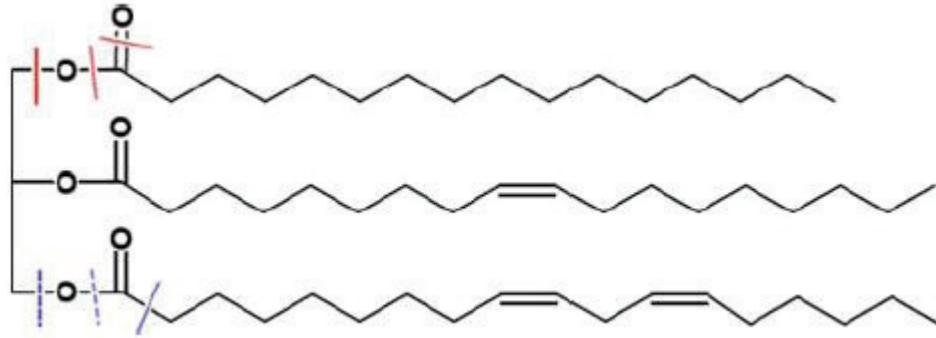


Fig. III. 54 – Représentation schématique des deux voies pour la désoxygénation des triglycérides

Comme déjà montré pour l'hydroconversion de la molécule modèle GTO, nous pouvons proposer aussi un mécanisme similaire pour un triglycéride hypothétique qui puisse être présent dans l'huile de *Nannochloropsis*.

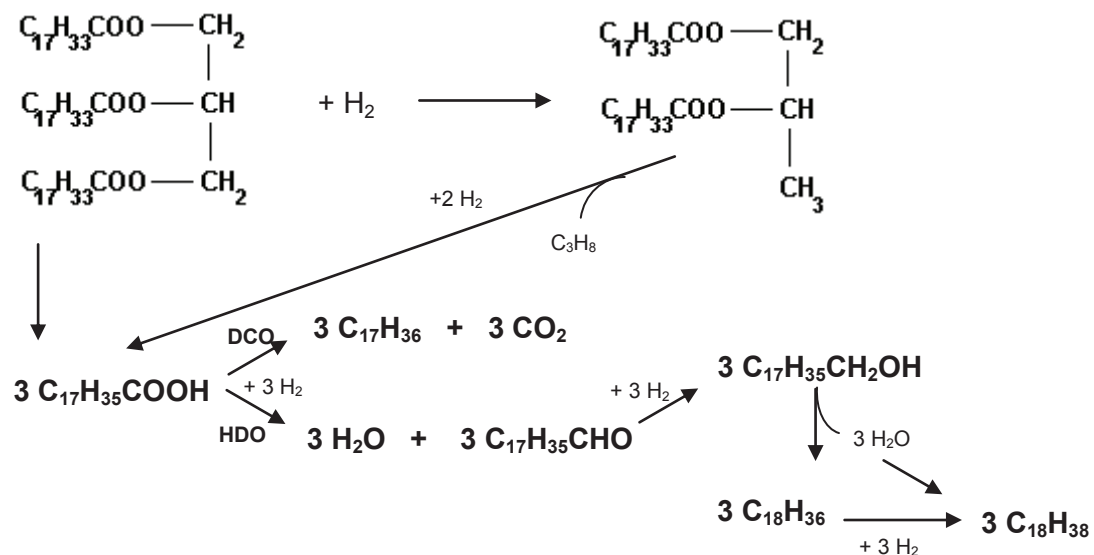


Fig. III. 55 – Mécanisme d'hydroconversion d'un triglycéride complexe

3.2.3. Conclusions

L'objectif de cette étude était l'exploration des effets de conditions opératoires et nature de charge pour obtenir par hydroconversion de lipides des produits potentiellement valorisables comme carburant diesel. Une des caractéristiques primordiales doit être un contenu élevé en alcanes.

En ce qui concerne le type de lipides présents dans les deux charges réelles testées, ceux-ci sont plus lourds dans l'huile de poisson que dans l'huile de Nannochloropsis. La quantité de lipides de départ est similaire pour les deux huiles, mais on obtient plus d'alcane après hydroconversion de l'huile de poisson par rapport à la réaction avec huile de Nannochloropsis dans les mêmes conditions ($t = 5$ h, 200 mg NiMoS/Al₂O₃, 86%pds contre 61%pds). Pour s'approcher de la teneur obtenue avec l'huile de poisson, il faut utiliser 1 g de catalyseur (obtention de 87%pds d'alcane).

Concernant l'effet des conditions opératoires dans l'hydroconversion de l'huile de Nannochloropsis, l'augmentation du temps de réaction conduit à l'augmentation de la quantité d'alcane légers, dans la gamme C6-C10 par hydrocracking. En outre, une masse inférieure de catalyseur (200 mg par rapport à 1 g) ne permet pas la conversion totale des acides gras libres et la quantité totale finale de lipides est supérieure.

En ce qui concerne l'analyse GPC, on peut comparer maintenant la variation de poids moléculaire moyen pour les deux charges réelles pour les mêmes conditions opératoires. La réduction de poids moléculaire est de 28% pour l'huile de Nannochloropsis, alors qu'elle est de 60% pour l'huile de poisson. Ce résultat est attendu, puisque dans l'huile de poisson il y a une quantité supérieure de produits supposés lipides lourds au départ, lesquels sont complètement convertis après 5 heures de réaction.

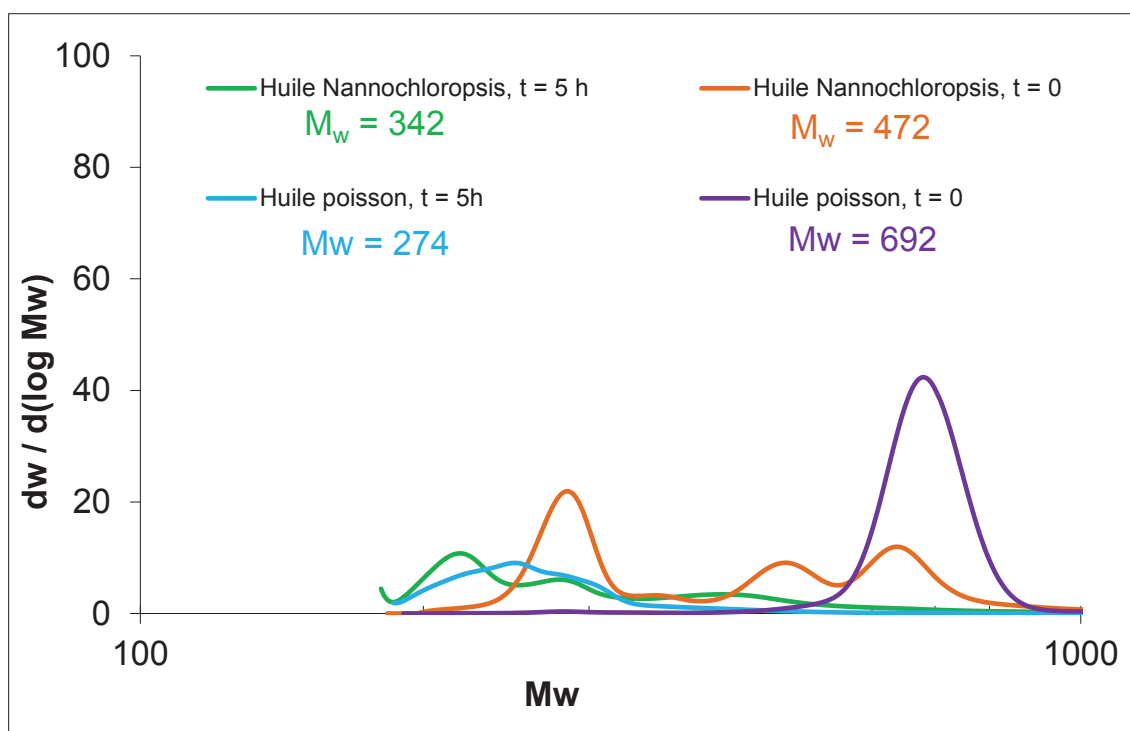


Fig. III. 56 – Comparaison des analyses GPC pour les deux charges réelles

Donc, l'option qui semble être la plus intéressante parmi celles étudiées est l'hydroconversion de l'huile de poisson pendant 5 heures et avec 200 mg de catalyseur. Celle-ci permet un rendement de 86% pds d'alcane. Pour atteindre des valeurs similaires avec l'huile de Nannochloropsis, il faut doubler le temps de réaction ou augmenter 5 fois la masse de catalyseur. Dans tous les cas, la présence de catalyseur est nécessaire.

3.3. Références bibliographiques

- [1] Thèse de V. N. Bui (2008) Université Lyon 1.
- [2] S. Harnos, G. Onyestyák, J. Valyon, *Applied Catalysis A: General*, 2012, 439-440
- [3] M. Ruinart de Brimont, C. Dupont, A. Daudin, C. Geantet, P. Raybaud, *Journal of Catalysis*, 2012, **286**, 153-164
- [4] E.M. Ryymin, M.L. Honkela, T.R. Viljava, A.O.I. Krause, *Applied Catalysis A : General*, 2009, **358**, 42-48
- [5] L. Boda, G. Onyestyák, H. Solt, F. Lónyi, J. Valyon, A. Thernes, *Applied Catalysis A: General*, 2010, **374**, 158-189
- [6] Donnis
- [7] J.K. Volkman, S.M. Barrett, S.I. Blackburn, *Organic Geochemistry*, 1999, **30**, 307-318
- [8] T.J. Benson, R. Hernandez, W.T. French, E.G. Alley, W.E. Homes, *J. Mol. Catal. A: Chem*, 2009, **303**, 117-123
- [9] G.A. Thompson Jr., *Biochimica et Biophysica Acta*, 1996, **1302**, 17-45
- [10] B.P. Nobre, F. Villalobos, B.E. Barragán, A.C. Oliveira, A.P. Batista, P.A.S.S. Marques, R.L. Mendes, H. Sovová, A.F. Palavra, L. Gouveia, *Bioresource Technology*, 2013, **135**, 128-136.
- [11] N.I. Krinsky, *Pure and Applied Chemistry*, 1994, **66**, 1003-1010
- [12] G. Britton, S. Liaaen-Jensen, H. Pfander, *Carotenoids*, **Vol. 1A**, *Isolation and Analysis*, 1995a, Basel: Birkhauser-Verlag
- [13] H.A. Frank, V. Chynwat, R.Z.B. Dezamers, R. Farhoosh, J. Erickson, J. Bautista, *Pure and Applied Chemistry*, 1997, **69**, 2117-2124

4. Liquéfaction hydrothermale des microalgues

4.1. Introduction

Convertir une matière première très riche en eau, comme les microalgues, en biocarburants est un défi énergétique. La mise en œuvre du procédé de liquéfaction hydrothermale (HTL) présente l'intérêt majeur d'éviter d'avoir à utiliser un séchage toujours coûteux de la matière et d'utiliser l'eau comme un réactif au lieu de devoir l'éliminer. De nombreux auteurs ont montré que le procédé HTL permet de convertir ces biomasses très humides en bio-huiles (BH) semblables à des produits pétroliers [4-11]. Certains ont proposé des mécanismes pouvant expliquer les performances obtenues.

Une mise en œuvre de HTL avec des temps de contact très courts semble montrer les rendements les plus intéressants (jusqu'à 60% pds de bio-huile). Une fois produites ces bio-huiles peuvent voir leurs propriétés encore améliorées par un hydrotraitement. L'objectif de ce chapitre est donc d'appliquer ce type de procédé (HTL) prometteur au cas de la spiruline ainsi qu'à d'autres microalgues disponibles en petite quantité, fournies par M. Michel Lemar de la société Microphyt). Le Tableau IV.1 résume les propriétés des différentes algues étudiées.

Tableau IV. 1 – Analyse élémentaire, biochimique et immédiate de quelques microalgues

	Analyse élémentaire					Analyse biochimique				Analyse immédiate	
	% N	%C	%H	%S	%O	PCS (MJ/kg)	Protéines	Lipides	Glucides	Cendres	Eau
Spiruline	9,7	43,8	6,4	0,4	28,9	19	50-70	6-9	20-25	14,7	8,0
Chlorella	2,5	21,0	3,2	0,0	17,3	9	51-58	14-22	12-17	60,5	7,0
Nannochloropsis	6,5	49,0	7,4	0,3	26,5	22	52	28	12	8,5	6,0
Dunaliella Salina	2,2	30,0	4,1	0,4	16,5	13	57	6	32	46,7	8,0
Porphyridium	4,8	33,5	5,0	1,0	27,7	14	44	9	47	34,1	6,0
Ourococcus	7,4	30	7,2	0,3	28,8	15	-	31	-	53,5	14,0

4.2. Bilans de matière et composition des bio-huiles

La bio-huile est un produit visqueux et de pouvoir calorifique élevé produit à partir de la liquéfaction hydrothermale des composés des microalgues (lipides, protéines, carbohydrates et *algaenans*). Les conditions standard de test sont décrites dans le sous-chapitre 2.2. La réalisation de plusieurs tests a permis d'évaluer la répétabilité des résultats obtenus et les effets de la température, du temps de réaction, de l'absence ou présence d'hydrogène et l'influence du rapport microalgue/eau sur les propriétés physiques et chimiques des bio-huiles, ainsi que sur les bilans de matière.

La composition élémentaire des bio-huiles a été évaluée par analyse CHNS-O. A partir de la composition élémentaire, le pouvoir calorifique supérieur a été estimé par la formule suivante (formule de Dulong modifiée) [1,2,3,4]:

$$\text{PCS (MJ/kg)} = 0,338C + 1,428\left(H - \frac{O}{8}\right) + 0,095S \quad (\text{concentrations en \%pds}) \quad (\text{Eq. IV. 1})$$

Pour la composition des bio-huiles, les techniques GCxGC-MS et GCxGC-FID HT ont été utilisées.

Rappelons l'équation pour le calcul des rendements en bio-huile :

$$\eta_{\text{bio-huile}}(\% \text{pds}) = \frac{m_{\text{bio-huile}}}{m_{\text{algue initiale}}} \times 100\% \quad (\text{Eq. IV. 2})$$

4.2.1. Répétabilité des expériences

Tableau IV. 2 – Répétabilité des réactions de liquéfaction hydrothermale (méthode standard)

Test (N°)	T (°C)	t (h)	Pi _{N2} (25°C)	Pi _{H2} (25°C)	m _{algue} (g)	m _{eau} (g)	m _{phase aqueuse} (g)	m _{bio-huile} (g)	η _{bio-huile} (%)	Bilan de matière (%)
L01	280	3	0	30	16	64	67	4,7	29	90
L02	280	3	0	30	16	64	65	4,3	26	86

Les tests décrits dans le Tableau IV.2. ont été réalisés pour évaluer la répétabilité du procédé de liquéfaction hydrothermale. La répétabilité semble acceptable, car les bilans de matière et les rendements en bio-huiles obtenues sont peu différents compte tenu de la complexité du protocole de récupération des produits.

Tableau IV. 3 – Répétabilité des réactions de liquéfaction hydrothermale (1 heure)

Test (N°)	T (°C)	t (h)	Pi _{N2} (25°C)	Pi _{H2} (25°C)	m _{algue} (g)	m _{eau} (g)	m _{phase aqueuse} (g)	m _{bio-huile} (g)	η _{bio-huile} (%)	Bilan de matière (%)
L03	280	1	0	30	16	64	69	3,6	23	91
L04	280	1	0	30	16	64	70	4,3	27	92
L05	280	1	0	30	16	64	71	4,0	25	94

Nous avons aussi évalué la répétabilité pour des temps de réaction plus courts (1 heure). Les rendements en bio-huile sont proches et varient entre 23 et 27%_{pds}.

Les tests de répétabilité ont aussi été réalisés à une température supérieure (320°C). Dans ce cas, nous avons aussi évalué la répétabilité des produits obtenus à l'aide d'une analyse GCxGC-FID HT. Les résultats fournissent une analyse semi quantitative car nous avons attribué aux composés des facteurs de réponse identiques, quelle que soit la famille de composés concernés.

Tableau IV. 4 - Répétabilité des réactions de liquéfaction hydrothermale (1 heure et 320°C)

Test (N°)	T (°C)	t (h)	Pi _{N2} (25°C)	Pi _{H2} (25°C)	m _{algue} (g)	m _{eau} (g)	m _{phase aqueuse} (g)	m _{bio-huile} (g)	η _{bio-huile} (%)	Bilan de matière (%)
L08	320	1	0	0	30	40	42	10,3	34	75
L09	320	1	0	0	30	40	47,3	10,5	35	83

Selon les trois conditions opératoires étudiées (température, temps de réaction, pression d'hydrogène et ratio massique algue/eau), nous constatons une bonne reproductibilité des expériences même si les bilans matière sont parfois difficiles à établir (test 8 notamment).

La liquéfaction hydrothermale des micro-algues permet l'obtention d'une bio-huile avec un PCS supérieur principalement en raison de la diminution de la teneur en oxygène et qui s'approche du PCS des diesel (environ 45 MJ/kg). Le tableau suivant permet de comparer l'analyse élémentaire de l'algue de départ et celle des bio-huiles de liquéfaction (indiquées par le numéro de test), ainsi que les ratios molaires O/C et H/C et le pouvoir calorifique supérieur correspondant.

Tableau IV. 5 – Analyse élémentaire et pouvoir calorifique supérieur pour l’algue de départ et deux tests standard

Algue et N° de test HTL	N (%pds)	C (%pds)	H (%pds)	S (%pds)	O (%pds)	O/C mol	H/C mol	PCS (MJ/kg)*
Spiruline	9,7	43,8	6,4	0,4	28,9	0,49	1,75	19
L08	8,4	73,0	9,4	0,5	8,6	0,09	1,55	37
L09	8,8	72,6	9,5	0,7	8,4	0,09	1,56	37

L’analyse élémentaire atteste la répétabilité des tests de liquéfaction hydrothermale, ainsi que la diminution de la teneur en oxygène.

4.2.2. Nature des produits dans la phase organique

En ce qui concerne la distribution des produits de la phase organique obtenue en combinant l’identification par GCxGC-MS et la quantification par GCxGC-FID HT, on peut constater sur la Fig. IV. 1 que les distributions de produits sont très semblables.

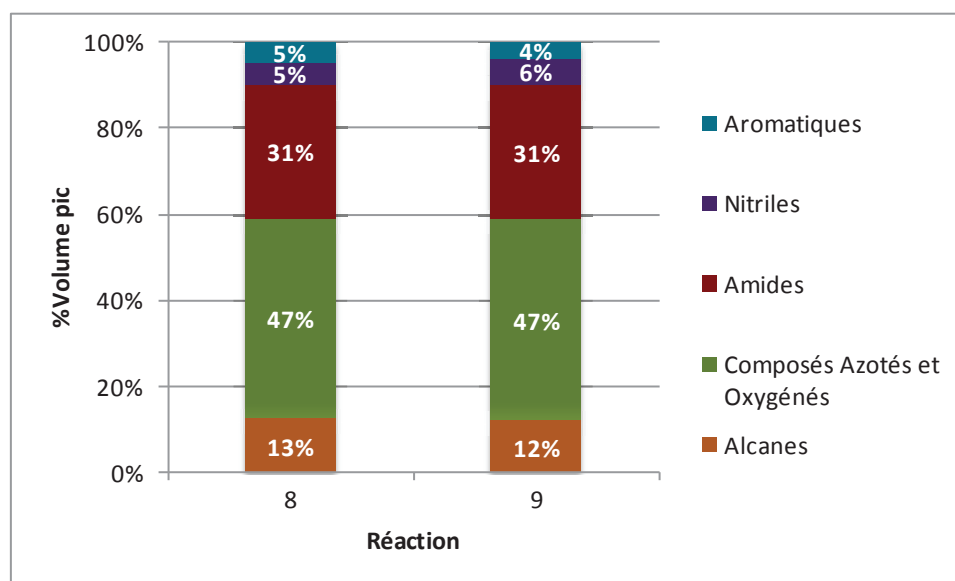


Fig. IV. 1 – Familles des produits identifiées par GCxGC-FID HT pour deux répétitions du même test

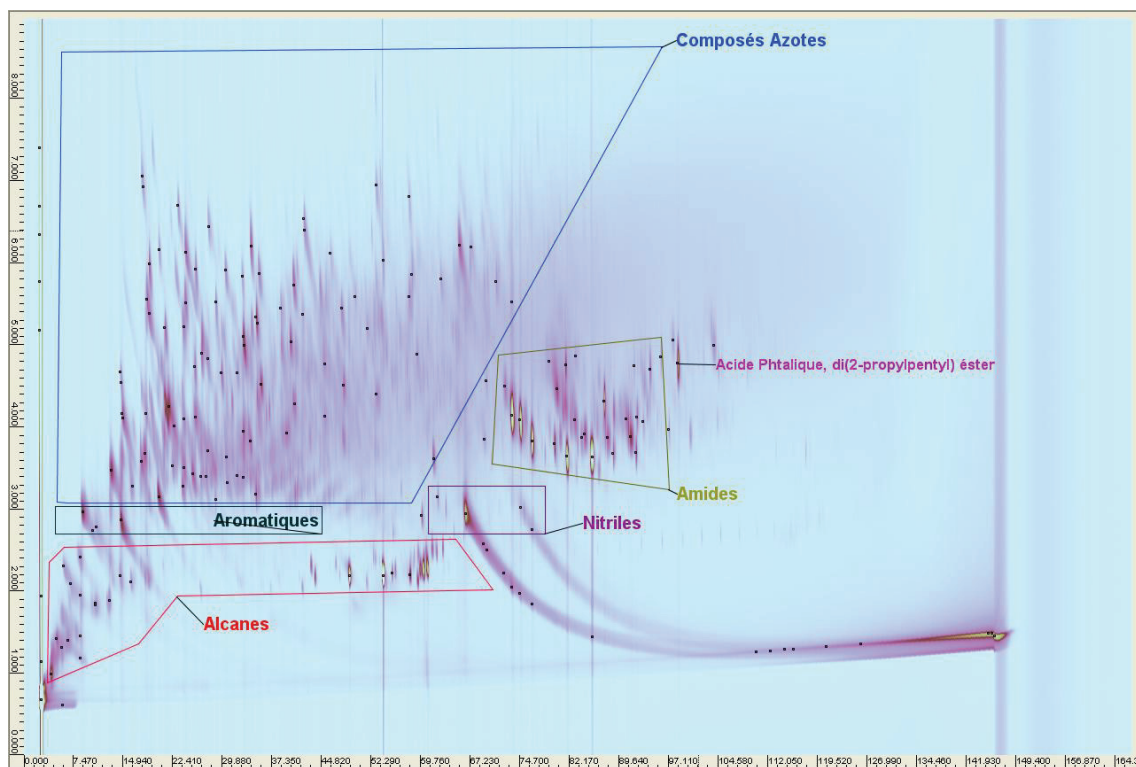


Fig. IV. 2 – Image GCxGC-FID HT pour le test L08

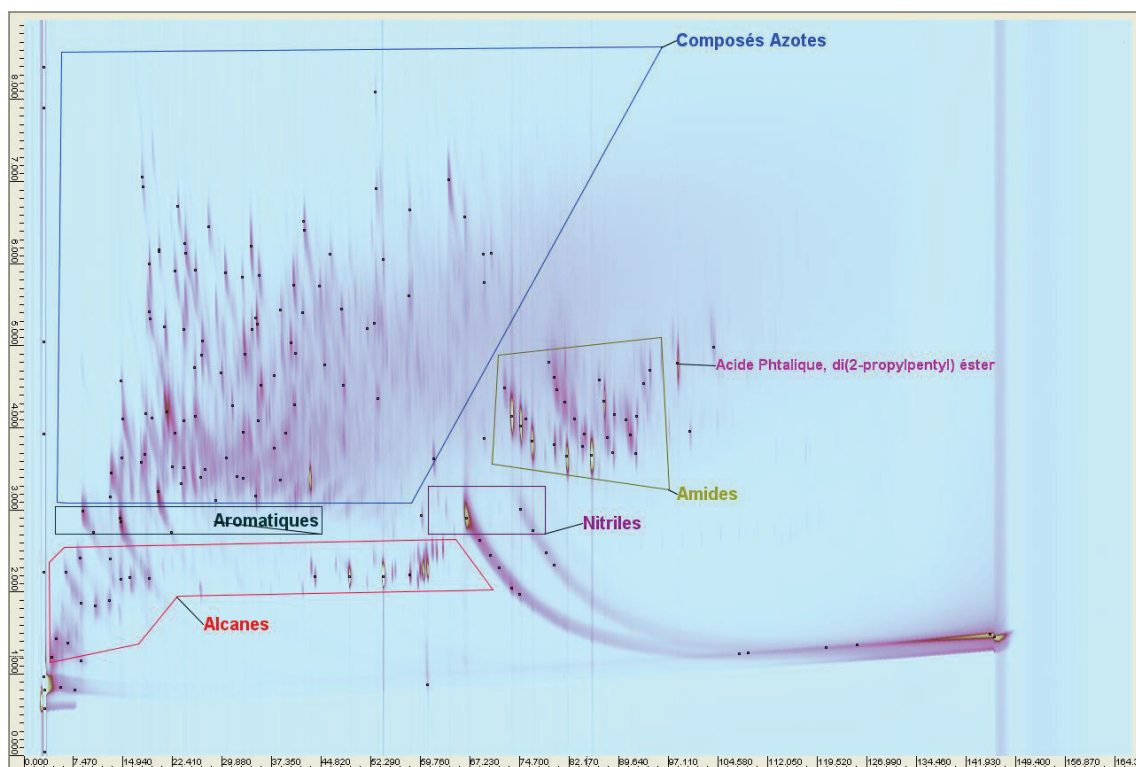


Fig. IV. 3 - Image GCxGC-FID HT pour le test L09

Une vaste gamme de composés est toujours observée. Par GCxGC-MS, l'identification d'une partie des composés a pu être réalisée (Fig. IV. 5). Dans la famille des alcanes, des composés en C₁₃ – C₁₇ ont été identifiés. On a également trouvé des

composés azotés et oxygénés. En particulier l'indole, des amines diverses de chaîne courte (5-6 carbones) des pyrazines, pyrimidines, pyrroles et pyrrolidinediones alkylées (Fig. IV. 6). Les nitriles majoritaires sont le pentadécanenitrile et l'hexadécanenitrile. En ce qui concerne la famille des amides, celles-ci sont de longue chaîne, comme l'hexadécaneamide, N-méthylododécaneamide, N-butyl-octadécaneamide et N,N-diméthylodécaneamide et oléamide (amide de l'acide oléique) et pour les aromatiques des composés monoaromatiques de C₆ jusqu'au-delà de C₁₀ et des dérivés du naphthalène.

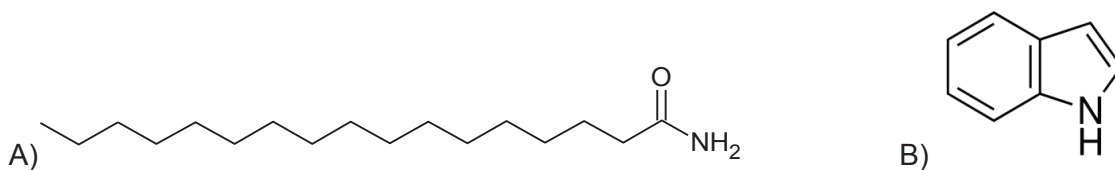


Fig. IV. 4 – A) Héxadécaneamide ; B) Indole

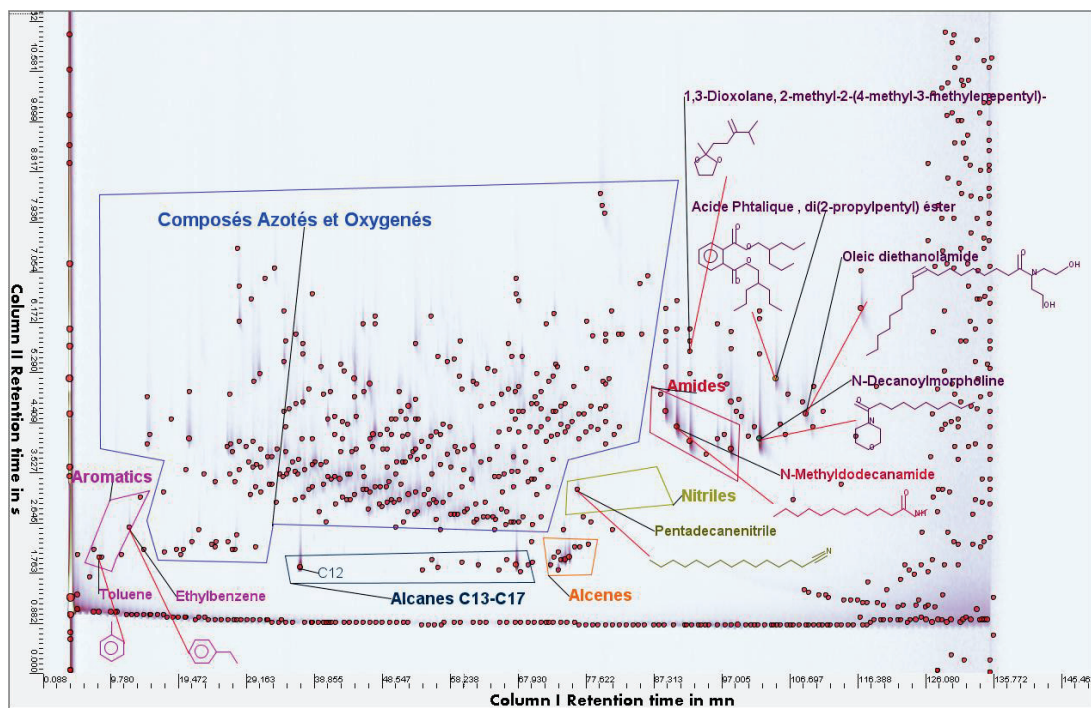


Fig. IV. 5 – Image GCxGC-MS pour le test L08

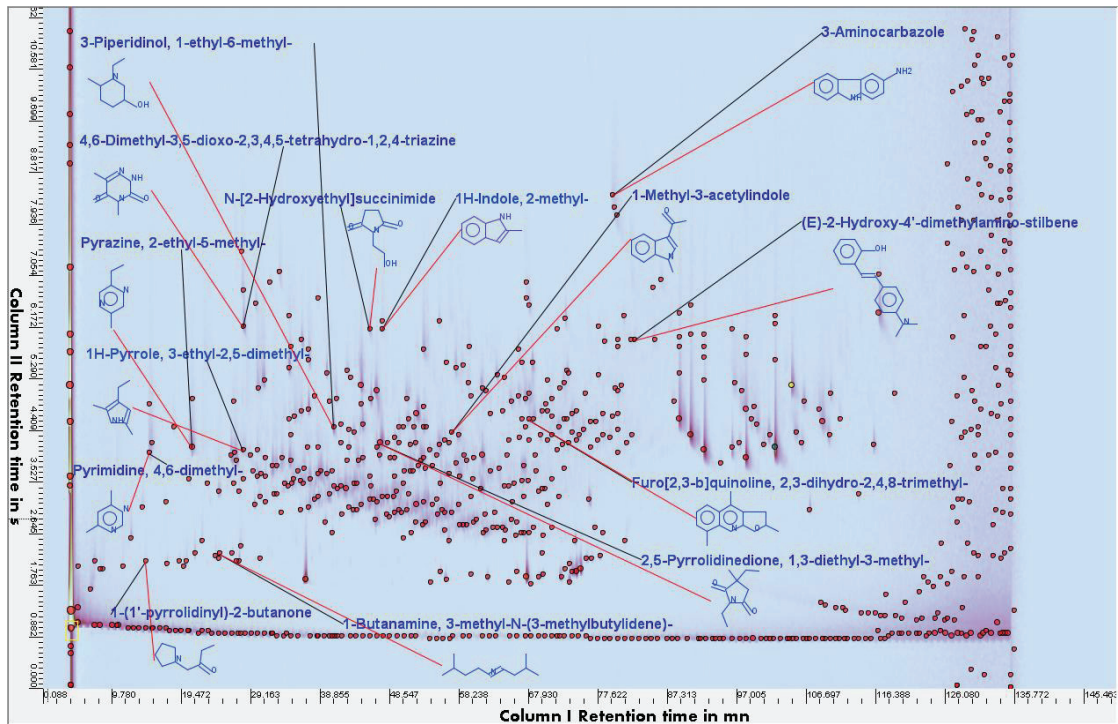


Fig. IV. 6 – Détail des composés azotés et oxygénés pour le test L08

On sait d'autre part que dans les conditions de HTL, les protéines, carbohydrates et lipides peuvent subir des réactions d'isomérisation, défragmentation/dépolymérisation et condensation pour former la bio-huile. Rappelons le schéma de réactions possibles pour ces composés, comme proposé par Zhang et al [4] :

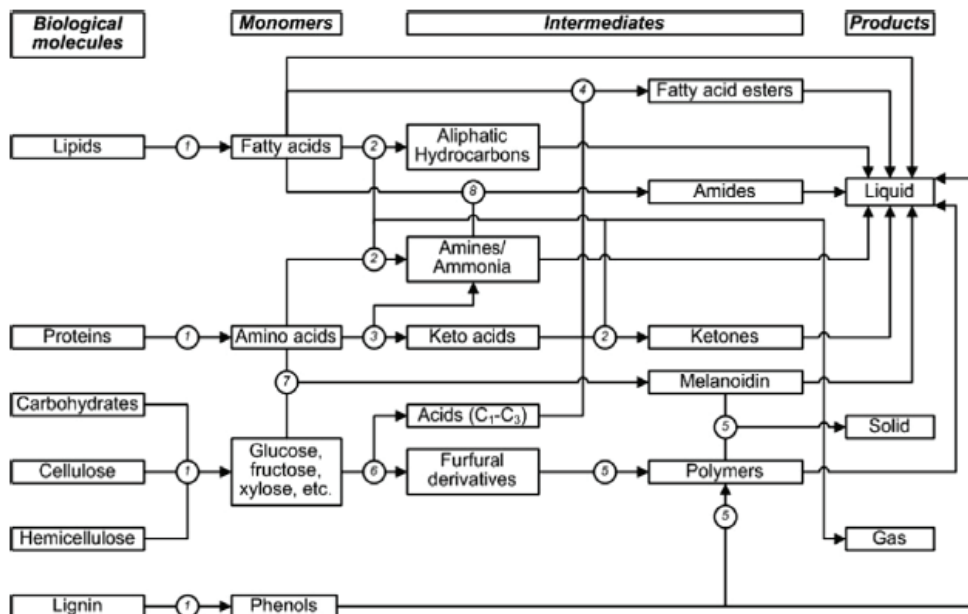


Fig. IV. 7 - Réactions envisagées des protéines, carbohydrates, lipides et autres molécules de la biomasse en liquéfaction hydrothermale : (1) hydrolyse, (2) décarboxylation, (3) déamination, (4) estérification, (5) polymérisation, (6) décomposition, (7) réaction de Maillard, (8) acylation

La diversité des familles de composés contenus dans la bio-huile trouve son origine dans les lipides, protéines et carbohydrates dans la microalgue de départ. On peut supposer que la composition de la bio-huile (BH) change selon les conditions opératoires, comme la température, le temps de réaction et le ratio massique algue/eau. Le mécanisme de liquéfaction n'est pas encore clair dans la littérature, mais il est accepté qu'une compétition entre deux types de réactions a lieu : hydrolyse et repolymérisation [5,6]. L'hydrolyse est prédominante avec conditions plus douces, ce qui conduit à la décomposition et dépolymérisation en composés légers. Ces composés légers sont très réactifs et peuvent se polymériser pour finalement former de la bio-huile, des solides et du gaz [7,8,9]. Quand la température ou le temps de réaction sont plus élevés, la repolymérisation, condensation et décomposition peuvent avoir lieu dans les différentes phases. Torri et al. [10] ont montré que pour des conditions douces ($T < 250^{\circ}\text{C}$) les composés principaux des bio-huiles sont dérivés des lipides et des *algaenans* (biopolymères des parois cellulaires), tandis que pour des conditions plus sévères ($300\text{-}375^{\circ}\text{C}$) la conversion des carbohydrates et protéines est favorisée, ce qui conduit à une teneur supérieure en azote dans la bio-huile.

En ce qui concerne les carbohydrates, les produits de dégradation directe ne sont pas directement convertis en bio-huile. Il est généralement accepté que le mécanisme de liquéfaction hydrothermale des carbohydrates produit des composés organiques polaires solubles dans l'eau, comme des acides organiques (ex : acide formique, acétique ou lactique), aldéhydes, alcools, tous avec une teneur élevée en oxygène. Les fractions d'aldéhyde et benzène peuvent se transformer encore en hydrocarbures qui feront partie de la bio-huile [7,11,12].

Les protéines sont des polymères d'acides aminés liés par des liaisons peptidiques, lesquelles sont rapidement hydrolysées sous conditions de liquéfaction hydrothermale. Cependant, le rendement en acides aminés est faible, puisque ceux-ci subissent une décarboxylation pour former acide carbonique et amines et déamination pour former ammonium et acides organiques. Les produits de ces réactions peuvent alors se repolymériser pour former des hydrocarbures de longue chaîne et composés aromatiques, comme l'indole et la pyrrole [7,11,12], ce qui est la source principale d'azote dans la bio-huile.

Enfin, les lipides sont souvent sous la forme de triglycérides, avec surtout un caractère aliphatique. Les triglycérides sont composés structurellement par un glycérol estérifié avec trois acides gras. Donc, le glycérol est un des produits obtenus par hydrolyse des triglycérides. Sous conditions de liquéfaction hydrothermale, le glycérol est converti en méthanol, acétaldéhyde, propionaldéhyde et des gaz, comme le CO ,

CO₂ et H₂ [13]. Les acides gras libres ont une stabilité thermique élevée, mais peuvent être convertis en hydrocarbures de longue chaîne par décarboxylation.

En ce qui concerne les *algaenans*, leur mécanisme de conversion n'est pas clair. Ce sont des macro-polymères interéliculés par des liaisons éthers le tout insoluble et plus résistant à des traitements thermiques que les autres fractions de des microalgues et pourrait former des alcools par ouverture des liaisons éthers et des hydrocarbures si il y a de l'hydrogène ou par déshydratation [10].

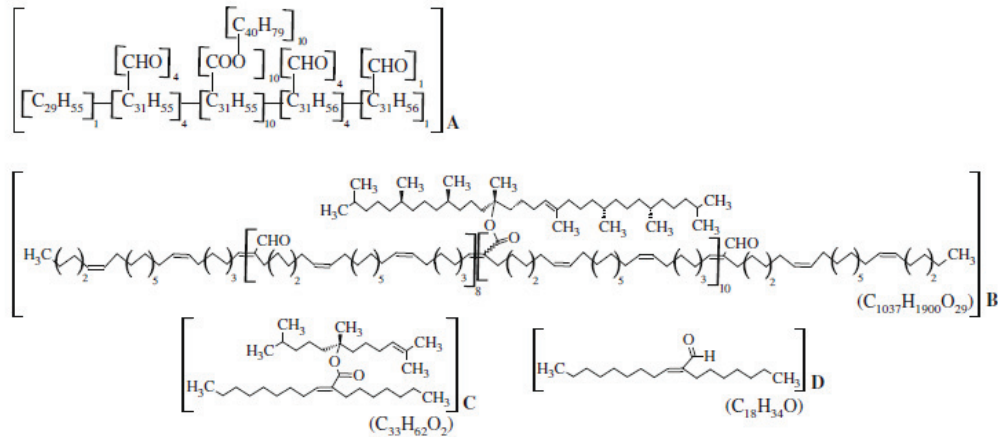


Fig. IV. 8 – (A) Représentation simplifiée des groupes aldéhyde et ester dans la macro-structure des algaenans ; (B) Représentation du macro-modèle des algaenans ; (C) modèle fonctionnel de l'ester ; (D) modèle fonctionnel de l'aldéhyde [14]

Torri et al. [10] ont effectué une analyse détaillée (Py-SPME-GC-MS) des composés obtenus par liquéfaction hydrothermale de *Desmodesmus sp.* et suggéré l'origine des composés par rapport aux nutriments présents dans les microalgues et aussi par rapport à des possibles mécanismes réactionnels. La plupart des familles identifiées par ces auteurs ont été aussi trouvés dans notre étude par les techniques utilisées (GCxGC-MS), ce qui permet d'éclaircir l'origine des composés de la bio-huile de liquéfaction hydrothermale de la Spiruline. Les composés identifiés ont été groupés dans les familles suivantes :

1. Pyrazines : produits des réactions de Maillard (Fig. IV. 10) entre sucres et acides aminés ou amines et produits de pyrolyse de polymères de type mélanoidine [15].
2. Pyridines : produits de pyrolyse de polymères de type mélanoidine (Fig. IV. 10) [15].
3. Pyrroles : dérivés de pyrrole (plusieurs alkylpyrroles), produits de dégradation thermique de la chlorophylle et protéines (Fig. IV. 10, Fig. IV. 11) [16].
4. Alkylnitriles et alkylamides : produits de liquéfaction hydrothermale formés à partir de la condensation d'ammonium et acides gras ou produits de pyrolyse

formés à partir de la réaction entre ammonium et acides gras à haute température (300-350°C) [17,18].

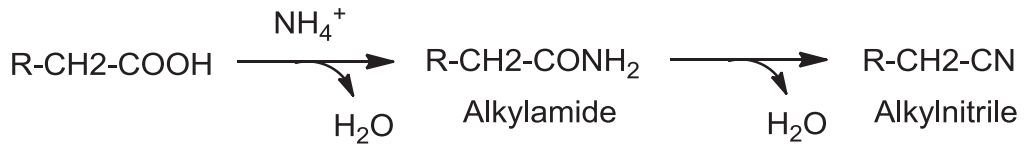


Fig. IV. 9 – Réaction de formation des alkylamides et alkylnitriles

5. Indoles, phénols et amides aromatiques : produits de pyrolyse qui peuvent être produits par chaînes latérales d'acides aminés (comme la phénylalanine, tryptophane et tyrosine) [19].
6. Aromatiques polycycliques (PAHs) : avec deux ou plus cycles, surtout polyalkylés, lesquels peuvent être formés à partir de plusieurs nutriments par liquéfaction hydrothermale ou pyrolyse de la biomasse [20].
7. Dipéptides cycliques : dicétopipérazines (DKP), produits typiques de pyrolyse de péptides, formés par dépolymérisation et cyclisation (Fig. IV. 11) [19].
8. Acides gras libres : acides gras présents dans les triglycérides des microalgues, lesquels sont libérés de sa structure par pyrolyse [21].
9. Alcanes et alcènes : produits à partir de la décarboxylation d'acides gras libres ou présents dans les triglycérides ou à partir de la pyrolyse des algaenans (cf chapitre 3.1) [21].
10. Fragments de caroténoïdes et dérivés du phytol : produits de fragmentation de caroténoïdes (à basse température) et sporopollénines (à haute température), autre type de polymère réfractaire présent dans les microalgues.
11. Pyrrolidinediones : produits de liquéfaction hydrothermale obtenus par dégradation thermique de DKP ou peptides [22].
12. Pipéridines : composés obtenus à partir de la liquéfaction hydrothermale des protéines et pyrolyse de mélanoidine [15].
13. Composés oxygénés : produits de pyrolyse de cellulose et autres carbohydrates.
14. Composés soufrés : composés de poids moléculaire faible, comme le DMDS et diméthyle trisulfure, lesquels sont très probablement issus de liaisons soufrés dans les protéines.
15. Aromatiques alkylés : xylène, éthylbenzène, styrène et autres aromatiques alkylés, produits de cyclisation d'hydrocarbures légers ou acides gras [23]. Ceux-ci peuvent être aussi des produits de décomposition thermique d'algaenans, lipides et protéines.

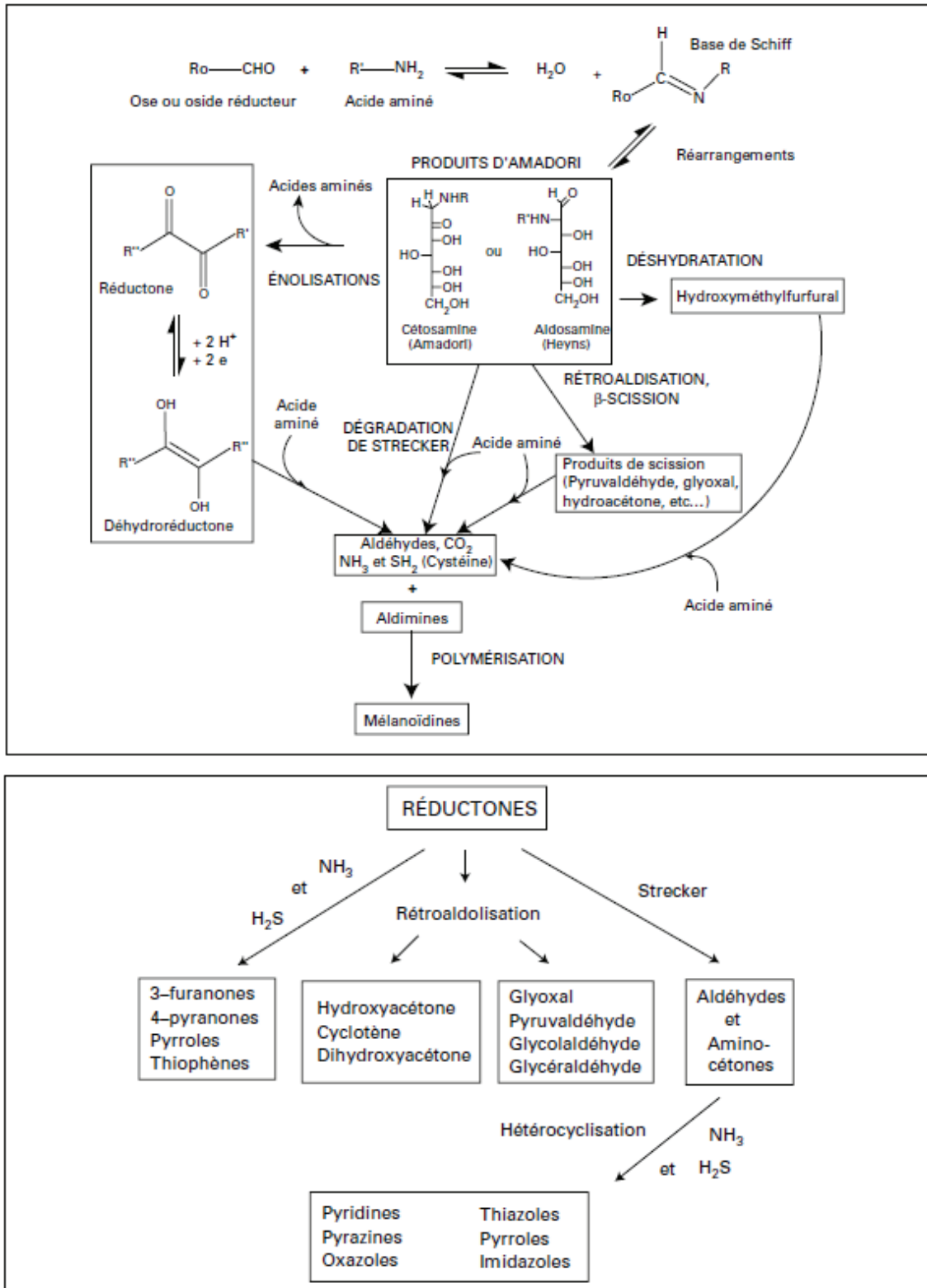


Fig. IV. 10 – Schéma des réactions de Maillard pour la production de composés azotés et oxygénés [24]

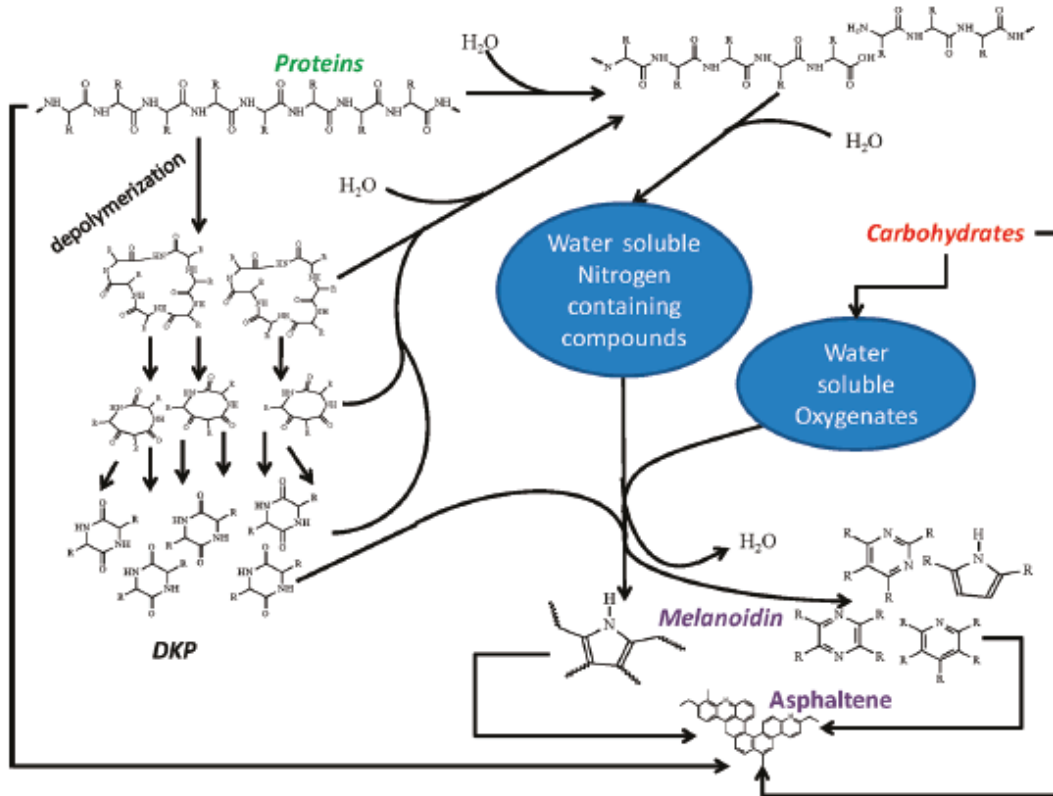


Fig. IV. 11 – Mécanismes envisagés de liquéfaction hydrothermale pour les carbohydrates et protéines, DKP – dicyclopipérazines [10]

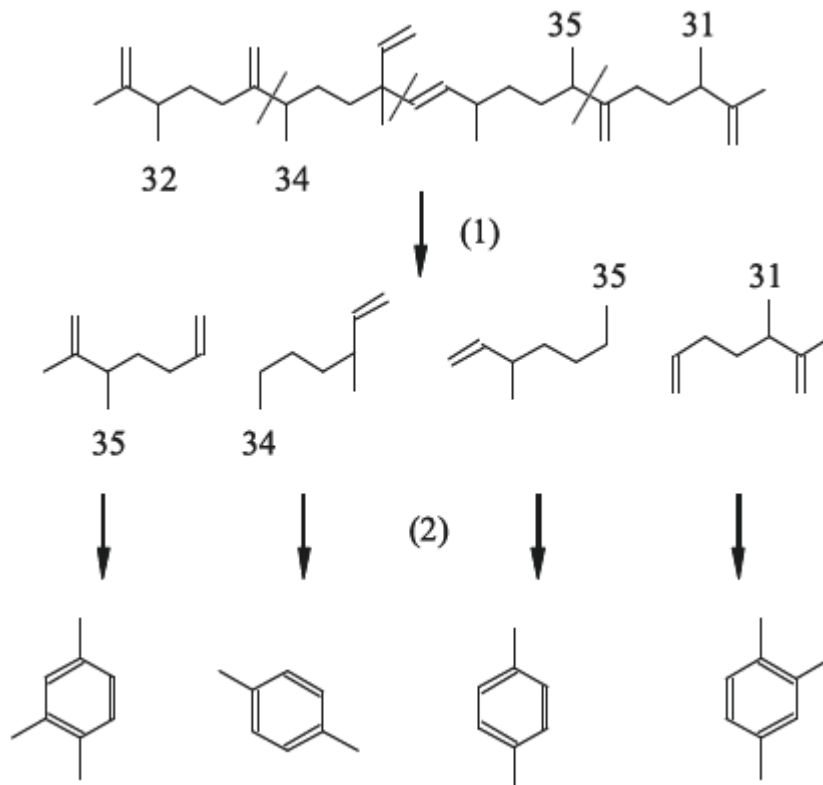


Fig. IV. 12 – Mécanisme de craquage et cyclisation du C₃₄-botryococcene ; 1) craquage (les lignes montrent les liaisons plus probables d'être craquées, 2) cyclisation²⁵

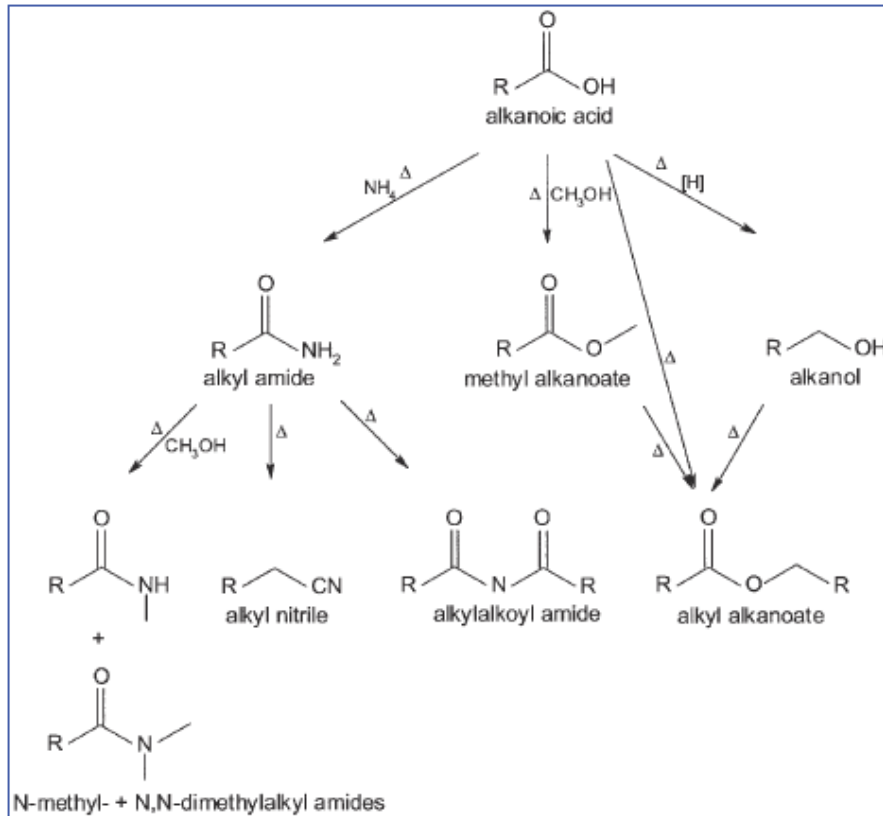


Fig. IV. 13 – Etapes des réactions de condensation sous conditions de liquéfaction hydrothermale (Δ = chaleur) [26]

Torri et al. [10] ont proposé aussi un mécanisme possible de liquéfaction hydrothermale des macromolécules de protéines et carbohydrates, à partir de données regroupées de la littérature :

4.2.3. Influence du temps de réaction

Tableau IV. 6 – Effet du temps de réaction sur le rendement en bio-huile, ratio algue/eau 16/64

Test (N°)	T (°C)	t (h)	Pi _{N2} (25°C)	Pi _{H2} (25°C)	m _{algue} (g)	m _{eau} (g)	m _{phase aqueuse} (g)	m _{bio-huile} (g)	m _{solide} (g)	η _{bio-huile} (%)	Bilan de matière (%)
L02	280	3	0	30	16	64	65	4,3	0,24	26	86
L05	280	1	0	30	16	64	71	4,0	–	25	94

Le temps de réaction est considéré à partir du moment où la température atteint la valeur désirée. Les tests 2 et 5, permettent d'évaluer l'effet du temps de réaction sur les rendements en bio-huile et bilans de matière, ainsi que sur la nature des produits obtenus. L'augmentation du temps de réaction de 1 à 3 heures ne semble pas avoir d'effet sur le rendement en bio-huile. Par contre la différence de bilan matière observé (plus faible à plus long temps de réaction) pourrait être lié à la formation d'une quantité plus importante de gaz quand on expose le mélange réactionnel plus longtemps à cette température (280°C).

L'effet du temps de réaction a été aussi évalué par trois tests effectués à température supérieure (320°C) et un mélange de départ plus riche en algue (ratio algue/eau 30/40).

Tableau IV. 7 – Effet du temps de réaction sur le rendement en bio-huile, ratio algue/eau 30/40

Test (N°)	T (°C)	t (h)	Pi _{N2} (25°C)	Pi _{H2} (25°C)	m _{algue} (g)	m _{eau} (g)	m _{phase aqueuse} (g)	m _{bio-huile} (g)	m _{solide} (g)	η _{bio-huile} (%)	Bilan de matière (%)
L09	320	1	0	0	30	40	47,3	10,5	0,59	35	83
L10	320	0,5	7	0	30	40	45,4	9,8	0,38	33	79
L11	320	3	7	0	30	40	46,2	10,6	0,35	36	82

Dans ces conditions, on observe un rendement en biohuile plus élevé qu'à 280°C et peu sensible au temps de réaction, comme illustré par la Fig. IV. 14, laquelle représente le bilan de matière pour ces tests. Le gaz a été calculé par différence.

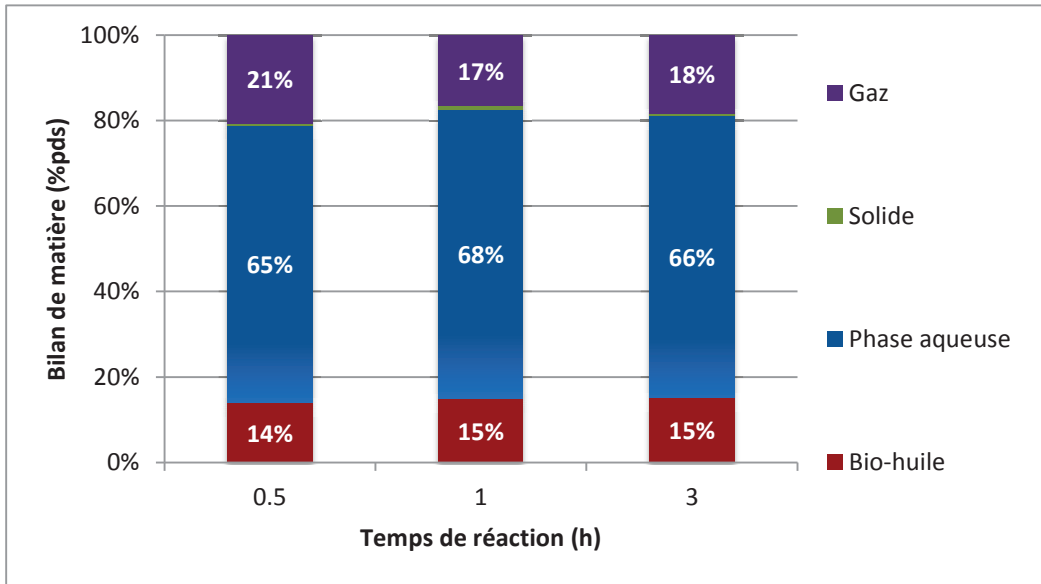


Fig. IV. 14 – Bilan de matière en fonction du temps de réaction

En ce qui concerne la distribution des familles des produits, nous pouvons évaluer les différences en fonction du temps de réaction par GCxGC-FID HT qui permet en principe d'analyser des composés jusqu'à C₆₀ et permet de surmonter les limitations d'une GC plus conventionnelle limitée à C₃₂.

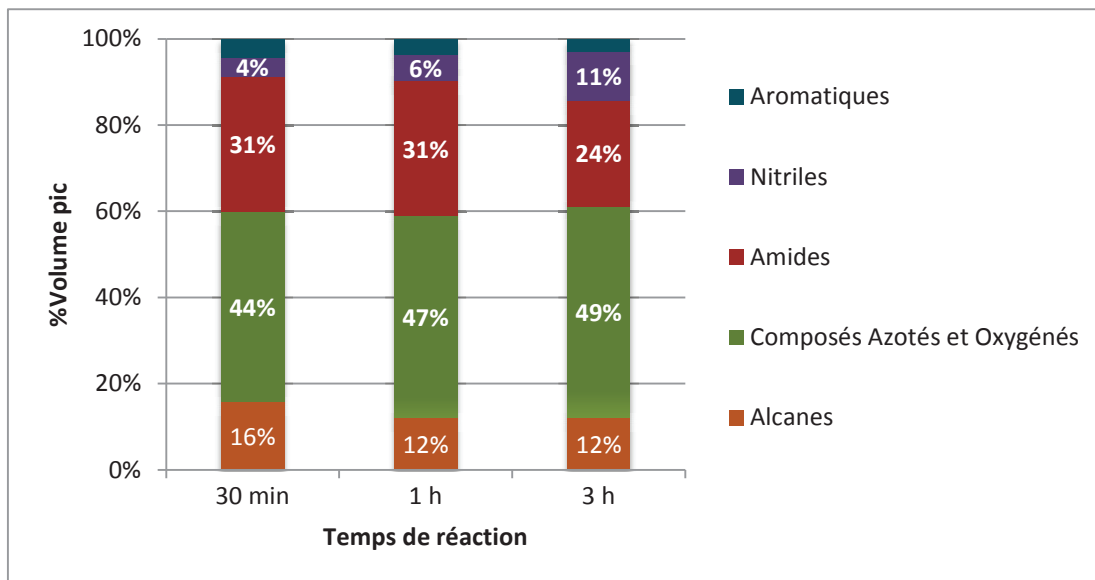


Fig. IV. 15 - Familles de composés identifiés par GCxGC-FID HT en fonction du temps de réaction

La composition de la bio-huile n'est pas très influencée par le temps de réaction, comme cela avait également été observé pour son rendement. Toutefois, on observe la formation d'une plus grande quantité de nitriles pour le test de 3 heures. Les

deux figures suivantes correspondent aux images GCxGC-FID HT obtenues pour les tests de 30 min et 3 h.

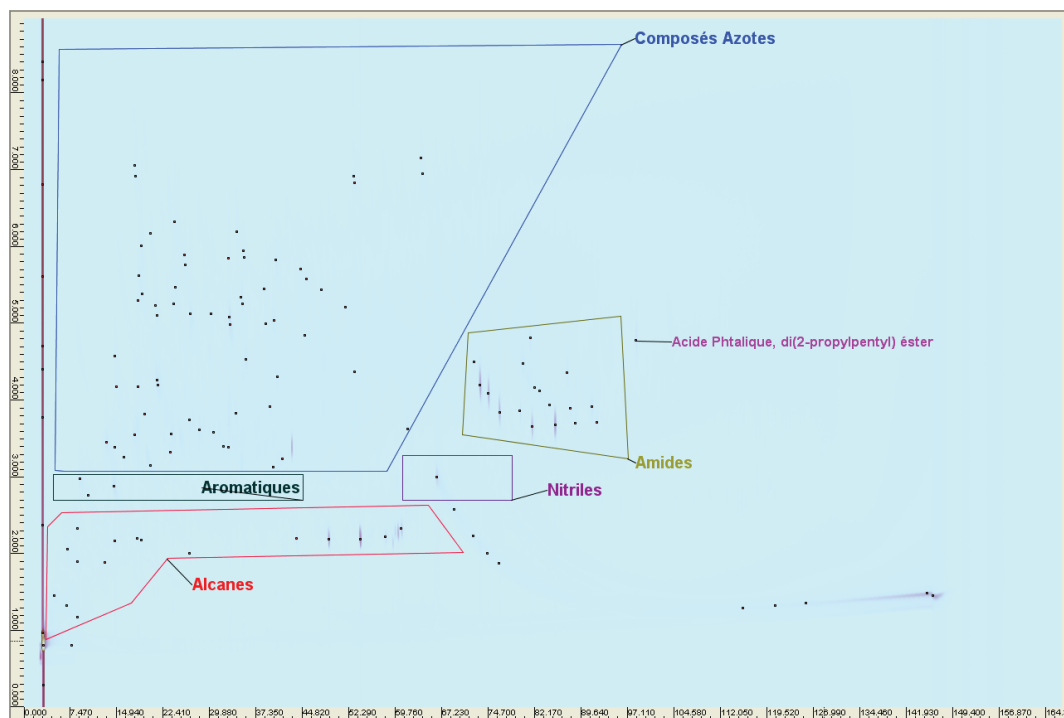


Fig. IV. 16 – Familles de composés identifiés par GCxGC-FID HT pour la bio-huile de liquéfaction hydrothermale de la spiruline – 30 min (test L10)

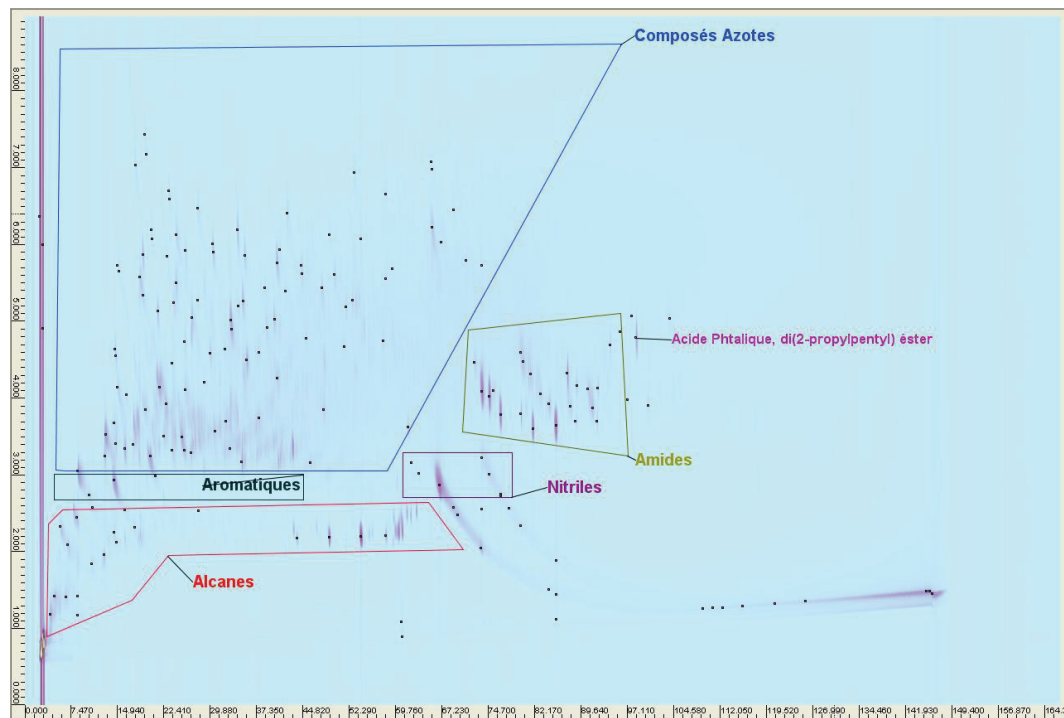


Fig. IV. 17 – Familles de composés identifiés par GCxGC-FID HT pour la bio-huile de liquéfaction hydrothermale de la spiruline – 3 h (test L11)

L'évolution de la composition élémentaire et le pouvoir calorifique supérieur des bio-huiles avec le temps de réaction sont montrées dans le Tableau IV.8 et Fig. IV.18.

Tableau IV. 8 – Influence du temps de la réaction sur la composition élémentaire et le pouvoir calorifique supérieur des bio-huiles

Algue et N° de test HTL	t (h)	N (%pds)	C (%pds)	H (%pds)	S (%pds)	O (%pds)	O/C mol	H/C mol	PCS (MJ/kg)*
Spiruline	-	9,7	43,8	6,4	0,4	28,9	0,49	1,75	19
L11	3	8,2	72,5	9,1	0,5	8,0	0,08	1,50	36
L10	0,5	8,9	72,4	9,3	0,7	8,4	0,09	1,54	36
L09	1	8,8	72,6	9,5	0,7	8,4	0,09	1,56	37

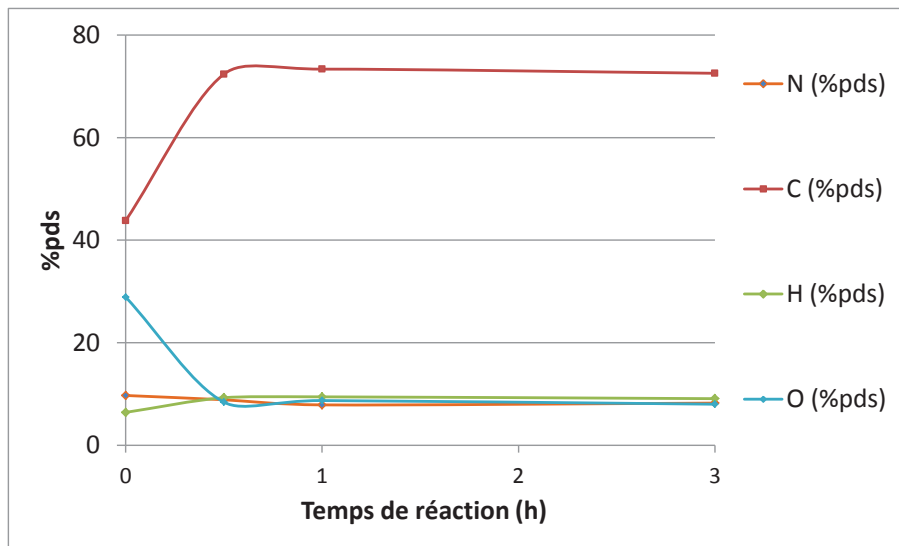


Fig. IV. 18 – Évolution de la composition élémentaire des bio-huiles avec le temps de réaction

Comme on peut observer sur la Fig. IV. 18 , le procédé de liquéfaction hydrothermale permet d'éliminer environ 20%pds de la teneur initiale en oxygène présente dans la spiruline, ce qui conduit à une augmentation de la teneur en carbone et du pouvoir calorifique supérieur. Cependant, la teneur en azote reste toujours bien élevée (8-9%pds), ce qui rend difficile la valorisation directe de ces bio-huiles comme des carburants. En outre, on peut aussi observer que la composition élémentaire et le pouvoir calorifique supérieur restent presque inchangés malgré l'augmentation du temps de réaction. Rappelons que le rendement en bio-huile ne semble pas être influencé non plus par le temps de réaction, mais que quand ce dernier augmente, le rendement en gaz augmente probablement sans qu'il ait été possible de le vérifier.

4.2.4. Influence de la température de réaction

Tableau IV. 9 – Effet de la température sur le rendement en bio-huile (t = 1 h), ratio algue/eau 30/40

Test (N°)	T (°C)	t (h)	Pi _{N2} (25°C)	Pi _{H2} (25°C)	m _{algue} (g)	m _{eau} (g)	m _{phase aqueuse} (g)	m _{bio-huile} (g)	m _{solide} (g)	η _{bio-huile} (%)	Bilan de matière (%)
L09	320 a	1	0	0	30	40	47,3	10,5	0,59	35	83
L13	280 b	1	5	0	30	40	46,5	10,2	0,61	34	81
L15	250 c	1	8	0	30	40	48,3	8,9	1,69	29	82

Pressions autogènes : a - 154 bar ; b – 98 bar ; c – 66 bar

Pour un même ratio microalgue/eau de 30/40 et avec le temps de réaction, l'augmentation de la température est à l'origine d'une légère augmentation du rendement en bio-huile et le bilan de matière globale reste identique (Fig. IV. 19). A basse température, on observe une présence de solide plus importante.

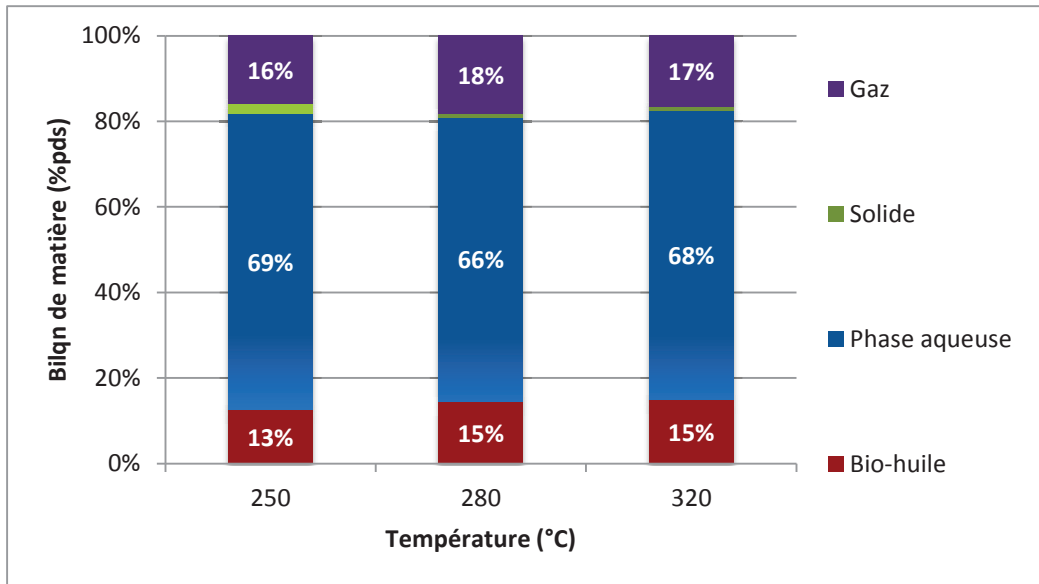


Fig. IV. 19 – Bilan de matière en fonction de la température

La température est un paramètre critique pour la conversion des composés organiques en présence d'eau. Avec l'augmentation de la température, les propriétés ioniques de l'eau changent, ce qui pourrait catalyser des réactions qui peuvent avoir lieu pendant la liquéfaction. On sait en effet que le produit ionique de l'eau augmente

drastiquement quand on se rapproche du point critique de l'eau (374°C, 22.1 MPa), les concentrations élevées en H^+ et OH^- dans le milieu permet la réalisation de nombreuses réactions acido-basiques notamment l'hydrolyse. Il a été trouvé dans la littérature [27] qu'au-delà du point critique de l'eau, le rendement en bio-huile obtenu par HTL diminue. L'eau supercritique accélérerait le craquage des molécules pour former des composés plus légers gazeux.

La figure suivante montre le chromatogramme GCxGC-FID HT après conversion à 280°C.

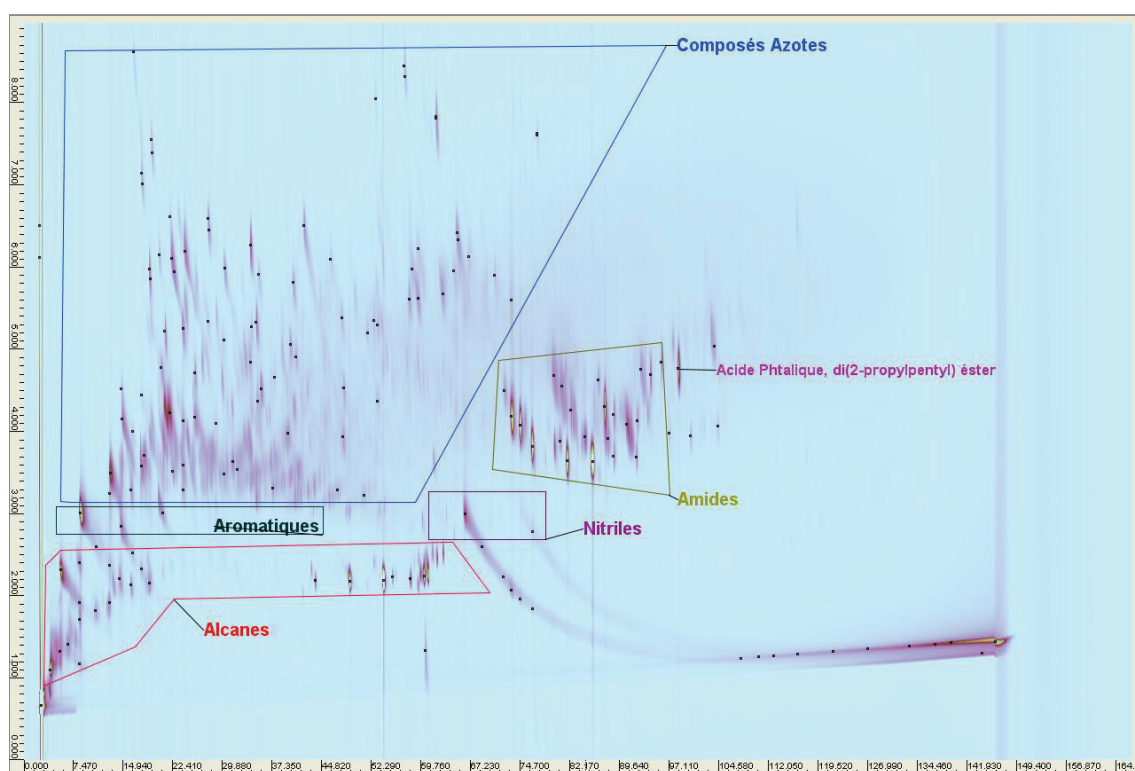


Fig. IV. 20 – Familles de composés identifiés par GCxGC-FID HT pour la bio-huile de liquéfaction hydrothermale de la spiruline à 280°C (test L13)

La présence de composés azotés est largement majoritaire, ce qui est dû à la teneur très élevée en protéines de la spiruline. On peut aussi supposer que les carbohydrates présents en quantité importante dans la spiruline peuvent conduire à la formation de composés oxygénés, comme les cétones, aldéhydes, etc. En général, la séparation de ces types de composés est difficile, car ceux-ci sont élués dans un même domaine de temps de rétention pour les deux dimensions. Les changements de composition en termes de familles en fonction de la température sont représentés dans la Fig. IV. 21:

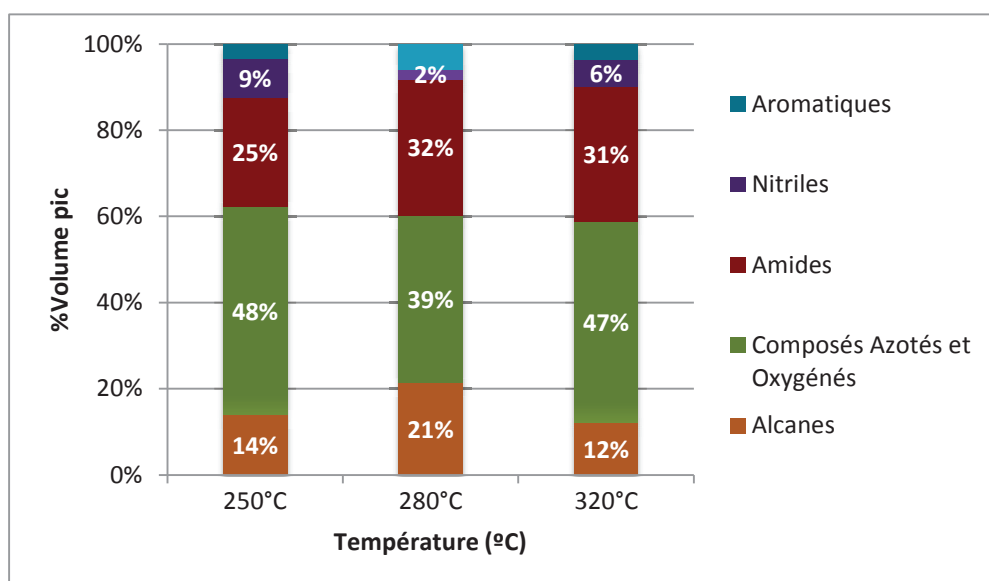


Fig. IV. 21 – Familles de composés identifiés par GCxGC-FID HT en fonction de la température

L'objectif principal de la liquéfaction hydrothermale est de transformer la biomasse en produits valorisables. Pour la valoriser comme carburant, le cas idéal serait l'obtention d'une teneur maximale en alcanes si l'on souhaite produire du gazole ou en aromatiques si l'on cherche à produire de l'essence. Nous pouvons constater que la teneur en alcanes (+ un peu d'alcènes) est maximale pour 280°C parmi les températures étudiées. Les teneurs en amides, nitriles et autres composés azotés/oxygénés ne semblent pas être beaucoup influencées par la température. On note cependant, l'apparition croissante de composés aromatiques pouvant provenir de réactions consécutives de dégradation des composés oxygénés ou azotés.

L'évolution de la composition élémentaire et le pouvoir calorifique supérieur des bio-huiles avec la température de réaction sont montrées dans le Tableau IV. 10 et Fig. IV. 22.

Tableau IV. 10 - Influence de la température de réaction sur la composition élémentaire et le pouvoir calorifique supérieur des bio-huiles

Algue et N° de test HTL	T (°C)	N (%pds)	C (%pds)	H (%pds)	S (%pds)	O (%pds)	O/C mol	H/C mol	PCS (MJ/kg)*
Spiruline	-	9,7	43,8	6,4	0,4	28,9	0,49	1,75	19
L15	250	10,2	69,0	8,9	0,7	11,3	0,12	1,55	34
L13	280	8,1	71,2	9,3	0,7	10,6	0,11	1,57	36
L09	320	8,8	72,6	9,5	0,7	8,4	0,03	1,56	37

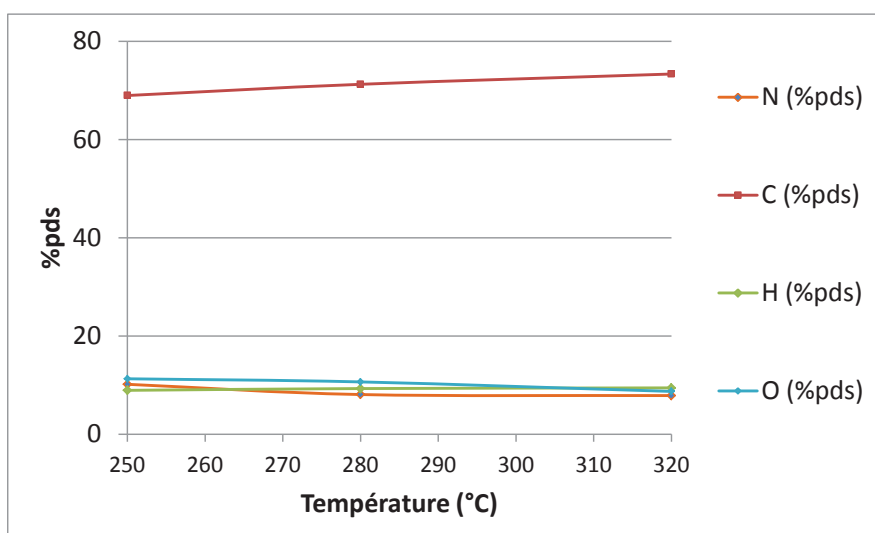


Fig. IV. 22 - Évolution de la composition élémentaire des bio-huiles avec la température

En ce qui concerne la température, la composition élémentaire et le pouvoir calorifique restent également inchangés (avec une légère augmentation de la teneur en carbone et diminution de la teneur en oxygène).

4.2.5. Influence du rapport algue/eau

Tableau IV. 11 – Effet du ratio algue/eau sur le rendement en bio-huile (t = 1 h)

Test (N°)	T (°C)	t (h)	Pi N ₂ (25°C)	m _{algue} (g)	m _{eau} (g)	m _{phase aqueuse} (g)	m _{bio-huile} (g)	m _{solide} (g)	η _{bio-huile} (%)	Bilan de matière (%)
L09	320	1	0	30	40	47,3	10,5	0,59	35	83
L06	320	1	7	20	50	52	6,2	0,58	33	83
L12	320	1	5	16	64	63,9	4,6	0,33	29	86
L19	320	1	7	5	20	18,0	1,2	0,21	23	77

Sachant que la température de 320°C semble être légèrement plus favorable à la formation de bio-huile, nous avons évalué l'effet du ratio algue/eau en fixant la température à cette valeur. Nous avons étudié l'évolution des rendements en bio-huile pour des concentrations de micro-algue de 20, 29 et 43%pds. Un mélange initial plus riche en algue permet d'obtenir un rendement en bio-huile plus élevé, avec une augmentation de 29 à 35%pds pour les concentrations étudiées. La variation des

rendements pourrait être liée à la disponibilité de quantités optimales de composés organiques pour les réactions de liquéfaction hydrothermale en présence des ions H^+ et OH^- . De plus, comme on pouvait s'y attendre, le rendement en phase aqueuse diminue et accompagne l'augmentation du rendement en bio-huile quand le rapport algue/eau initial augmente.

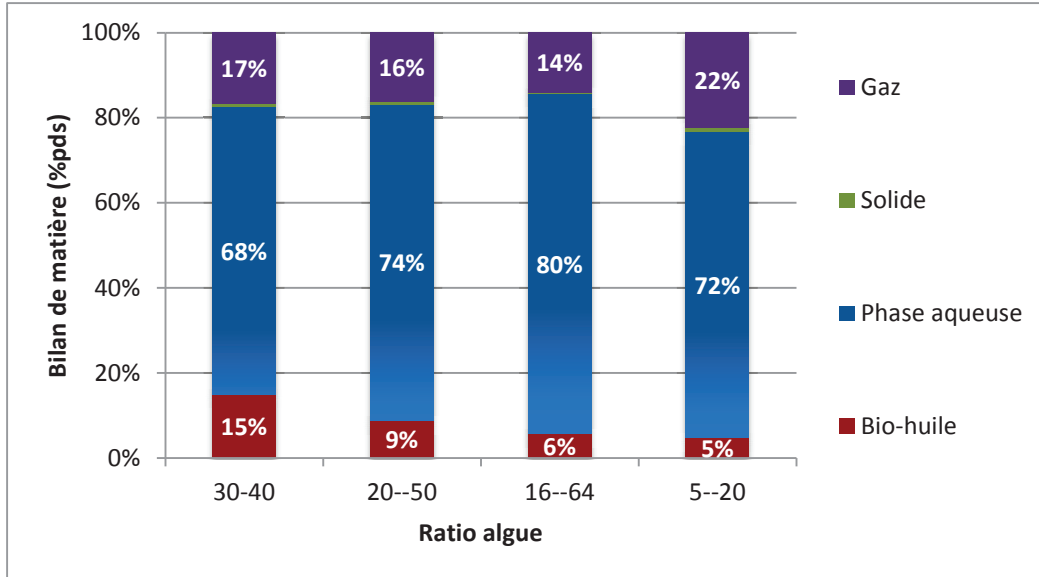


Fig. IV. 23 – Bilan de matière en fonction du ratio algue/eau

La composition de la bio-huile a aussi été analysée par GCxGC-FID HT (Fig. IV. 24 - Fig. IV. 26).

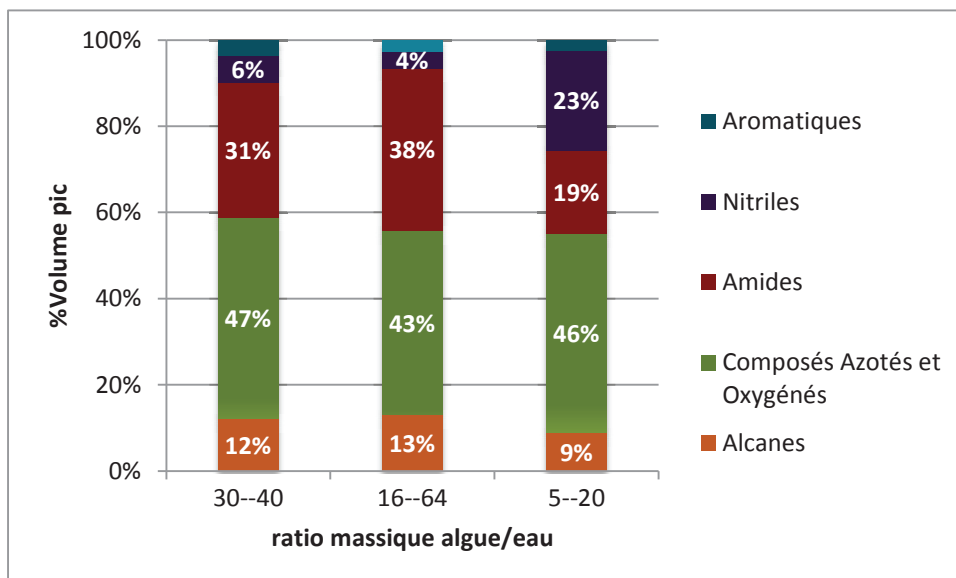


Fig. IV. 24 - Familles de composés identifiés par GCxGC-FID HT en fonction du ratio algue/eau

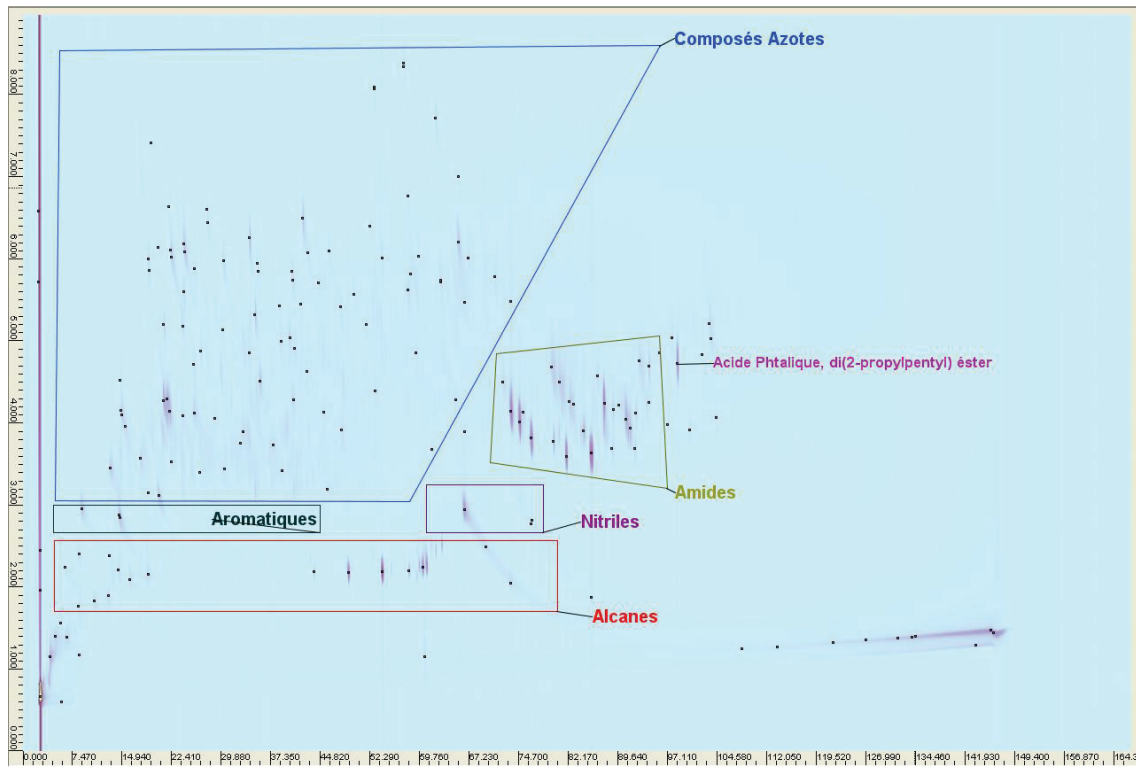


Fig. IV. 25 - Familles de composés identifiés par GCxGC-FID HT pour la bio-huile de liquéfaction hydrothermale de la spiruline à rapport algue/eau 16/64 (test L12)

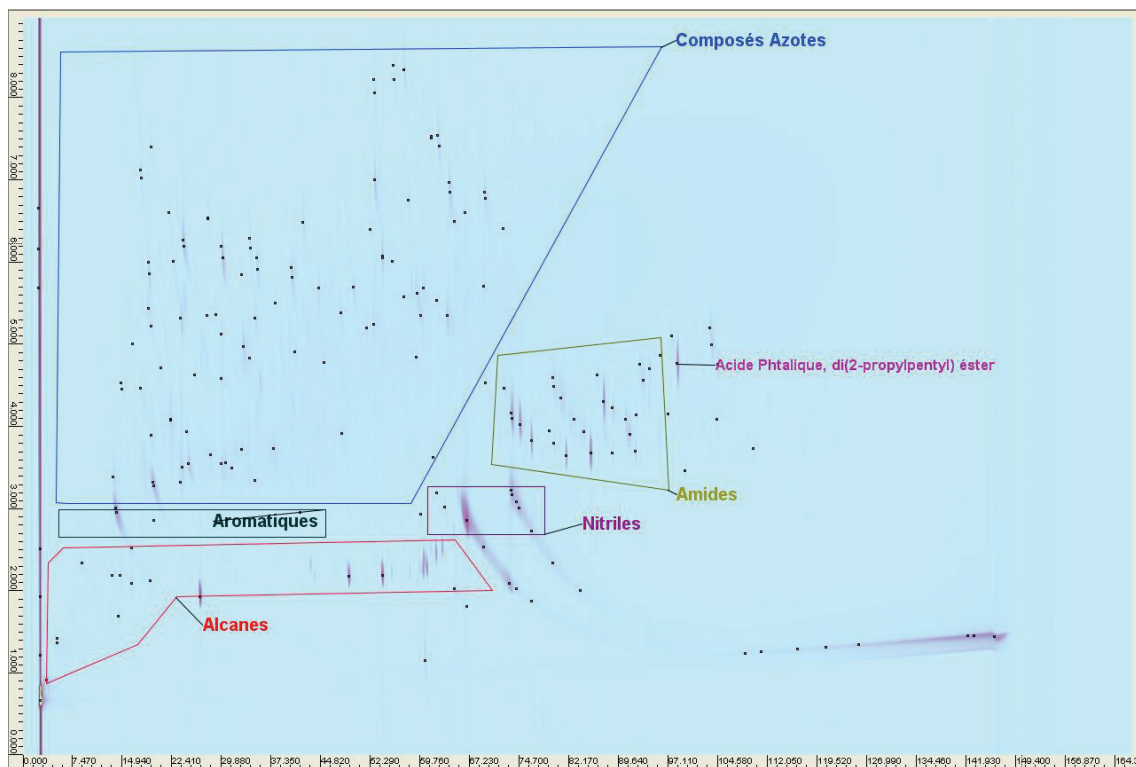


Fig. IV. 26 - Familles de composés identifiés par GCxGC-FID HT pour la bio-huile de liquéfaction hydrothermale de la spiruline à rapport algue/eau 5/20 (test L19)

Les teneurs en alcanes (+ un peu d'alcènes) sont similaires quand le ratio algue/eau croit, malgré l'augmentation importante du rendement en bio-huile. La différence principale dans les familles de composés est la disparition des nitriles quand le ratio algue/eau est plus élevé. D'autre part, la teneur en amides augmente significativement. Ces bio-huiles sont toujours très riches en azote. Les produits principaux dans chaque famille ont déjà été indiqués dans le sous-chapitre 4.2.1. L'effet d'un ratio algue/eau plus élevé peut accélérer la polymérisation des composés, avec la formation de produits de type mélanoidine, produits finaux de la réaction de Maillard [10]. Ces composés proviennent de la polymérisation entre carbohydrates et acides aminés. Cependant, le poids moléculaire élevé de ces composés ($C_{17-18}H_{26-27}O_{10}N$, 5000-40000 Da [28]) ne permet pas leur identification par GCxGC-FID HT ni GCxGC-MS.

L'évolution de la composition élémentaire et le pouvoir calorifique supérieur des bio-huiles avec le rapport algue/eau sont indiquées dans le Tableau IV. 12 et Fig. IV. 27.

Tableau IV. 12 - Influence du rapport algue/eau sur la composition élémentaire et le pouvoir calorifique supérieur des bio-huiles

Algue et N° de test HTL	Ratio algue/eau	N (%pds)	C (%pds)	H (%pds)	S (%pds)	O (%pds)	O/C mol	H/C mol	PCS (MJ/kg)*
Spiruline	-	9,7	43,8	6,4	0,4	28,9	0,49	1,75	19
L09	30/40	8,8	72,6	9,5	0,7	8,4	0,03	1,56	37
L06	20/50	7,9	73,3	9,4	0,6	8,7	0,09	1,54	37
L12	16/64	9,1	70,8	9,4	0,7	8,1	0,09	1,59	36
L19	5/20	7,9	74,3	9,1	0,4	8,3	0,08	1,47	37

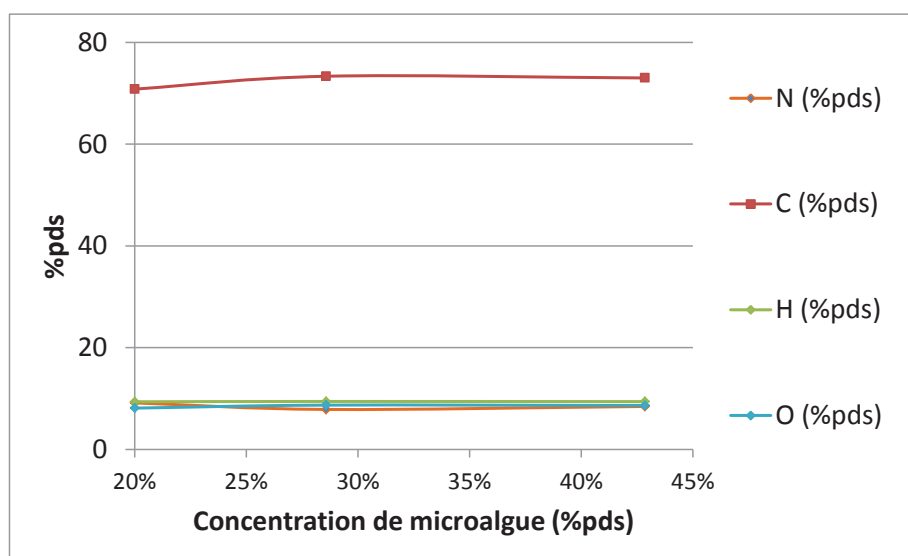


Fig. IV. 27 – Évolution de la composition élémentaire des bio-huiles avec la concentration de microalgue

Pour ces réactions, toutes les conditions opératoires sont fixées sauf la concentration en algue (20-43%pds). Comme on peut l'observer sur la Fig. IV. 27, la composition élémentaire reste inchangée quand on augmente la concentration en algue, même si le rendement en bio-huile augmente. Le pouvoir calorifique de ces bio-huiles est similaire.

4.2.6. Pression d'hydrogène

Tableau IV. 13 – Effet de la pression d'hydrogène sur le rendement en bio-huile (ratio algue/eau 30/40)

Test (N°)	T (°C)	t (h)	Pi N ₂ (25°C)	Pi H ₂ (25°C)	m _{algue} (g)	m _{eau} (g)	m _{phase aqueuse} (g)	m _{bio-huile} (g)	m _{solide} (g)	η _{bio-huile} (%)	Bilan de matière (%)
L13	280	1	5	0	30	40	46,5	10,2	0,61	34	81
L14	280	1	0	30	30	40	45,1	10,7	0,79	35	80

Comme dans le cas de toutes les conditions opératoires (sauf le ratio algue/eau) la pression d'hydrogène ne semble pas influencer les rendements des différentes phases obtenues après liquéfaction hydrothermale des microalgues.

En résumé, les conditions optimales pour l'obtention d'une bio-huile organique à partir de la spiruline par liquéfaction hydrothermale sont les suivantes :

Température : 320°C

P(bar) : 0 bar

Temps de réaction : 1 h

Spiruline/eau : 30/40

Ces conditions opératoires permettent d'obtenir 35%pds de bio-huile à partir de la spiruline sèche. Cette bio-huile contient 12%pds d'alcane, 6%pds de nitriles, 31%pds d'amides, 47%pds de produits oxygénés et azotés de faible poids moléculaire. On peut noter que la conversion des amides et nitriles par hydroconversion pourrait donner lieu à la formation d'alcane à longue chaîne et cela sera discuté dans le dernier chapitre.

4.2.7. Conversion hydrothermale : autres microalgues

Tableau IV. 14 – Résultats de liquéfaction hydrothermale pour d'autres microalgues

Test (N°)	Algue	T (°C)	t (h)	m _{algue} (g)	m _{eau} (g)	m _{phase aqueuse} (g)	m _{bio-huile} (g)	m _{solide} (g)	η _{bio-huile} (%)	Bilan de matière (%)
L16	Porphyridium cruentum	320	1	5	20	19,3	0,43	0,68	9	82
L17	Nannochloropsis occulata	320	1	5	20	19,0	1,4	0,20	28	82
L18	Ourococcus sp.	320	1	5	20	17,6	1,8	0,23	37	79
L19	Spirulina	320	1	5	20	18,0	1,2	0,1	23	77
L20	Dunaliella	320	1	5	20	20,5	0,6	0,18	12	85

Les cinq tests décrits dans le Tableau IV. 14 ont été effectués avec un petit réacteur (100 mL au lieu de 300 mL) en raison des quantités limitées d'autres microalgues disponibles au laboratoire autres que la spiruline. Le rendement en bio-huile pour les différentes microalgues à notre disposition est fortement lié au contenu en lipides et en cendres de l'algue de départ (Fig. IV. 28). Notons que même avec un contenu élevé en cendres, la teneur élevée en lipides de l'Ourococcus permet l'obtention d'un rendement élevé (37%pds) avec un ratio algue/eau faible (5/20). Donc, l'augmentation du ratio algue/eau permettra potentiellement d'augmenter ce rendement à partir de cette algue. Dans le cas de la *Dunaliella*, la teneur en cendres est très élevée et celle en lipides est faible, ce qui conduit à l'obtention prévisible d'un rendement décevant en bio-huile. Il est aussi pertinent d'évaluer la variation des compositions des bio-huiles obtenues avec ces différentes microalgues (Fig. IV. 29 - Fig. IV. 31).

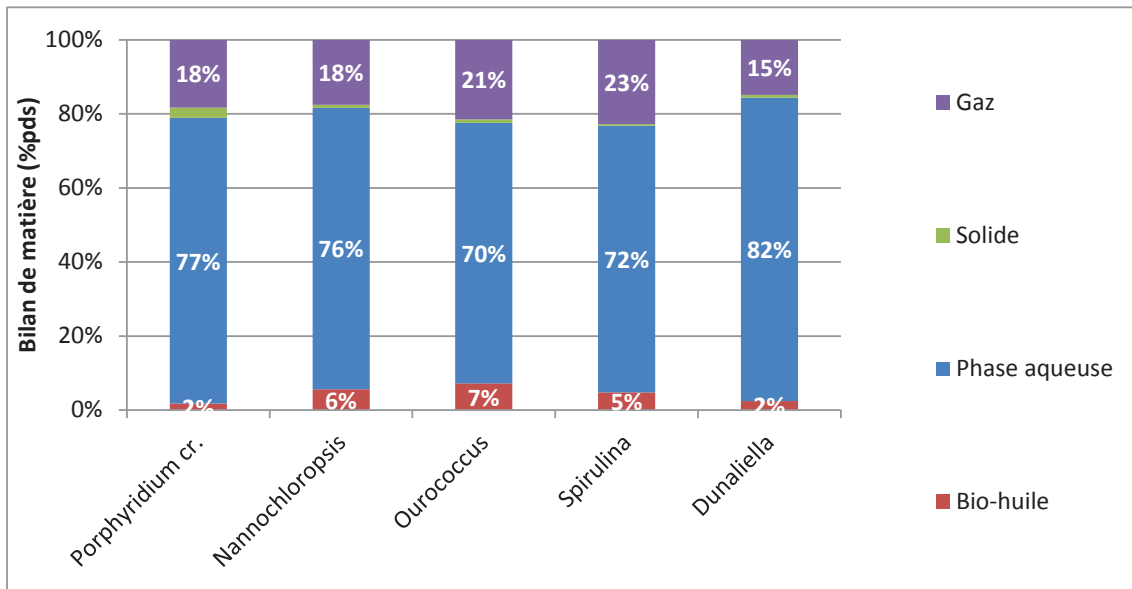


Fig. IV. 28 – Bilan de matière pour les tests de liquéfaction hydrothermale des diverses microalgues

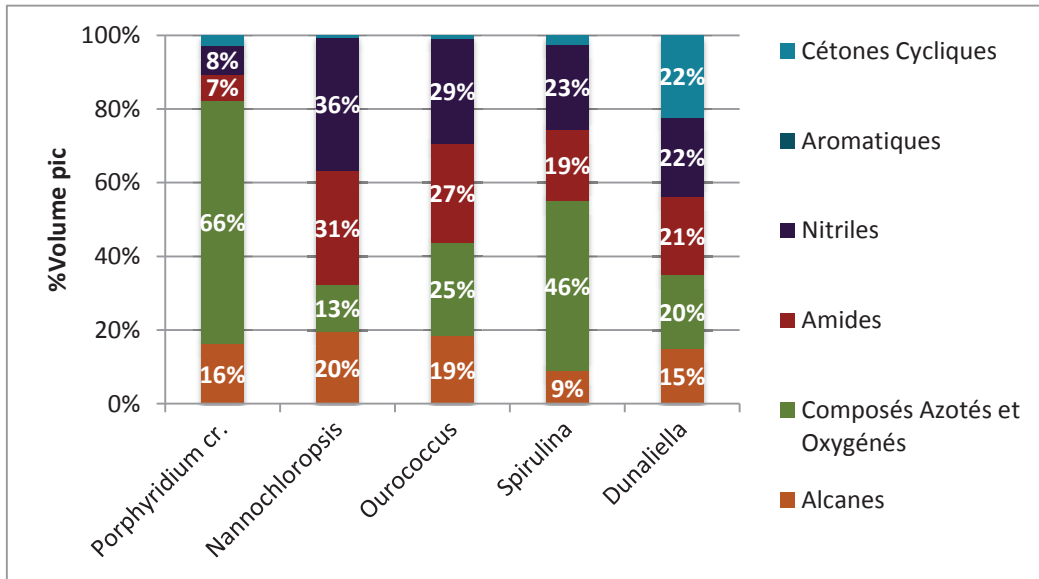


Fig. IV. 29 - - Familles de composés identifiés par GCxGC-FID HT pour différentes microalgues

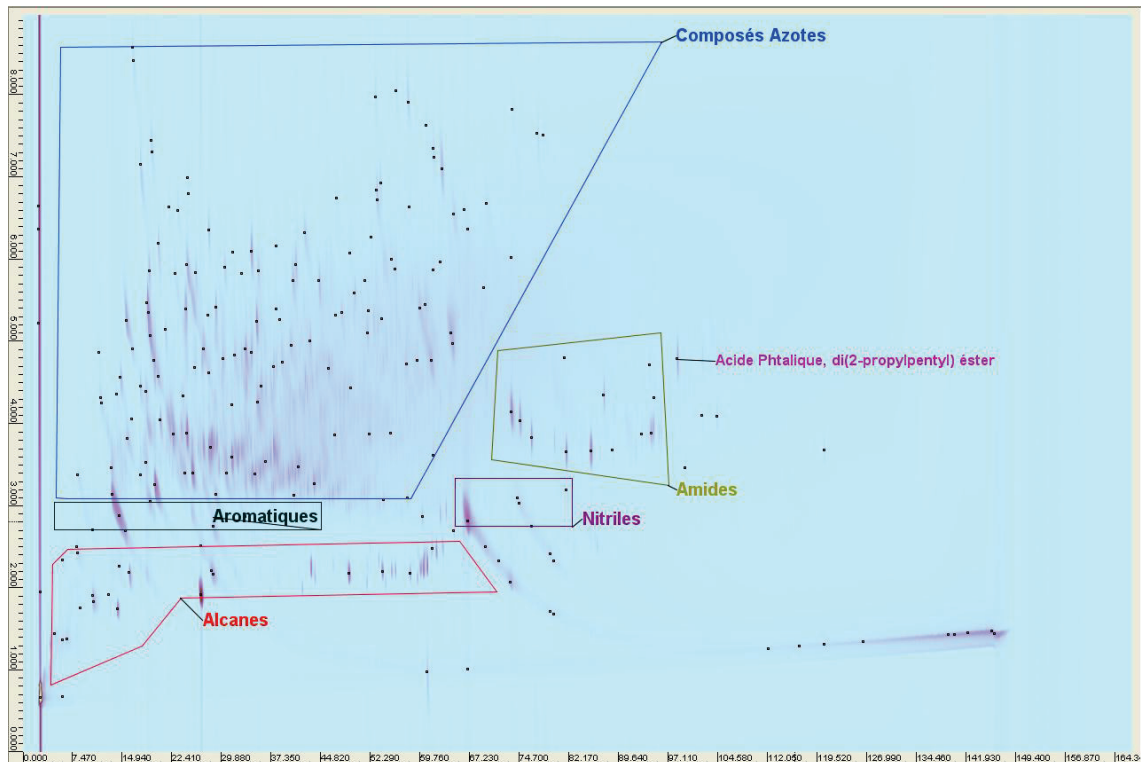


Fig. IV. 30 - Familles de composés identifiés par GCxGC-FID HT pour la bio-huile de liquéfaction hydrothermale de la *Porphyridium cruentum* (test L16)

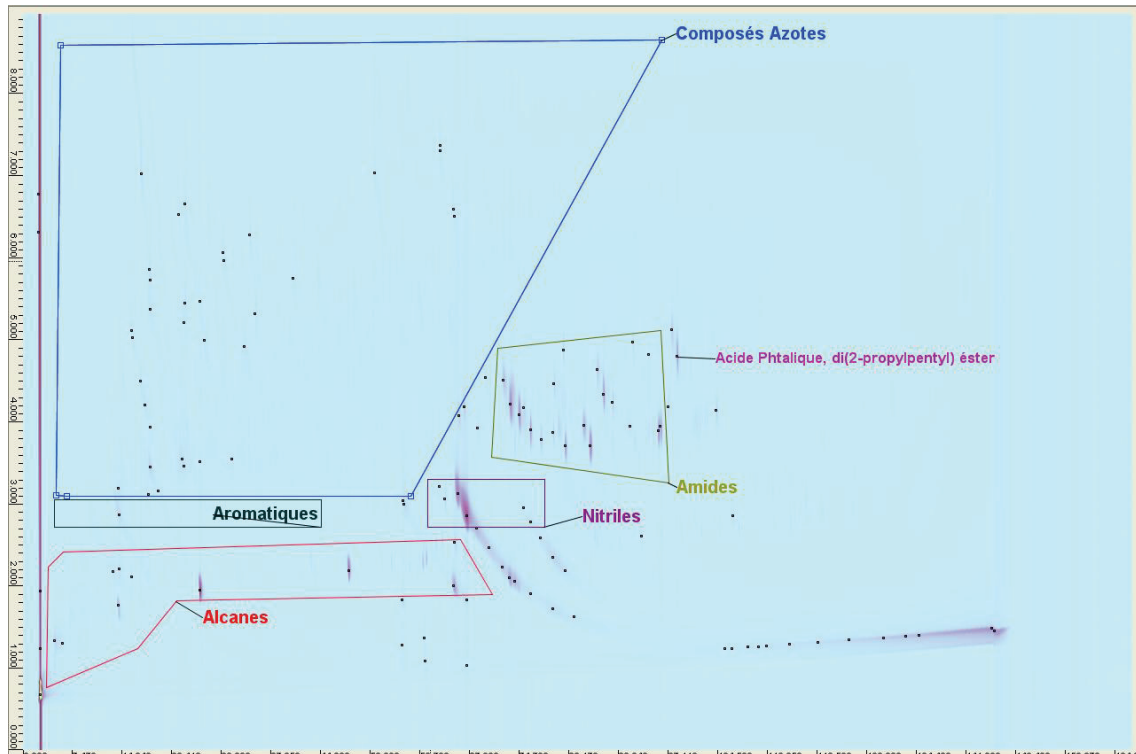


Fig. IV. 31 - Familles de composés identifiés par GCxGC-FID HT pour la bio-huile de liquéfaction hydrothermale de la *Nannochloropsis oc.* (test L17)

Rappelons la composition biochimique des différentes microalgues testées :

Tableau IV. 15 – Analyse biochimique des microalgues

	Analyse biochimique		
	Protéines (N%pds)	Lipides	Glucides
Spiruline	50-70 (10)	6-9	20-25
Nannochloropsis	52 (7)	28	12
Dunaliella Salina	57 (2)	6	32
Porphyridium	44 (5)	9	47
Ourococcus	- (7)	31	-

On constate qu'une teneur plus élevée en lipides conduit logiquement à un rendement plus élevé en alcanes, ainsi qu'un rendement plus élevée en bio-huile ce qui est le cas de *Nannochloropsis* et *Ourococcus*. D'un autre côté, la teneur en

composés azotés est toujours élevée, compte tenu des teneurs élevée en protéines présente dans toutes les microalgues étudiées.

Les variations de la composition élémentaire et le pouvoir calorifique supérieur des bio-huiles pour les différentes microalgues sont indiquées dans le Tableau IV. 16 et Fig. IV. 32 (T=320°C, t = 1 h, ratio algue/eau 5/20).

Tableau IV. 16 – Analyse élémentaire et PCS des microalgues testées et des bio-huiles récupérées

Algue et N° de test HTL	N (%pds)	C (%pds)	H (%pds)	S (%pds)	O (%pds)	O/C mol	H/C mol	N/C mol	PCS (MJ/kg)*
Dunaliella	2,2	30,0	4,1	0,4	16,5	0,16	1,43	0,06	13
L20	3,9	76,8	9,1	0,2	10,0	0,10	1,43	0,04	37
Ourococcus	7,4	30	7,2	0,3	28,8	0,72	2,88	0,21	15
L18	6,5	76,6	9,6	0,3	7,1	0,07	1,50	0,07	38
Nannochloropsis	6,5	49	7,4	0,3	26,5	0,41	1,81	0,11	22
L17	6,0	76,4	9,4	0,2	8,1	0,08	1,48	0,07	38
Porphyridium cr.	4,8	33,5	5	1	27,7	0,62	1,79	0,12	14
L16	7,2	74,8	8,8	0,8	8,5	0,08	1,41	0,08	36
Spiruline	9,7	43,8	6,4	0,4	28,9	0,49	1,75	0,19	19
L19	7,9	74,3	9,1	0,4	8,3	0,08	1,47	0,09	37
Carburant fossile [29]	0,3	85	11	0	1	0,01	1,55	0,003	44

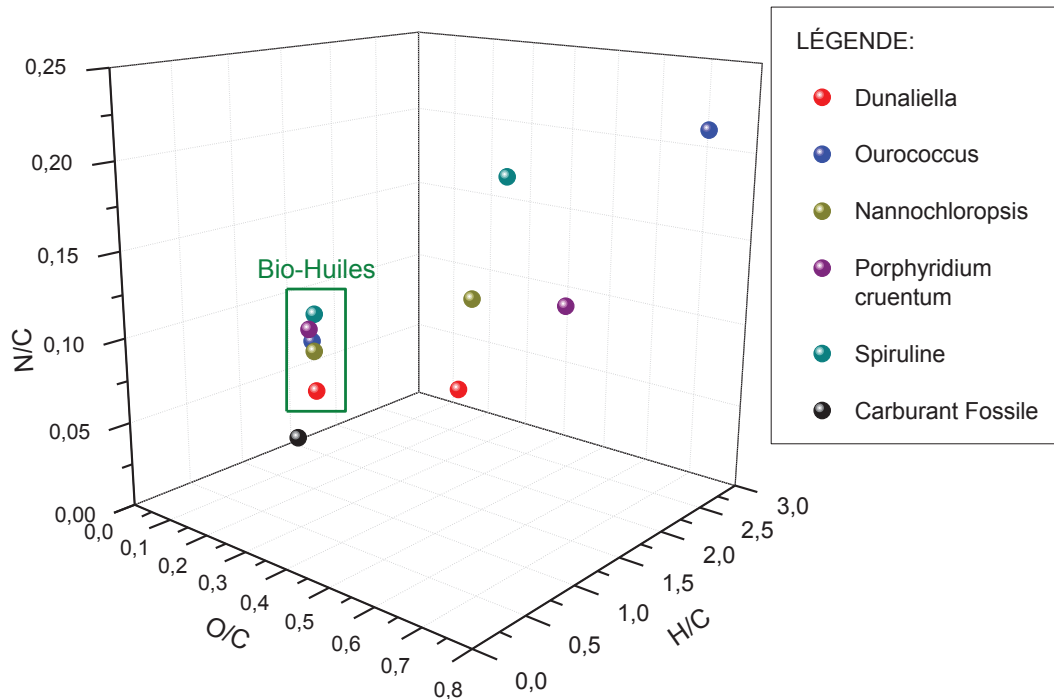


Fig. IV. 32 – Diagramme de van Krevelen pour les microalgues et bio-huiles de liquéfaction hydrothermale (et comparaison avec un carburant fossile [29])

La somme des teneurs des éléments des microalgues n'atteint pas les 100%, en raison de la teneur en cendres assez élevée. Après la liquéfaction hydrothermale, les cendres sont contenues dans le résidu solide et non dans la bio-huile. Malgré une diminution considérable de la teneur en oxygène après liquéfaction hydrothermale, les valeurs sont toujours trop élevées par rapport au carburant fossile [29]. De plus, les teneurs en azote restent très élevées pour les bio-huiles, la liquéfaction hydrothermale n'ayant pas d'effet de désazotation. Ces bio-huiles doivent donc être hydrotraitées pour pouvoir être compatibles avec les carburants fossiles (Fig. IV. 32).

En ce qui concerne le bilan de matière, certains auteurs appellent taux de « récupération d'énergie », le ratio entre le PCS de la bio-huile et le PCS de la microalgue de départ (34-37 MJ/kg pour la spiruline, 41-48 MJ/kg pour le pétrole [30]). Pour la liquéfaction hydrothermale de la spiruline, les conditions opératoires n'influent pas sur cette « récupération d'énergie ». Le ratio obtenu est de 2, ce qui veut dire que le pouvoir calorifique supérieur des bio-huiles est le double de la spiruline mais ne correspond pas un critère d'efficacité énergétique du procédé.

4.3. Composition et propriétés de la phase aqueuse

Après liquéfaction hydrothermale des microalgues, une phase aqueuse qui contient des composés inorganiques et organiques solubles dans l'eau est obtenue. Les composants principaux de cette fraction peuvent être des sels PO_4^{3-} , NH_4^+ , CH_3COO^- et aussi des cations métalliques K^+ , Na^+ ou Mg^{2+} [31]. Plusieurs options pourraient être envisagées pour valoriser cette fraction. Les microalgues peuvent assimiler de l'azote à partir de plusieurs sources organiques ou inorganiques et quelques espèces ont montré la capacité de se développer (avec des vitesses de croissance inférieures) dans des cultures où la source d'azote est recyclée à partir de la phase aqueuse du procédé de liquéfaction hydrothermale. La teneur élevée en organiques pourrait aussi être intéressante comme source de carbone pour des espèces hétérotrophiques. En outre, certains auteurs [32,33] parlent de gazéification de la phase aqueuse sous conditions supercritiques qui pourrait permettre d'obtenir un gaz riche en hydrogène mais une alternative plus économique serait de considérer que la plupart des nutriments serait encore dissoute dans la phase aqueuse qui pourrait être alors recyclé dans le milieu de culture si nécessaire. Afin de caractériser les phases aqueuses obtenues lors de la liquéfaction hydrothermale des microalgues, des analyses élémentaires ont été effectuées : TOC, pour le carbone organique total et TN, pour l'azote total. Les résultats sont présentés dans le Tableau IV.17. Rappelons que les conditions du test L09 sont $T = 320^\circ C$, $t = 1$ h et ratio algue/eau de 30/40 (STD).

Tableau IV. 17 – Analyses TOC et TN pour la phase aqueuse

Test	Algue	Conditions clés	TOC (g/L)	TN (g/L)	$m_{\text{phase aqueuse}} (n)$	C/C _{algue} (%pds)	N/N _{algue} (%pds)
L20	<i>Dunaliella</i>	Ratio 5/20	11,0	3,2	20,5	15%	59%
L18	<i>Ourococcus</i>		15,6	9,0	17,6	18%	43%
L17	<i>Nannochloropsis</i>		17,5	6,5	19,0	14%	38%
L16	<i>Porphyridium cr.</i>		11,9	5,6	19,3	14%	45%
L19			22,7	7,5	18,0	19%	28%
L15	<i>Spiruline</i>	T = 250°C	76,9	27,7	48,3	28%	46%
L14		T = 280°C, 30 bar H ₂	57,3	28,3	45,1	20%	44%
L13		T = 280°C	66,5	31,0	46,5	24%	49%
L12		Ratio 16/64	23,2	15,6	63,9	21%	64%
L11		t = 3 h	40,6	29,9	46,2	14%	47%
L10		t = 30 min	51,5	28,8	45,4	18%	45%
L09		STD	53,2	28,8	47,3	19%	47%
L08		STD	51,6	28,4	42,0	16%	41%
L06		Ratio 20/50	38,4	21,0	52,0	23%	56%
L02		Ratio 16/64, T=280°C, t = 3 h	31,7	15,7	65,0	29%	66%

En ce qui concerne l'influence du temps de réaction (réactions L09-L11), un temps de réaction de 3h (réaction L11) permet de diminuer la teneur en carbone organique total dans la phase aqueuse, ce qui peut être dû à la décomposition des composés organiques en gaz.

Une augmentation de la température (réactions L09, L13, L15) permet de diminuer la teneur en carbone organique, avec une teneur de 5,3%pds à 320°C contre 7,7%pds à 250°C, pour les mêmes raisons évoquées que pour la durée de réaction. Rappelons que pour la bio-huile il y a une légère augmentation de la teneur en carbone avec la température. La teneur en azote ne change ni avec le temps de réaction ni avec la température.

Lorsque le ratio algue/eau est plus petit, les teneurs en carbone et azote sont logiquement inférieures.

Par analyse HPLC, deux analyses ont été effectuées, sur chaîne dite « acide » et « phénol ». L'acide formique, l'acide acétique, l'acide succinique, le phénol (et ses dérivés hydroquinone et benzoquinone), le catéchol, la benzophénone, et la formamide ont été identifiés, mais non quantifiés, dans la phase aqueuse.

Finalement lorsque l'on cherche à optimiser le rendement en phase organique (L09), la phase aqueuse contient 19% du carbone et 47% de l'azote de la microalgue de départ. Cette fraction aqueuse contenant également des acides et des phénols pourrait être soit convertie par APR (Aqueous Phase Reforming) soit être utilisée comme nutriments pour la croissance de micro-organismes.

4.4. Composition et propriétés du résidu solide

Le résidu solide est un produit obtenu en faible quantité, légèrement moins riche en carbone que la microalgue de départ et avec des faibles teneurs en azote, hydrogène et soufre. Ce résidu contient majoritairement les cendres de la microalgue initiale. Dû aux nutriments qui peuvent être contenus dans ces résidus solides, ceux-ci pourraient être intéressants pour l'amendement de certains sols. En outre, les résidus peuvent être utilisés comme charge pour des fabrications de matériaux de faible qualité, constituants de certains fertilisants ou nutriments pour la culture des microalgues.

Tableau IV. 18 - Analyse élémentaire et PCS des résidus solides récupérés pour chaque test

Test	Conditions clés	N (%pds)	C (%pds)	H (%pds)	S (%pds)	O (%pds)	PCS (MJ/kg)*
L20	<i>Dunaliella</i>	2,2	59,2	4,8	2,6	19,2	24
L18	<i>Ourococcus</i>	3,8	49,2	4,2	0,2	13,3	20
L17	<i>Nannochloropsis</i>	2,2	34,7	2,6	0,4	16,8	12
L16	<i>Porphyridium cr.</i>	3,2	59,7	3,0	2,5	16,5	22
L19	<i>Spiruline</i>	4,4	38,3	3,7	0,5	14,7	16
L15	T = 250°C	3,0	11,7	3,8	0,1	21,3	6
L14	T = 280°C, 30 bar H ₂	4,8	19,0	4,2	0,2	20,8	9
L13	T = 280°C	2,0	9,0	2,0	0,2	14,3	3
L12	Ratio 16/64	2,3	8,7	1,2	0,1	12,6	2
L11	t = 3 h	0,9	10,4	1,5	0,0	10,5	4
L10	t = 30 min	3,5	7,2	4,3	0,0	24,6	4
L09	STD	3,3	18,0	3,1	0,2	16,5	8
L08	STD	2,8	21,2	3,7	0,2	19,1	9
L06	Ratio 20/50	1,3	7,4	1,1	0,1	6,4	3
L02	Ratio 16/64, T=280°C, t = 3 h	2,9	18,9	2,1	0,2	15,5	7

La température et le ratio algue/eau ne semble pas avoir d'effet notable dans la composition du résidu solide. En ce qui concerne l'influence du temps de réaction, il semblerait qu'un temps de réaction plus long (3 h) entraîne une diminution de la teneur en azote dans le solide. Or il est préférable de conserver une partie de l'azote dans le solide plutôt que dans les autres fractions.

4.5. Conclusions

Le procédé de liquéfaction hydrothermale (HTL) des microalgues (que nous avons utilisé dans cette étude) est non catalytique mais cependant intéressant, car il ne nécessite pas l'utilisation d'hydrogène et utilise comme réactif l'eau qui est naturellement présente en grand excès au cours de la production de l'algue.

Les paramètres de la liquéfaction hydrothermale ont tout d'abord été optimisés en utilisant la spiruline puis appliqués à divers types de microalgues. Dans ce procédé, l'influence de plusieurs paramètres a été évaluée et il est apparu que les deux paramètres les plus importants sur le rendement en bio-huile et la composition de celle-ci sont la température (optimale à 320°C) et le rapport algue/eau initial (optimal pour 30/40). La température de 320°C est préférable par rapport au rendement en bio-huile, mais nous avons constatés que les réactions réalisées à 280°C permettent également l'obtention d'un bon rendement en bio-huile (3% pds de différence seulement par rapport à 320°C) et une quantité élevée en alcanes ce qui permet la valorisation comme carburant diesel par exemple.

Ces conditions (1h, 280-320°C, rapport eau/algues modulé compte tenu de la disponibilité en algues, Tableau II. 5) ont toujours permis d'obtenir des rendements significatifs en bio-huiles avec un pouvoir calorifique environ deux fois supérieur à celui de l'algue de départ (séchée) et ce quelle que soit l'algue traitée.

La valorisation directe de la bio-huile comme carburant est cependant difficile en raison de la viscosité et des teneurs encore considérables en oxygène et surtout en azote. La nature de l'algue influe fortement sur la distribution des produits. Nous avons donc proposé d'effectuer un hydrotraitement de la bio-huile avec différents catalyseurs pour diminuer la viscosité et diminuer les teneurs en azote et oxygène afin de rendre le produit plus intéressant pour une valorisation carburant et cette étude est présentée dans le chapitre suivant.

4.6. Références bibliographiques

- [1] P. Duan, P.E. Savage, *Bioresource Technology*, 2011, **102**, 1899-1906
- [2] P. Duan, P.E. Savage, *Ind. Chem. Eng. Res.*, 2011, **50**, 52-61
- [3] T.M. Brown, P. Duan, P.E. Savage, *Energy and Fuels*, 2010, **24**, 3639-3646
- [4] J. Zhang, W.-T. Chen, P. Zhang, Z. Luo, Y. Zhang, *Bioresource Technology*, 2013, **133**, 389-397
- [5] L. Garcia-Alba, C. Torri, C. Samori, J. van der Spek, D. Fabbri, S.R.A. Kersten, D.W.F. Brilman, *Energy Fuels*, 2012, **26**(1), 642-657
- [6] S. Zou, Y. Wu, M. Yang, C. Li, J. Tong, *Energy Environmental Science*, 2010, **3**, 1073-1078
- [7] P. Biller, A.B. Ross, *Bioresource Technology*, 2011, **102**(1), 215-225
- [8] A. Demirbas, *Energy Conversion Management*, 2000, **41**(6), 633-646
- [9] Y.F. Yang, *Resource Conservation Recycling*, 2004, **43**(1), 21-33
- [10] C. Torri, L. Garcia-Alba, C. Samori, D. Fabbri, D.W.F. Brilman, *Energy Fuels*, 2012, **26**(1) 658-671
- [11] S.S. Toor, L. Rosendahl, A. Rudolf, *Energy*, 2011, **36**(5), 2328-2342
- [12] A. A. Peterson, F. Vogel, R.P. Lachance, M. Fröling, M.J. Antal, Jr., J.W. Tester, *Energy Environmental Science*, 2008, **1**, 32-65
- [13] W. Buhler, E. Dinjus, H.J. Ederer, A. Kruse, *J. Supercrit. Fluid.*, 2002, **22**(1), 37-53
- [14] E. Salmon, A.C.T. van Duin, F. Lorant, P.-M. Marquaire, W.A. Goddard III, *Organic Geochemistry*, 2009, **40**, 416-427
- [15] V. A. Yaylayan, E. Kaminsky, *Food Chem.*, 1998, **63**, 25-31
- [16] R. Tressl, G.T. Wondrak, L.A. Garbe, *J. Agric. Food Chem.*, 1998, **46**(5), 1765-1776
- [17] B.R.T. Simoneit, A.I. Rushdi, M.R. bin Abas, B.M. Didyk, *Environ. Sci. Technol.*, 2003, **37**(1), 16-21
- [18] A. I. Rushdi, B.R.T. Simoneit, *Astrobiology*, 2004, **4**(2), 211-224
- [19] G. Chiavari, G.C. Galletti, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 1992, **24**(2), 123-137
- [20] T.M. McCollom, B.R.T. Simoneit, E.L. Shock, *Energy Fuels*, 1999, **13**(2), 401-410
- [21] D. Fabbri, V. Benovi, M. Notari, F. Rivetti, *Fuel*, 2007, **86**(5-6), 690-697.
- [22] V.A. Basiuk, J. Douda, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 2000, **55**(2), 235
- [23] C. Saiz-Jimenez, *Environ. Sci. Technol.*, 1994, **28**(11), 1773-1780
- [24] H. Richard, *Réactions de Maillard et production d'arômes endogènes*, 10^{ème} Colloque de l'Alliance 7/CEDUS : L'aromatisation des produits sucrés, 2002

- [25] N.H. Tran, J.R. Bartlett, G.S.K. Kannangara, A.S. Milev, H. Volk, M.A. Wilson, *Fuel*, 2010, **89**, 265-274
- [26] A.I. Rushdi, B.R.T. Simoneit, *Astrobiology*, 2004, **4**, 211-224
- [27] U. Jena, K.C. Das, J.R. Kastner, *Bioresource Technology*, 2011, **102**, 6221-6229
- [28] R. Ravikumar, K. Saravanan, *Int. J. Res. Chem. Environ.*, 2012, **2**(4), 64-68
- [29] S. Czernick, A.V. Bridgewater, *Energy & Fuels*, 2004, **18**, 590-598
- [30] J.G. Speight, *Handbook of Petroleum Analysis*, 1ed., Wiley Interscience, 2001
- [31] A.B. Ross, P. Biller, M.L. Kubacki, H. Li, A. Lea-Langton, J.M. Jones, *Fuel*, 2010, **89**(9), 2234-2243
- [32] T. Minowa, S. Sawayama, *Fuel*, 1999, **78**(10), 1213-1215
- [33] K. Tsukahara, S. Sawayama, *J Jpn Petrol Inst*, 2005, **48**(5), 251-259

5. Valorisation des bio-huiles de liquéfaction hydrothermale

5.1. Introduction

Les bio-huiles obtenues par liquéfaction hydrothermale des microalgues ont une viscosité élevée et contiennent environ 10-20% d'hétéroatomes (O et N). Même si le procédé de liquéfaction hydrothermale permet de réduire significativement la teneur en oxygène de la biomasse, l'azote est toujours présent en forte teneur. Ces propriétés de la bio-huile rendent difficile son utilisation directe comme carburant pour les transports (car il faut limiter les émissions de NO_x et protéger des catalyseurs de raffinage ou de dépollution). Cette biohuile peut cependant servir comme ressource de molécules notamment azotées. Nous avons donc effectué une séparation de la bio-huile sur colonnes de silice avec différents solvants pour essayer d'isoler les différentes familles de composés. Si l'on souhaite aller plus loin dans la conversion, la bio-huile peut être hydrotraitée pour éliminer les hétéroatomes et aussi réduire la viscosité, mais la basicité des composés azotés peut poser des problèmes, car ceux-ci sont fortement adsorbés par les sites acides des catalyseurs d'hydrotraitement conventionnels ou hydrocracking et ont besoin de conditions opératoires plus sévères.

5.2. Bilan de matière et propriétés de la bio-huile hydrotraitée

Les conditions standard de test sont décrites dans le sous-chapitre 2.3. La réalisation de plusieurs tests a permis d'évaluer la performance des catalyseurs de référence pour l'H₂N de la bio-huile (cf Tableau II. 7). Deux techniques ont été utilisées pour l'analyse de la bio-huile de départ et des bio-huile hydrotraitées : la GC-MS qui permet l'identification des produits de la charge et la GCxGC-FID HT qui permet la quantification.

Tableau V. 1 – Bilan de matière pour les tests d’HDT des bio-huiles de LHT

N° des tests	Catalyseur	m_{cata} (g)	T (°C)	t (h)	m_{bh} (g)	m_{C12} (g)	$m_{\text{produit}}_{\text{liquide (g) + C12}}$	Bilan de matière (%pds)
H1	NiMoS/Al ₂ O ₃ + Zeolithe Y acide "NiMoSY"	1	350	5	2-3	40	37	86-88
H2							37	86-88
H3	NiMoS/Al ₂ O ₃	0,5					36	84-86
H4	CoMo/Al ₂ O ₃						37	86-88
H5	SrMoO ₄ -N						36	84-86

Les bilans de matière font apparaître des défauts importants qu'on pourrait attribuer à une production de gaz C1-C4 qui ne sont pas quantifiés lors de ces tests. Malgré ces difficultés d'opération, la répétabilité des tests nous a fait penser qu'une comparaison qualitative des bio-huiles hydrotraitées obtenues est possible.

Les familles des produits obtenus ont été quantifiées par GCxGC-FID HT (Fig. V. 2 - Fig. V. 4). La Fig. V. 1 montre une diminution importante de la quantité de composés azotés après la réaction d'hydrotraitement, accompagnée d'une forte augmentation des alcanes.

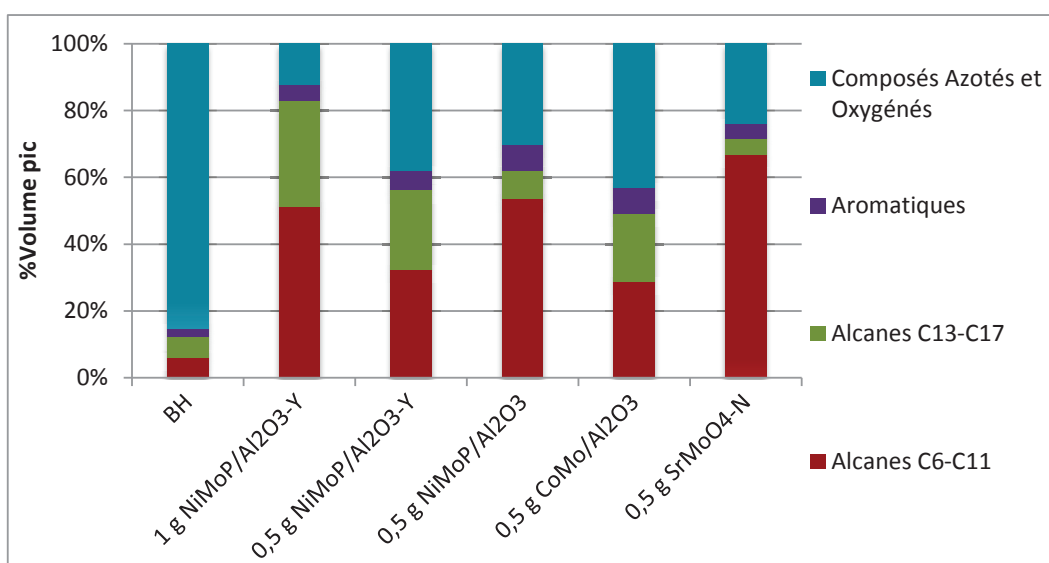


Fig. V. 1 – Familles de produits identifiées par GCxGC-FID HT dans la bio-huile de départ et hydrotraitées

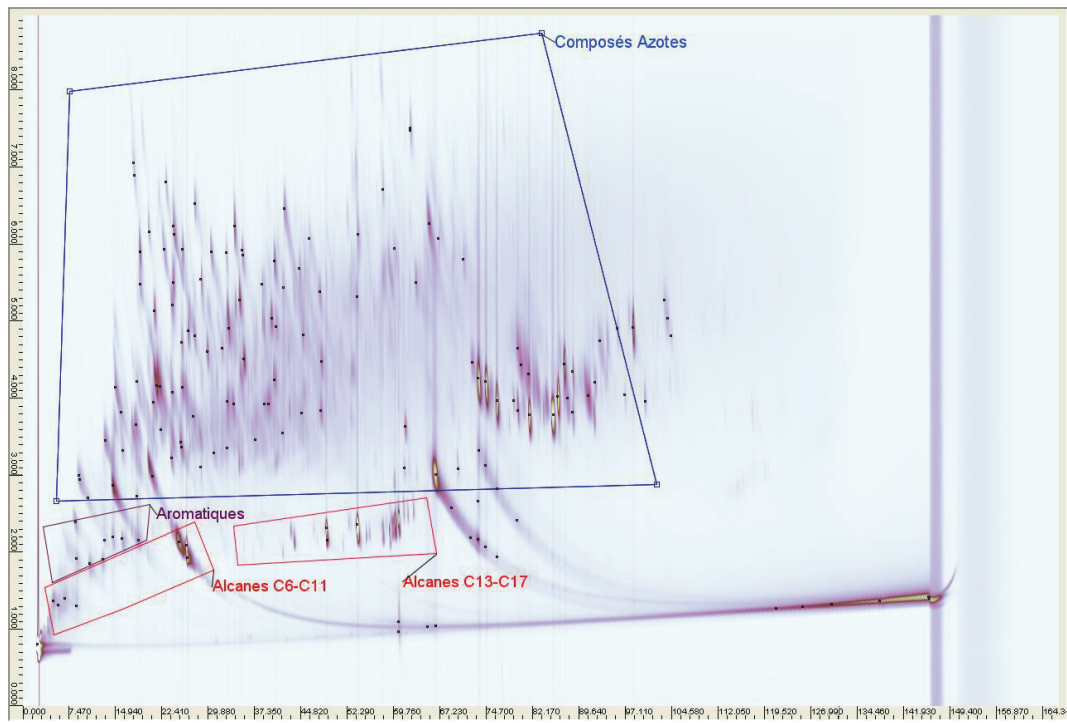


Fig. V. 2 – Image GCxGC-FID HT pour la bio-huile de départ

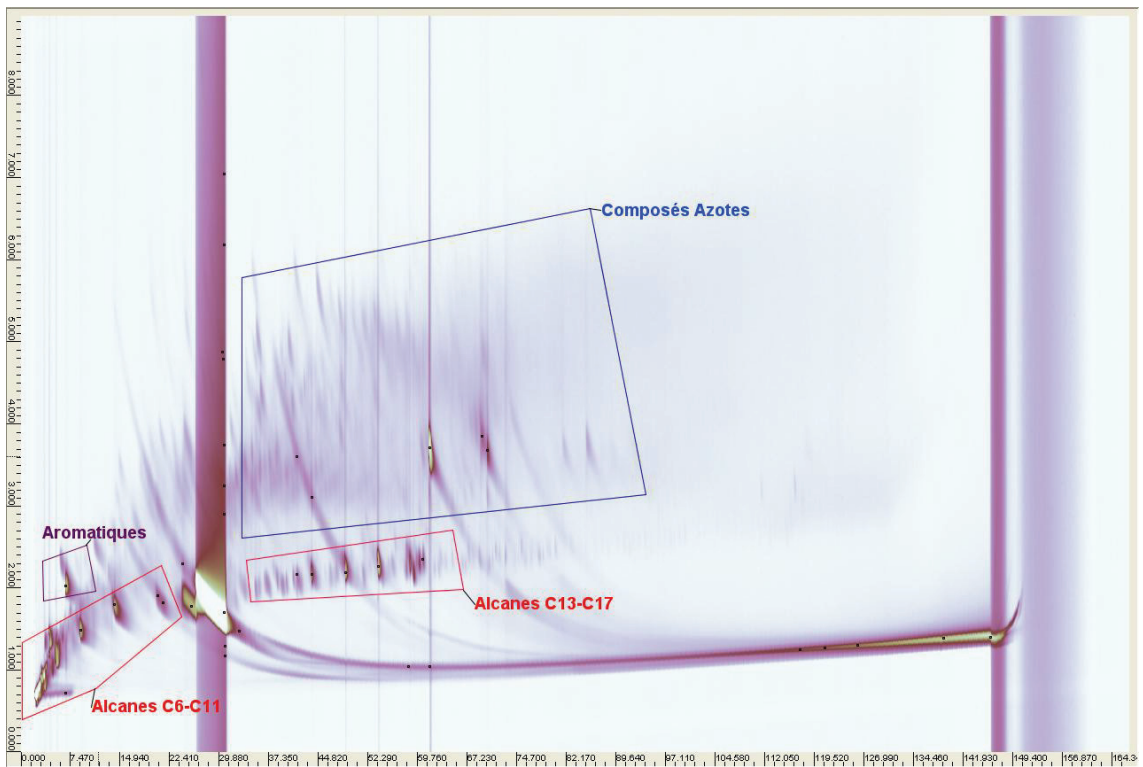


Fig. V. 3 - Image GCxGC-FID HT pour le produit d'hydrotraitement avec CoMoS/Al₂O₃ (test H4)

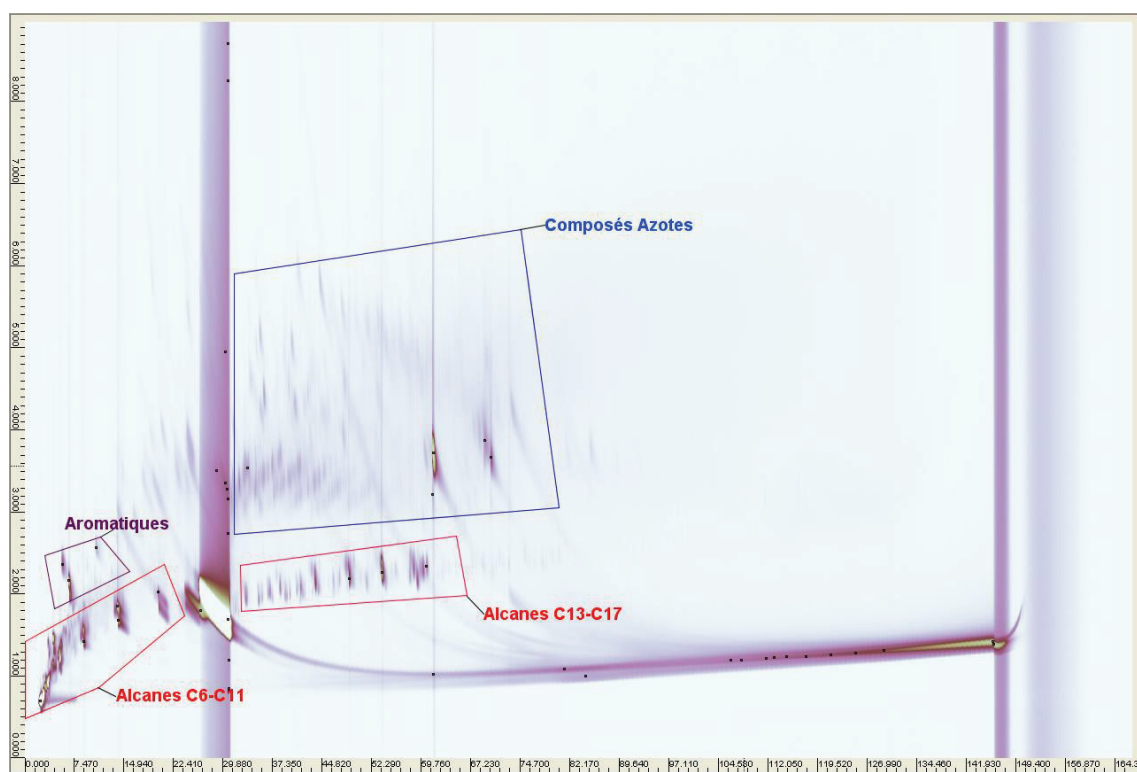


Fig. V. 4 – Image GCxGC-FID HT pour le produit d'hydrotraitement avec SrMoO₄-N (test H5)

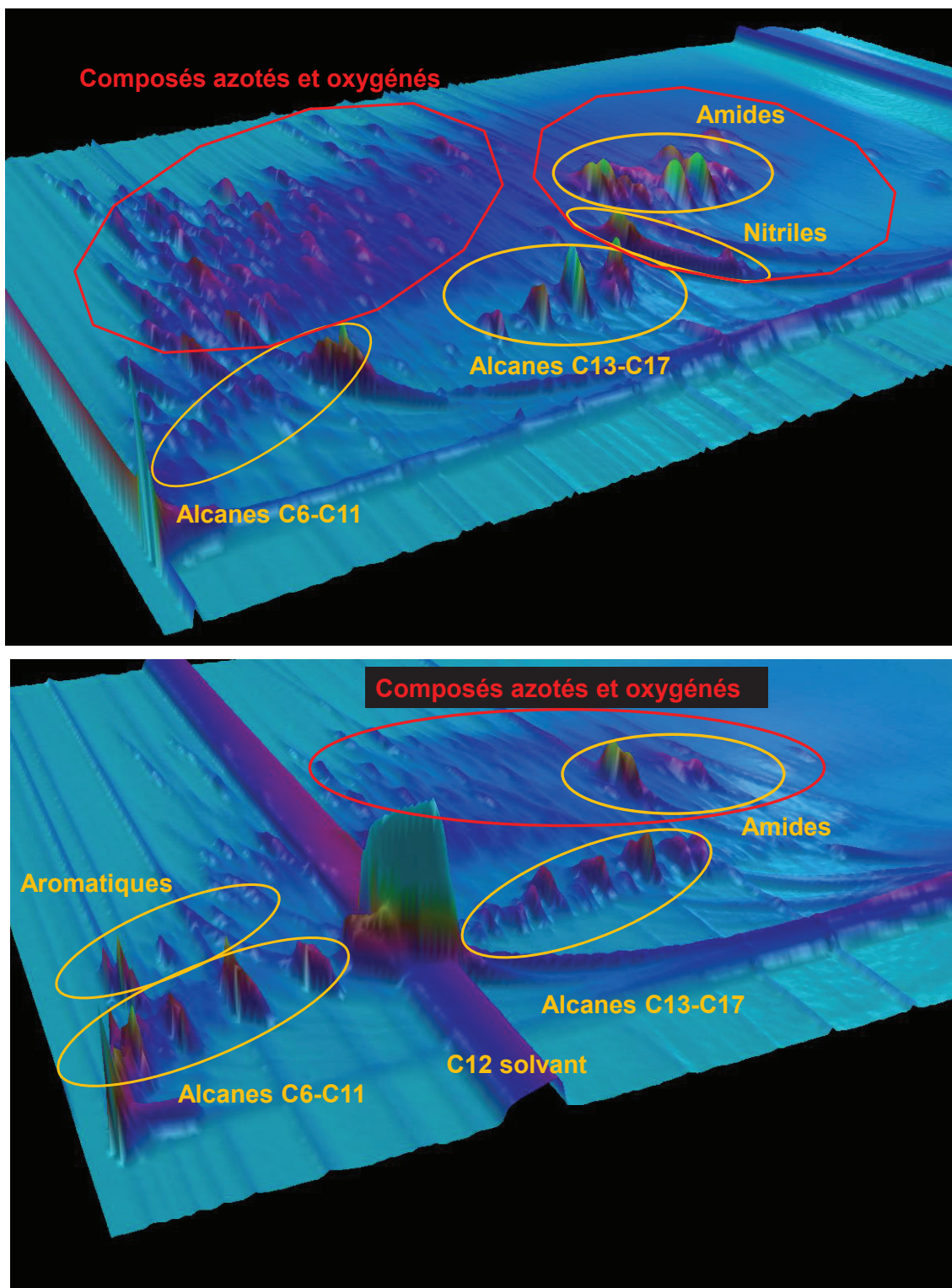


Fig. V. 5 – Comparaison Images 3D GCxGC-HT FID pour la bio-huile de départ et hydrotraitée avec $\text{SrMoO}_4\text{-N}$

Les quatre catalyseurs ont été comparés pour la même teneur dans le milieu réactionnel : 500 mg et les quatre tests indiqués dans la Fig. V. 1 correspondent à des productions (supposées) de gaz comparables.

Le NiMoS/Al₂O₃ permet le rendement total le plus élevé en alcanes, mais la sélectivité est plus élevée en alcanes légers (C6-C11) qu'en alcanes plus lourds (C13-C17). Le NiMoS/Al₂O₃ semble donc plus hydrocraquant.

Le CoMoS/Al₂O₃ permet une sélectivité supérieure en alcanes C13-C17, mais affiche un rendement total en alcanes moins élevé que NiMoS/Al₂O₃.

Concernant le NiMoS/Al₂O₃-Y, on observe un rendement en alcanes proche de celui obtenu avec NiMoS/Al₂O₃ et une sélectivité en alcanes C13-C17 plus élevée donc une tendance à un craquage moins profond. Avec ce catalyseur, on aurait pu s'attendre à des performances caractéristiques d'hydrocraquage mais on peut supposer que la teneur élevée en composés azotés a fortement inhibé les propriétés acides de la zéolite.

Enfin, le SrMoO₄-N [1] est le catalyseur le plus performant pour les mêmes conditions opératoires, avec un rendement en alcanes totaux plus élevé (72% de la surface totale des pics identifiés par GCxGC-FID HT). Comme le NiMoS/Al₂O₃, ce catalyseur conduit à l'obtention de plus d'alcanes légers (C6-C11) qu'alcanes lourds (C13-C17). L'utilisation d'un nitrure permet certainement au catalyseur de résister à la présence d'ammoniac dans le milieu réactionnel.

Les produits ont été identifiés par GC-MS. Le tableau suivant regroupe les composés identifiés pour chaque famille dans la bio-huile de départ et hydrotraitées.

Tableau V. 2 – Détail des composés des plusieurs familles

	BH	NiMoS/Al ₂ O ₃ -Y (H2)	NiMoS/Al ₂ O ₃ (H3)	CoMo/Al ₂ O ₃ (H4)	SrMoO ₄ -N (H5)
COMPOSES AZOTES	Pyrrolidinediones	✓			
	Pypéridines	✓			
	Pyridines	✓			
	Pyrazines	✓			
	Pyrroles	✓			
	Indoles	✓	✓	✓	✓
	Imidazoles	✓			
	Amines	✓			
	Amides	✓	✓	✓	✓
	Nitriles	✓	✓	✓	✓
	Dipeptides cycliques	✓			
AROMATIQUES	Benzène et alkylbenzènes	✓	✓	✓	✓
	Phénols	✓			
ALCANES	C6-C11	✓	✓	✓	✓
	C15	✓	✓	✓	✓
	C16	✓	✓	✓	✓
	C17	✓	✓	✓	✓

Pour tous les catalyseurs, plusieurs familles sont facilement converties, telles que les pypéridines, pyrazines, pyrroles, amines, etc (Tableau V. 2).

En ce qui concerne les alcanes des bio-huiles hydrotraitées, la famille est composée par l'iso-pentane, 2,3-diméthyl butane, hexanes, n-heptane, octanes, n-décane, tridécane, pentadécane, hexadécane, heptadécane et éicosane. Pour les aromatiques, le toluène et l'éthylbenzène sont majoritaires. Les composés azotés et/ou oxygénés qui subsistent sont l'héxadécanitrile et le nonadécanitrile ; le 5,6,7-Triméthyl-1H-indole, la dodécamide, l'héxadécanol, l'allyl hexyl ester d'acide oxalique.

5.3. Séparation des bio-huiles sur colonne de silice

Les bio-huiles obtenus sont toujours un mélange complexe d'alcane, aromatiques et composés azotés et oxygénés. Nous avons donc essayé de séparer chaque famille de composés pour une éventuelle valorisation. Pour cela, une colonne remplie de silice a été utilisée et la séparation effectuée par flux de mélanges de dichlorométhane et hexane de différentes compositions ou THF. La Fig. V. 6 illustre la procédure suivie :

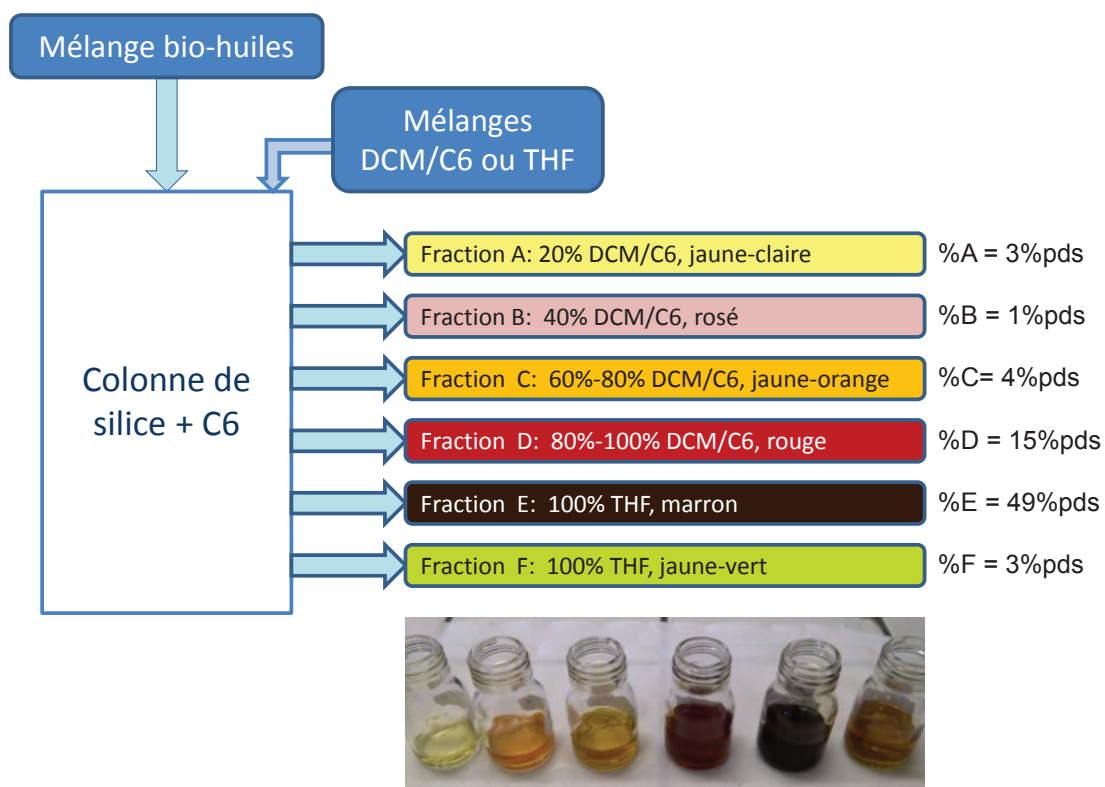


Fig. V. 6 - Procédure de séparation des bio-huiles sur colonne de silice

Ces fractions ont été analysées par GCxGC-MS pour évaluer si la séparation a permis de séparer des familles de composés. Une analyse GPC a aussi été effectuée pour déterminer le poids moléculaire moyen des fractions.

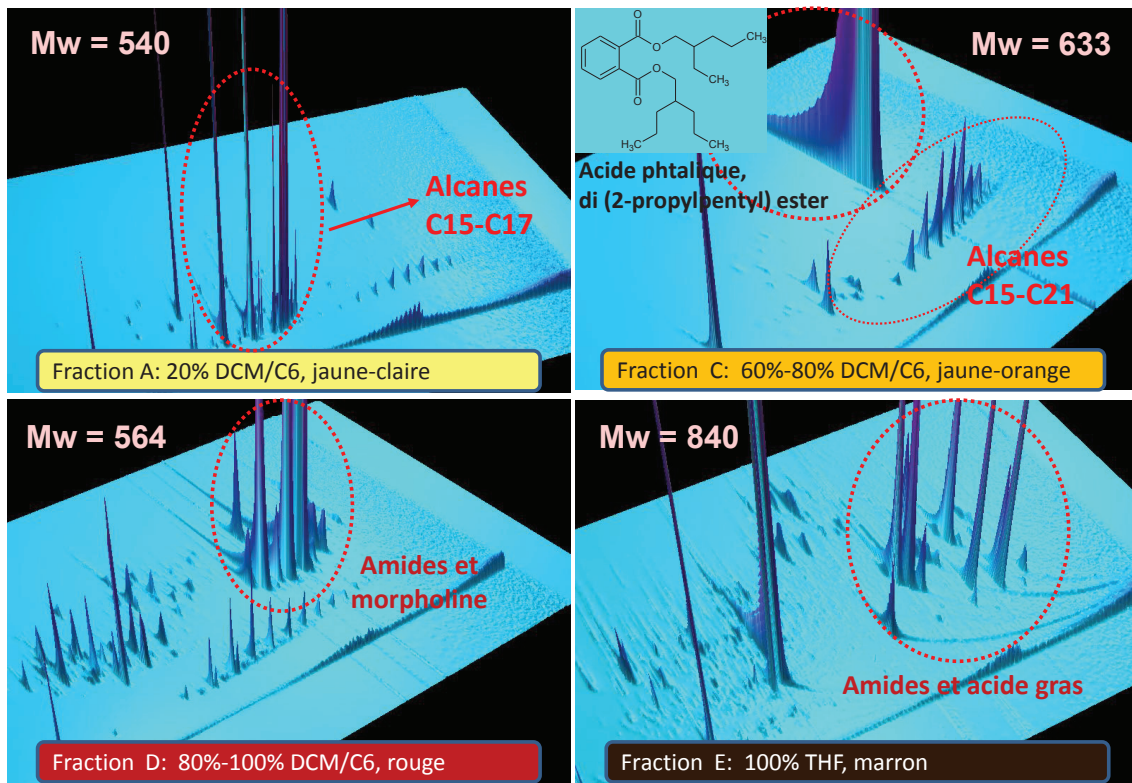


Fig. V. 7 – Images 3D de GCxGC-MS pour les principales fractions de la séparation

Cette technique permet d'isoler une partie des alcanes, malgré le rendement faible pour cette fraction du à la quantité relativement faible d'alcanes dans les bio-huiles. Cette technique pourra être envisagée pour séparer les familles de composés pour les bio-huiles hydrotraitées (ou aussi une distillation), avec un rendement attendu en alcanes beaucoup plus élevé. En outre, les composés azotés sont aussi séparés.

5.4. Références bibliographiques

- [1] P. Afanasiev, D. Laurenti, *Top. Catal.*, 2012, **55**, 940-949

Conclusion générale

Ce manuscrit présente l'exploration de différentes voies de conversion thermo-chimiques de préférence catalytiques, permettant de transformer des microalgues en produits valorisables et éventuellement analogues à des produits pétroliers, utilisables comme carburants liquides pour les automobiles ou comme produit chimique de base.

L'intérêt des microalgues dans ce contexte apparaît pour plusieurs raisons :

1. Les cultures de microalgues sont caractérisées par des vitesses de croissance très élevées ;
2. Le développement et la culture des microalgues n'entre pas en compétition avec les productions agricoles pour l'alimentation ;
3. Les microalgues constituent une biomasse riche en lipides, carbohydrates et aussi protéines à caractère renouvelable, donc non fossile, et transformable par voie chimique en « isopétrole » ;
4. La consommation de CO₂ pour leur culture.

Actuellement, on peut dire qu'après le développement des agrocarburants (première génération) produits à partir de maïs ou canne à sucre et des biocarburants de 2^{ème} génération obtenus par conversion de la lignocellulose, la conversion des microalgues en biocarburants constitue une 3^{ème} génération dont il faut confirmer l'intérêt. Pour des raisons pratiques, notre travail a été surtout concentré au cas de la Spiruline, seule microalgue disponible en quantité suffisante.

Avant de commencer ce travail, une revue de tous les procédés possibles et disponibles pour la conversion des microalgues a été effectuée. Et parmi ceux-ci nous avons sélectionné des voies pouvant faire intervenir directement ou indirectement la catalyse hétérogène. Le travail d'exploration que nous avons effectué a été grandement facilité par l'existence au laboratoire d'une technique nouvelle d'analyse complexe : GCxGC qui combiné aux autres techniques plus classiques (GC-MS, μ -GC, CHONS, ATG-ATD,...) a permis de caractériser au moins qualitativement des mélanges de produits souvent complexes.

Dans un premier temps, nous avons procédé à des tests d'hydroconversion de molécules modèles. Pour cela, nous avons choisi le glycéryl trioctanoate (GTO) qui nous semblait être un bon modèle de lipide de type triglycérides contenu dans les algues. A partir de cette étude modèle, il a été possible de caractériser le mode d'action de divers catalyseurs de type NiMo ou CoMo supportés sur alumine. Cette étude nous a permis de proposer un schéma réactionnel permettant d'expliquer les

différences observées entre les catalyseurs testés. Le mécanisme réactionnel comprend trois étapes : l'hydrogénolyse du GTO en acide octanoïque, puis la décarboxylation et l'hydrodésoxygénation de l'acide et des réactions de combinaison entre produits primaires et secondaires de l'hydroconversion du GTO. La différence majeure entre les deux catalyseurs est une désoxygénation plus poussée avec le NiMoS/Al₂O₃. En outre, une pression d'hydrogène plus élevée (70 bar) favorise la voie d'hydrodésoxygénation, par rapport à la décarboxylation.

Après cette étude sur molécule modèle, nous avons étudié l'hydroconversion de charges réelles (huile de poisson et huile extraite de Nannochloropsis). Le mécanisme de conversion des triglycérides et acides gras présents a été supposé identique à celui de la molécule modèle. Le catalyseur choisi est le NiMoS/Al₂O₃, car celui-ci permet l'obtention d'un bon rendement en alcanes avec moins de produits oxygénés. Le rendement en alcanes a été plus élevé pour l'huile de poisson avec 200 mg de catalyseur. Pour l'huile de Nannochloropsis, un rendement élevé en alcanes peut être obtenu en utilisant 1 g de catalyseur pour 4 g d'huile, soit un ratio de 1/4 (87%pds d'alcanes).

La liquéfaction hydrothermale sans catalyseur a été testée pour divers types de microalgues et a toujours permis d'obtenir des rendements significatifs en bio-huiles de pouvoir calorifique environ deux fois supérieur à celui de l'algue de départ (séchée) et ce quelle que soit l'algue traitée. Les deux paramètres les plus influents sur le rendement en bio-huile et la composition de celle-ci sont la température (optimale à 320°C) et le rapport algue/eau initial (optimal pour 30/40). La température à 320°C est préférable par rapport au rendement en bio-huile, mais une température de 280°C est suffisante pour obtenir un bon rendement en bio-huile (inférieur de seulement 3%pds par rapport à 320°C) et une quantité supérieure d'alcanes (valorisation comme carburant diesel par exemple).

La valorisation directe de la bio-huile comme carburant est cependant difficile compte tenu de la viscosité élevée et des teneurs encore considérables en azote et oxygène. Nous avons proposé d'effectuer un hydrotraitement de la bio-huile avec des catalyseurs de type CoMo/Al₂O₃, NiMo/Al₂O₃, NiMo-Y/Al₂O₃ et SrMoO₄-N pour diminuer la viscosité et diminuer les teneurs en azote et oxygène et rendre le produit plus intéressant pour une valorisation carburant. Le catalyseur avec le résultat plus satisfaisant a été le SrMoO₄-N, avec une teneur finale en alcanes de 70%pds. Ce catalyseur n'est pas empoisonné par l'ammoniaque, contrairement aux catalyseurs sulfures.

Ce travail est une première étape explorant la valorisation thermochimique des microalgues. Il a permis de mettre en évidence pour la première fois la possibilité

d'hydrogéner les huiles de microalgues, en mettant en évidence des spécificités de ces produits. Nous avons aussi exploré la voie de conversion hydrothermale, sans doute la plus économique, et nous avons pu identifier les composés issus de ce mode de conversion. Enfin, nous avons tenté d'explorer la valorisation de ces biohuiles hydrothermales par séparation ou hydroconversion.

Les résultats obtenus avec la spiruline sont encourageants, bien que cette algue ne soit pas du tout adaptée pour ce genre de valorisation, ce qui laisse présager que l'utilisation d'une candidate adéquate conduira à des résultats potentiellement exploitables industriellement dans un avenir proche.

ANNEXES

A.1. Calcul des facteurs de réponse théoriques au détecteur FID

Pour le calcul des facteurs de réponse de chaque composé au détecteur FID, on a utilisé la méthode de calcul théorique. La réponse d'un FID est liée au nombre d'atomes de carbone de la molécule et à la fonction chimique dans laquelle ils interviennent (alcane, alcène, aromatique, alcool,...).

Tableau A. 1 - Contribution des atomes d'une molécule au nombre de carbone effectif

Atome	Type	Contribution au n° de carbones effectif
C	aliphatique	1
C	aromatique	1
C	oléfinique	0.95
C	acétylénique	1.3
C	carbonyl C=O	0
C	nitrile	0.3
O	éther	-1
O	alcool primaire	-0.6
O	alcool secondaire	-0.75
O	alcool tertiaire ou ester	-0.25
N,S	amine	Comme les alcools

Le « nombre de carbone effectif » est défini comme étant la réponse théorique d'une molécule calculée en effectuant la somme des réponses spécifiques de chaque type d'atome de carbone et des autres atomes constituant cette molécule. La contribution d'un atome de carbone saturé est fixée à 1, alors que celle de l'atome d'hydrogène est considérée comme nulle. Nous pouvons ensuite déterminer la réponse atomique théorique relative R_{ti} du composé i comme étant :

$$R_{ti} = \frac{\text{Nombre de carbone effectif de la molécule } i}{\text{Nombre de carbone effectif de la molécule référence}} \quad (\text{Eq. II. 1})$$

A.2. Images GCxGC-FID HT

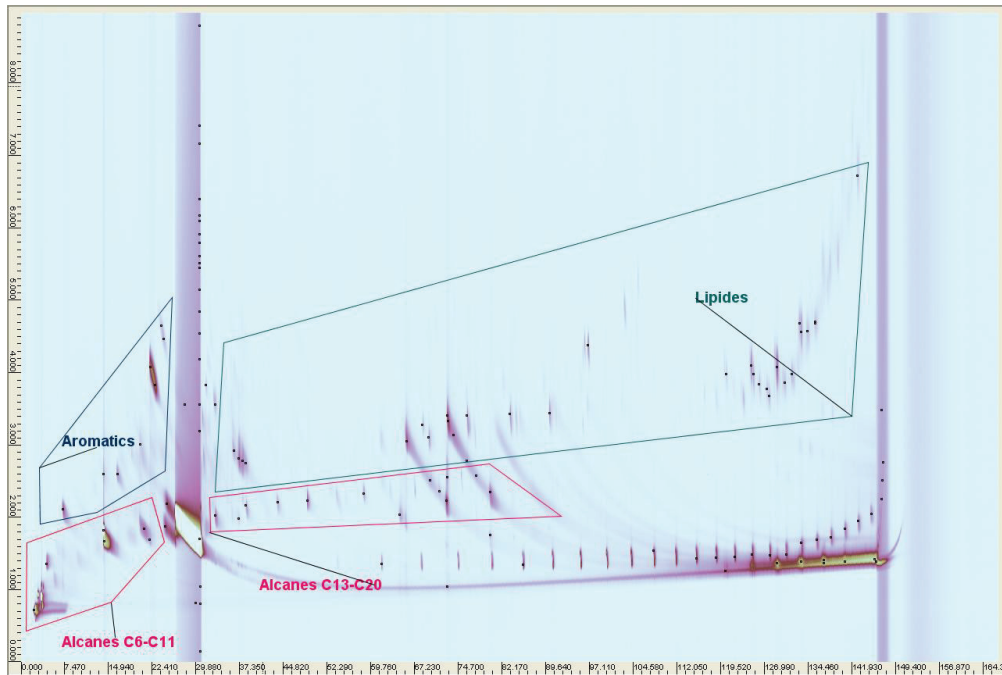


Fig A. 1 – Image GCxGC-FID HT pour le mélange réactionnel de départ de l'hydroconversion de l'huile de poisson, P1

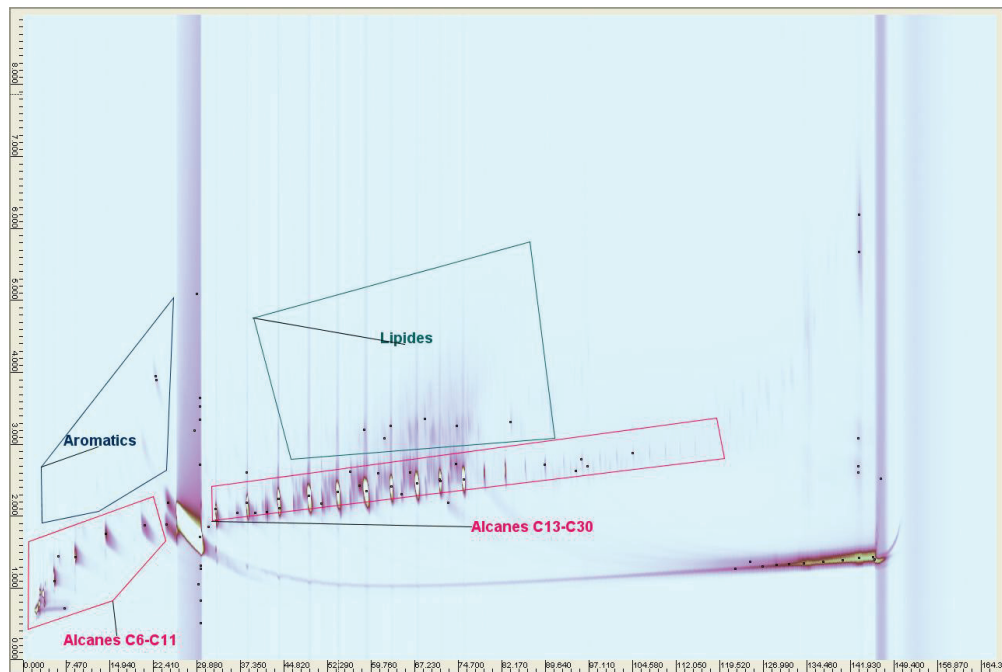


Fig A. 2 - Image GCxGC-FID HT pour le produit d'hydroconversion de l'huile de poisson, t = 5h, P1

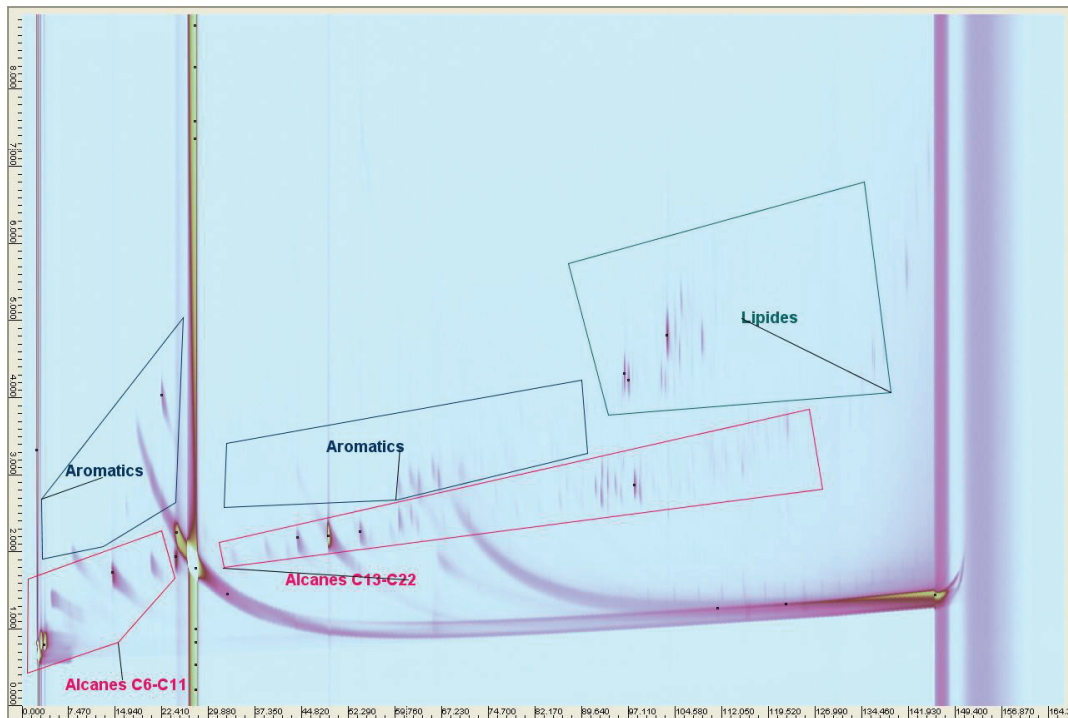


Fig A. 3 - Image GCxGC-FID HT pour le produit d'hydroconversion de l'huile de Nannochloropsis, t = 5 h, N1

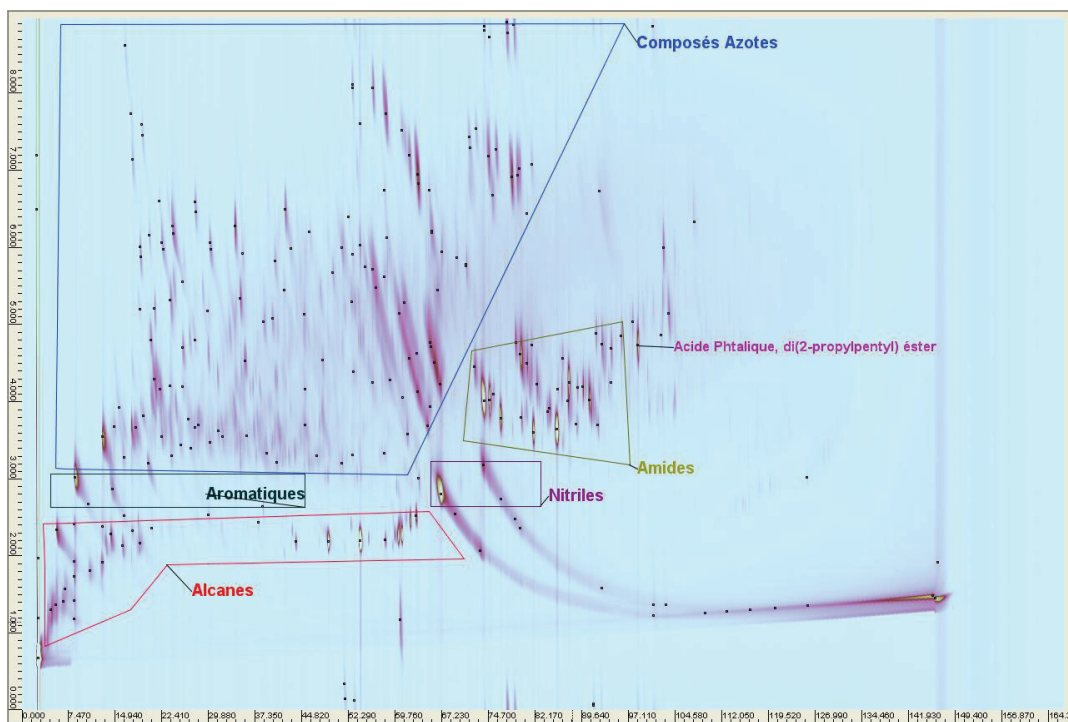


Fig A. 4 – Image GCxGC-FID HT pour la bio-huile de liquéfaction hydrothermale de la spiruline à 280°C et sous 30 bar d'hydrogène (test L14)

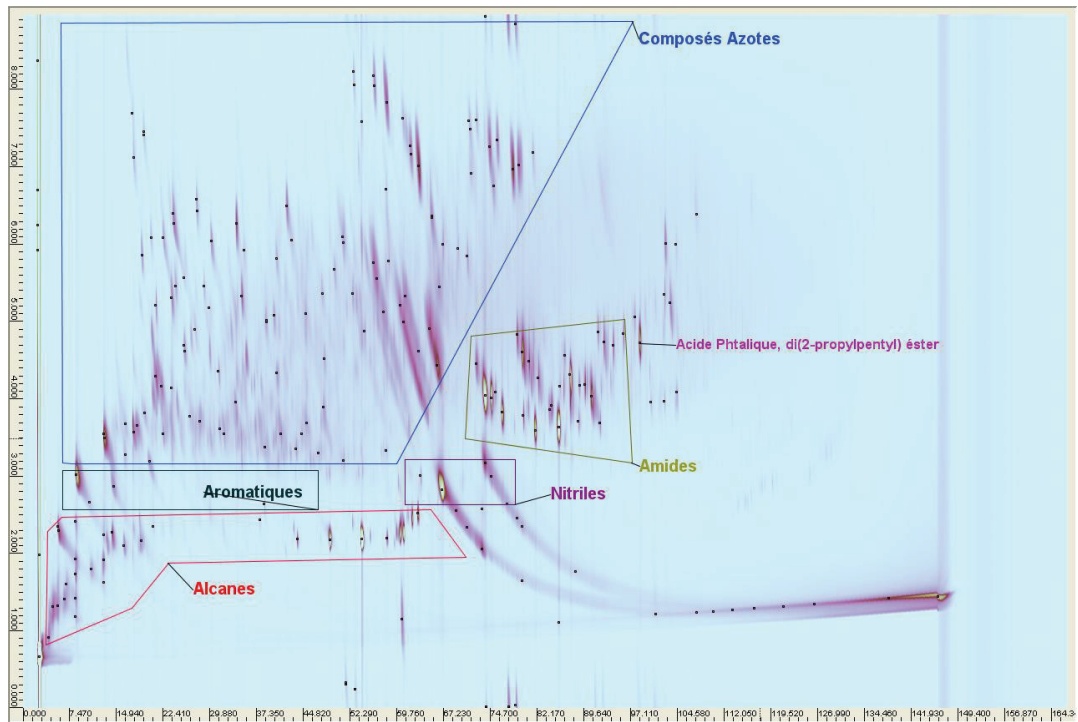


Fig A. 5 - Image GCxGC-FID HT pour la bio-huile de liquéfaction hydrothermale de la spiruline à 250°C (test L15)

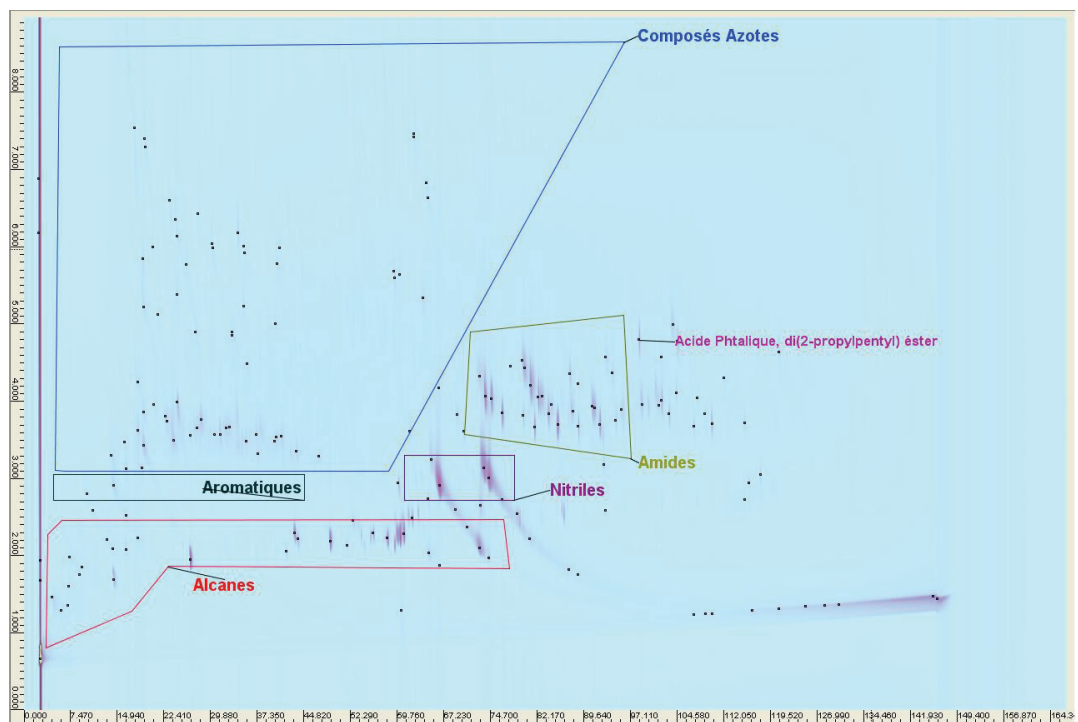


Fig A. 6 - Image GCxGC-FID HT pour la bio-huile de liquéfaction hydrothermale de la Ourcococcus (test L18)

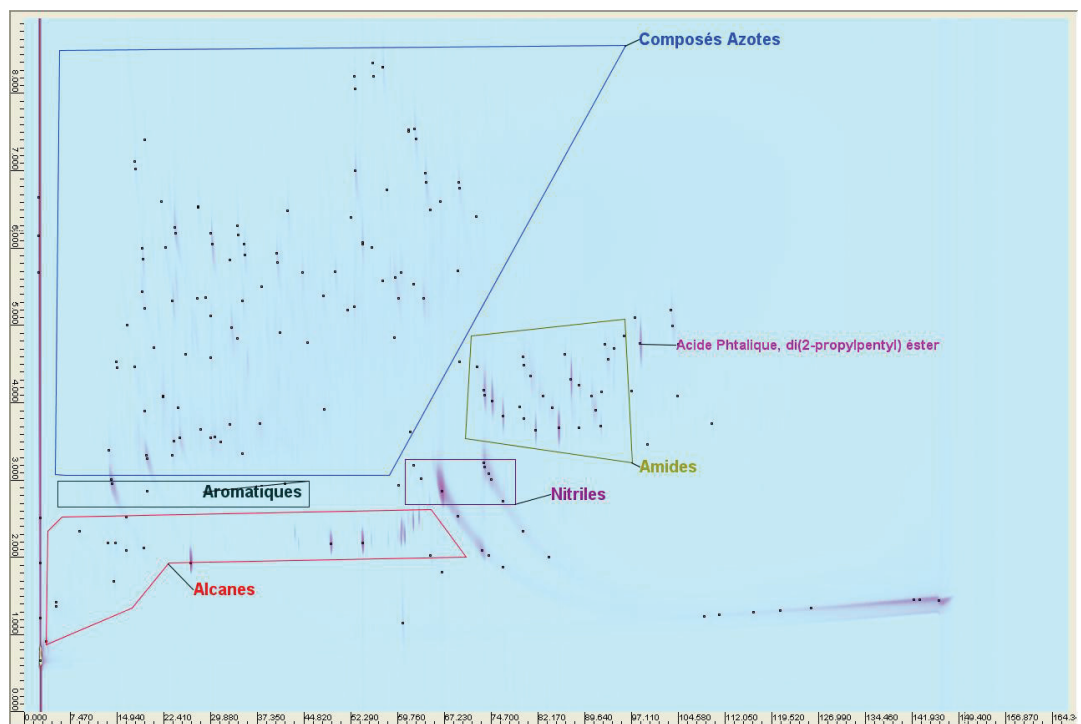


Fig A. 7 - Image GCxGC-FID HT pour la bio-huile de liquéfaction hydrothermale de la spiruline, rapport algue/eau 5/20 (test L19)

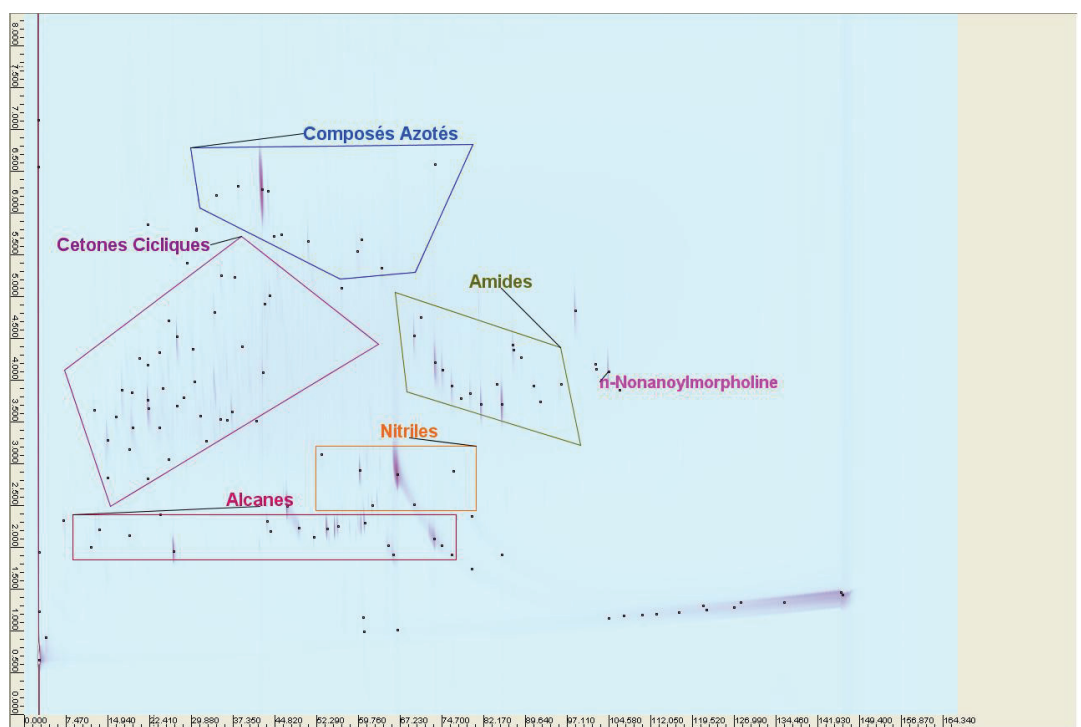


Fig A. 8 - - Image GCxGC-FID HT pour la bio-huile de liquéfaction hydrothermale de la Dunaliella (test L20)

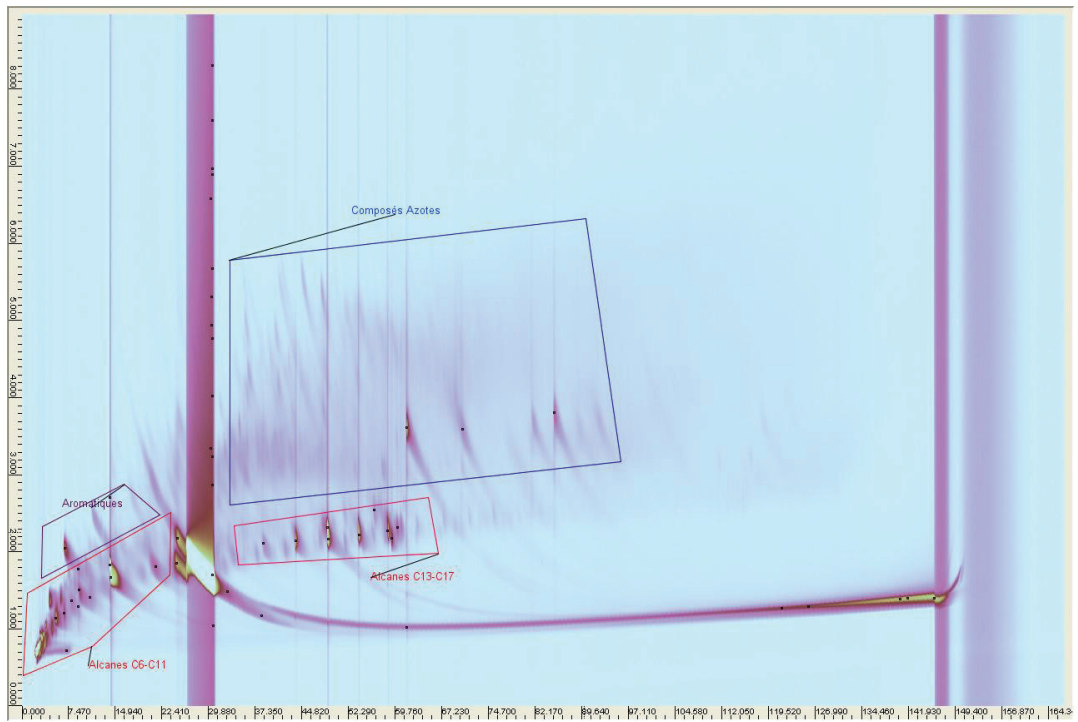


Fig A. 9 - Image GCxGC-FID HT pour la bio-huile hydrotraitée avec 1 g de NiMoP/Al₂O₃-Y (test H1)

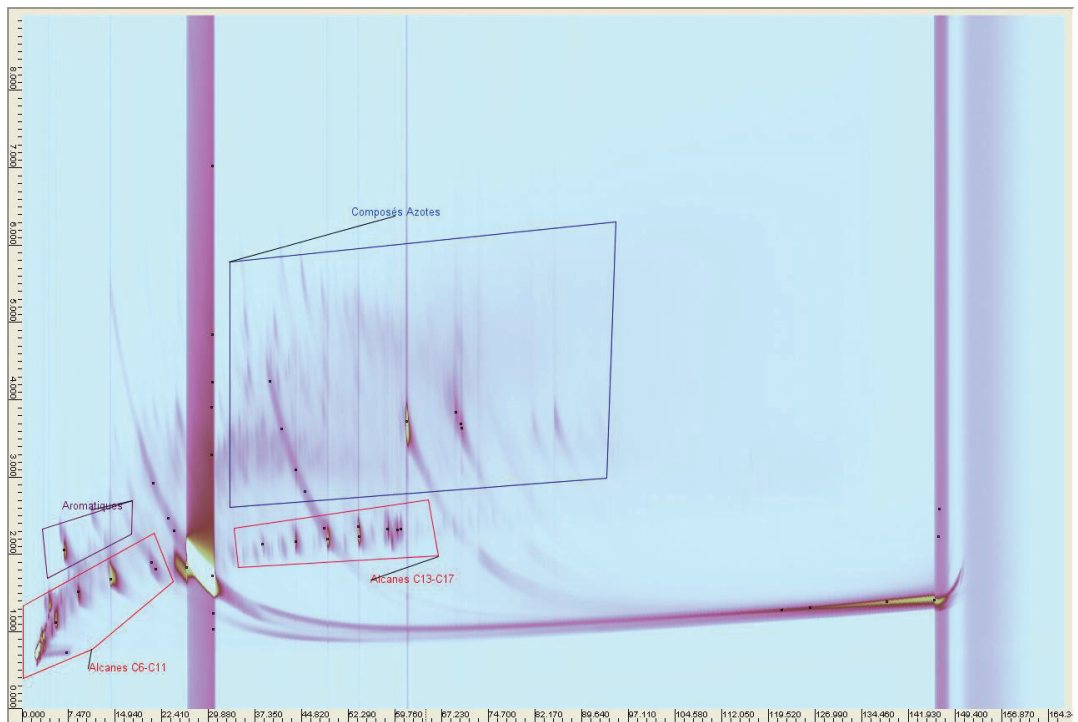


Fig A. 10 - Image GCxGC-FID HT pour la bio-huile hydrotraitée avec 0,5 g de NiMoP/Al₂O₃-Y (test H2)

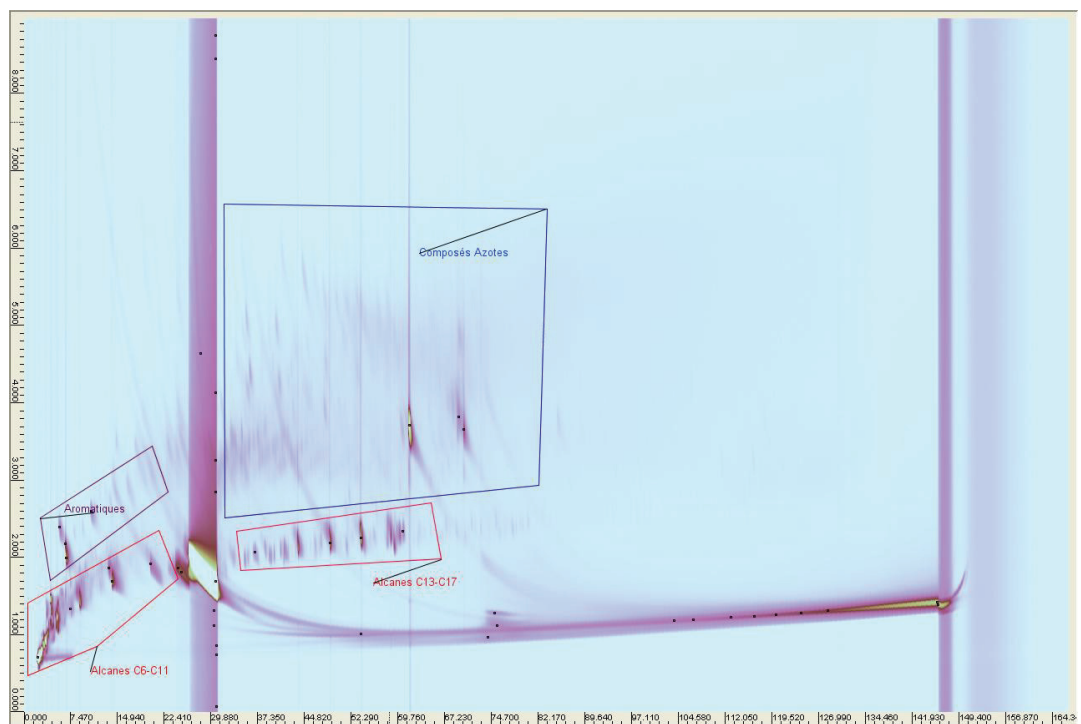


Fig A. 11 - Image GCxGC-FID HT pour la bio-huile hydrotraitée avec 0,5 g de NiMoP/Al₂O₃ (test H3)

A3. Courbes TTi-TTG pour l'hydroconversion du GTO

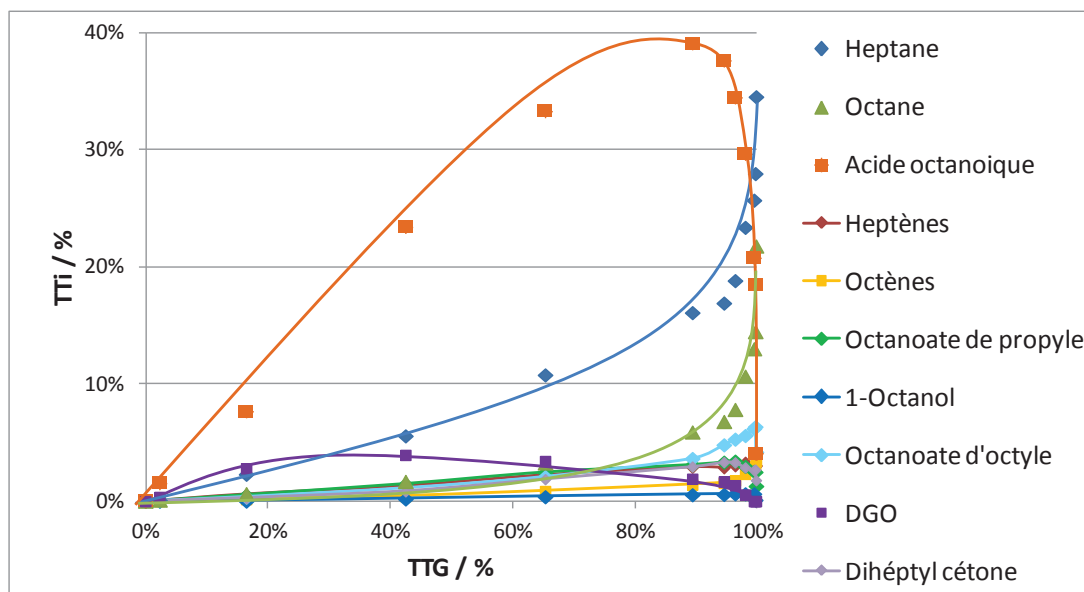


Fig A. 12 – Courbe TTi-TTG pour l'hydroconversion du GTO à 40 bars d'H₂ et 350°C sur NiMoP/Al₂O₃, test G1

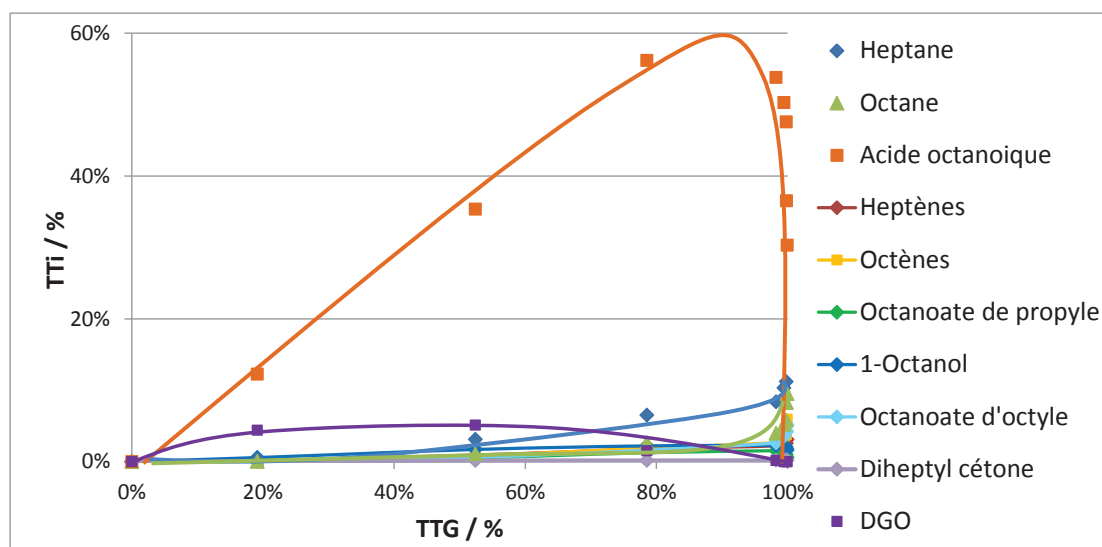


Fig A. 13 - Courbe TTi-TTG pour l'hydroconversion du GTO à 40 bars d'H₂ et 350°C sur CoMoS/Al₂O₃, test G2

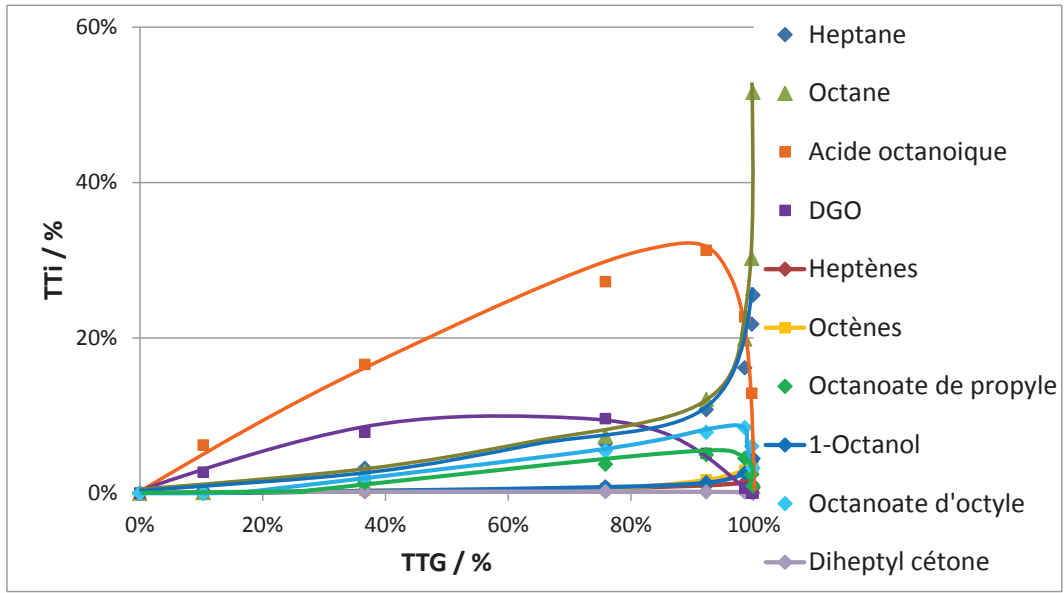


Fig A. 14 - Courbe TTI-TTG pour l'hydroconversion du GTO à 70 bars d'H₂ et 350°C sur NiMoP/Al₂O₃, test G3

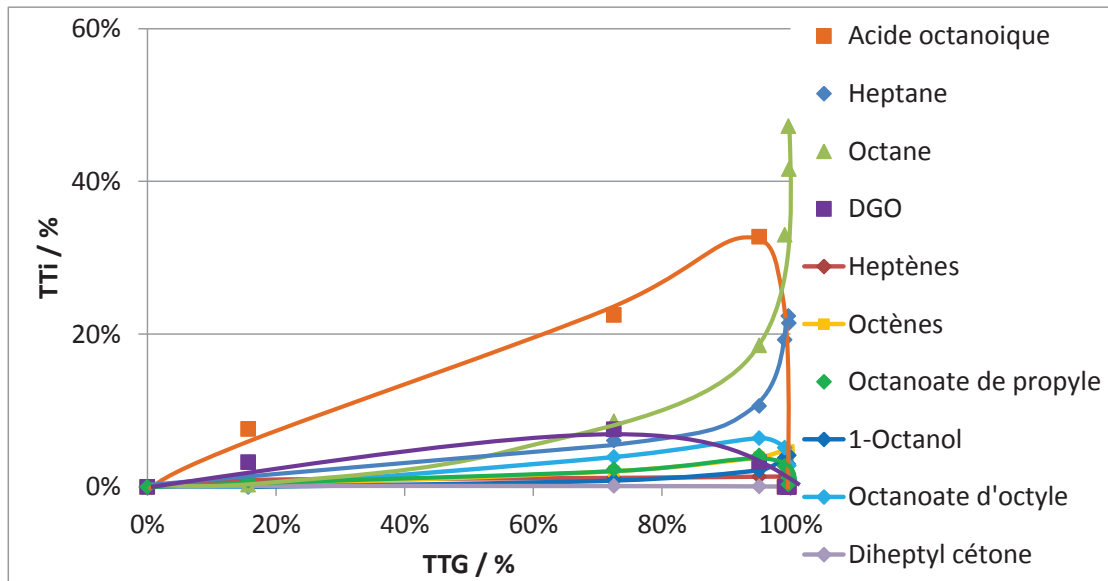


Fig A. 15 - Courbe TTI-TTG pour l'hydroconversion du GTO à 70 bars d'H₂ et 350°C sur CoMoS/Al₂O₃, test G3

A4. Analyses ATG/ATD

Spiruline

Tableau A. 2 – Analyse élémentaire, biochimique et immédiate pour la spiruline

	Analyse élémentaire						Analyse biochimique			Analyse immédiate	
	% N	%C	%H	%S	%O	PCS (MJ/kg)	Protéines	Lipides	Glucides	Cendres	Eau
Spiruline	9,7	43,8	6,4	0,4	28,9	19	50-70	6-9	20-25	14,7	8,0

Tableau A. 3 – Composition des cendres de la spiruline

%pds	Na	Cl	K	Mg	P	Fe	Si
Cendres	29	7	7	2	10	1	3

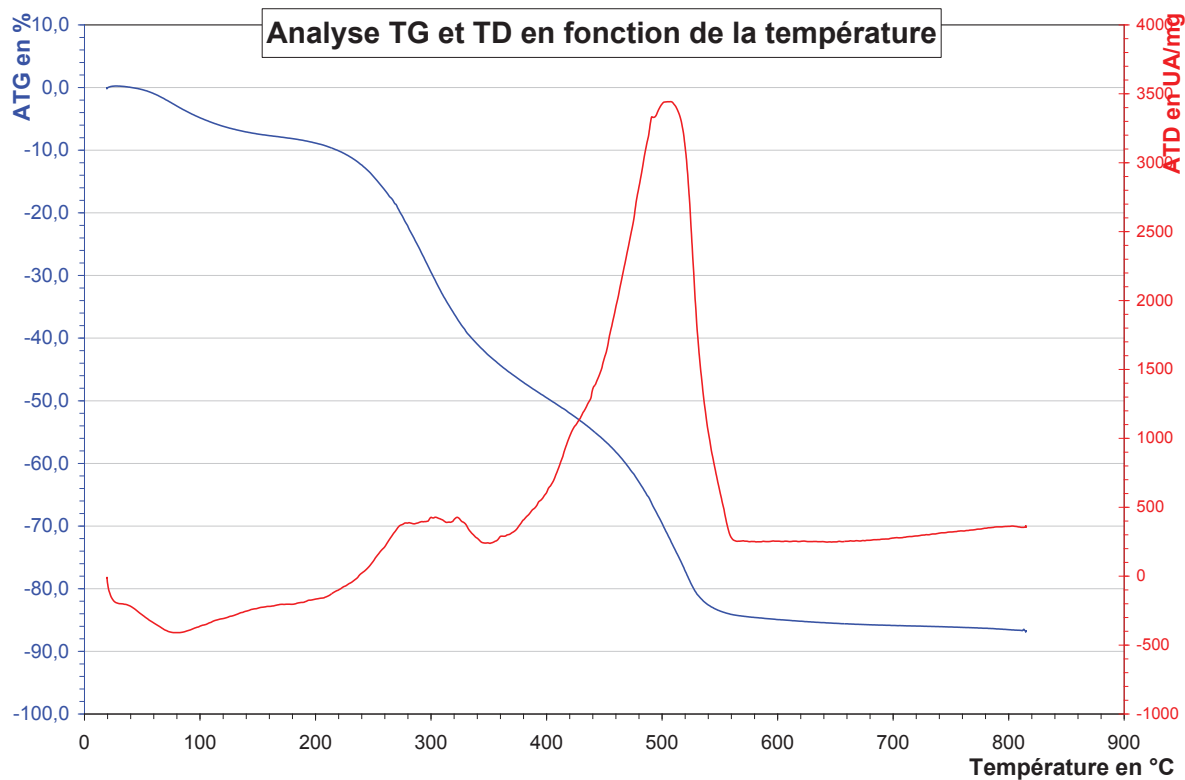


Fig A. 16 – Courbe ATG/ATD pour la spiruline

Nannochloropsis

Tableau A. 4 - Analyse élémentaire, biochimique et immédiate pour la Nannochloropsis

% pds	Analyse élémentaire						Analyse biochimique			Analyse immédiate	
	% N	%C	%H	%S	%O	PCS (MJ/kg)	Protéines	Lipides	Glucides	Cendres	Eau
Nannochloropsis	6,5	49,0	7,4	0,3	26,5	22	52	28	12	8,5	6,0

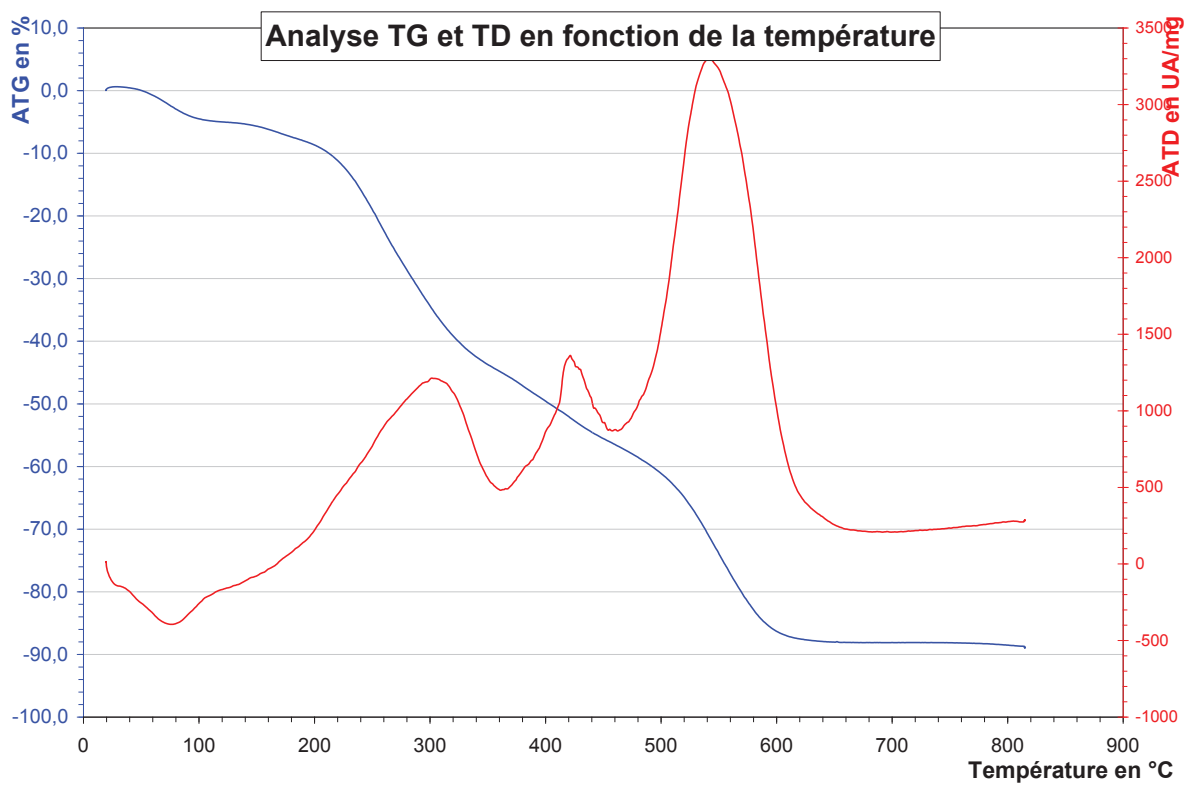


Fig A. 17 – Courbe ATG/ATD pour la Nannochloropsis

Dunaliella salina

Tableau A. 5 - Analyse élémentaire, biochimique et immédiate pour la Dunaliella salina

	Analyse élémentaire						Analyse biochimique			Analyse immédiate	
	% N	% C	% H	% S	% O	PCS (MJ/kg)	Protéines	Lipides	Glucides	Cendres	Eau
Dunaliella Salina	2,2	30,0	4,1	0,4	16,5	13	57	6	32	46,7	8,0

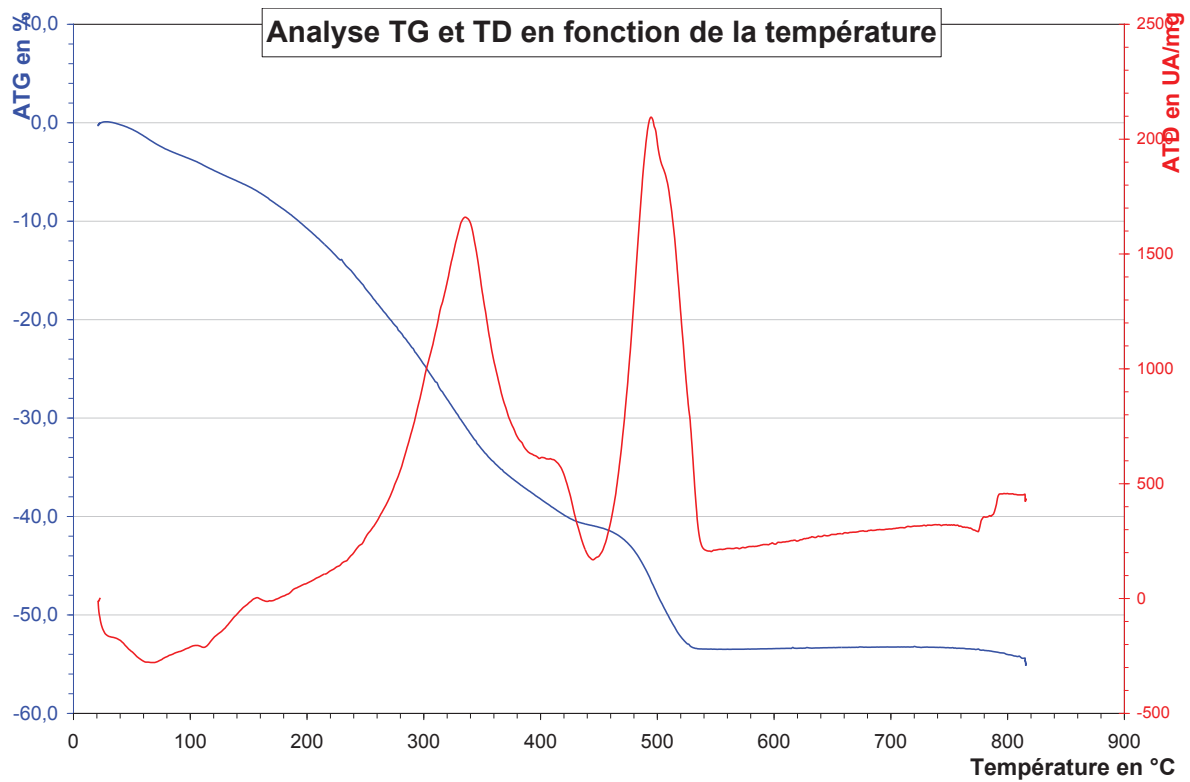


Fig A. 18 – Courbe ATG/ATD pour la Dunaliella salina

Ourococcus

Tableau A. 6 - Analyse élémentaire, biochimique et immédiate pour la Ourococcus

	Analyse élémentaire						Analyse biochimique			Analyse immédiate	
	% N	%C	%H	%S	%O	HHV (MJ/kg)	Protéines	Lipides	Glucides	Cendres	Eau
Ourococcus	7,4	30	7,2	0,3	28,8	15	-	31	-	53,5	14,0

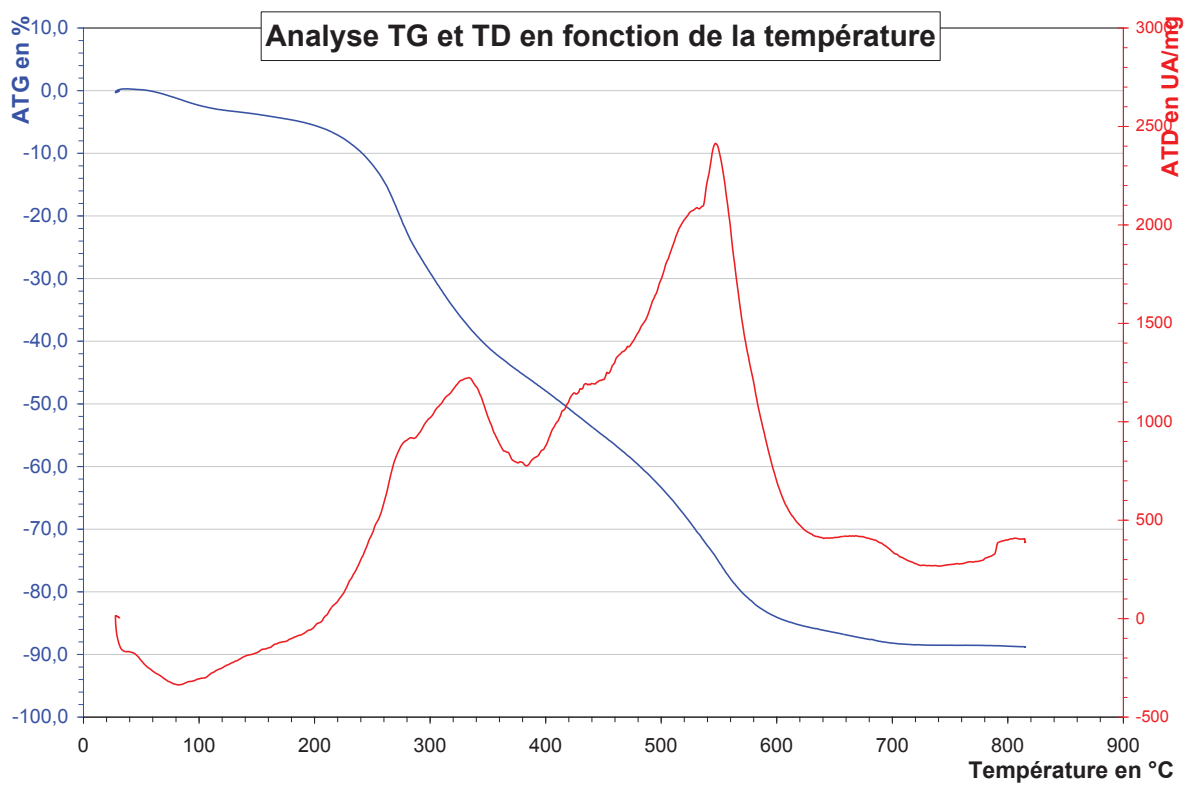


Fig A. 19 – Courbe ATG/ATD

A5. Analyses GPC

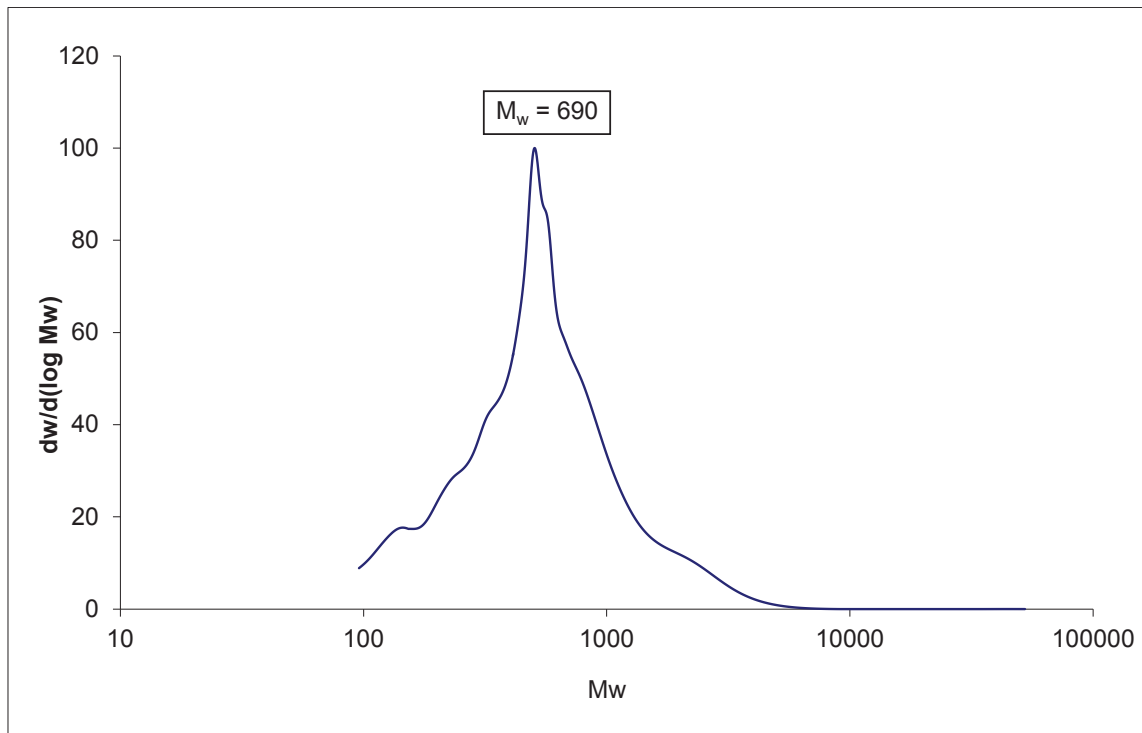


Fig A. 20 – Analyse GPC pour la bio-huile de liquéfaction hydrothermale de la spiruline (mélange pour HDT)

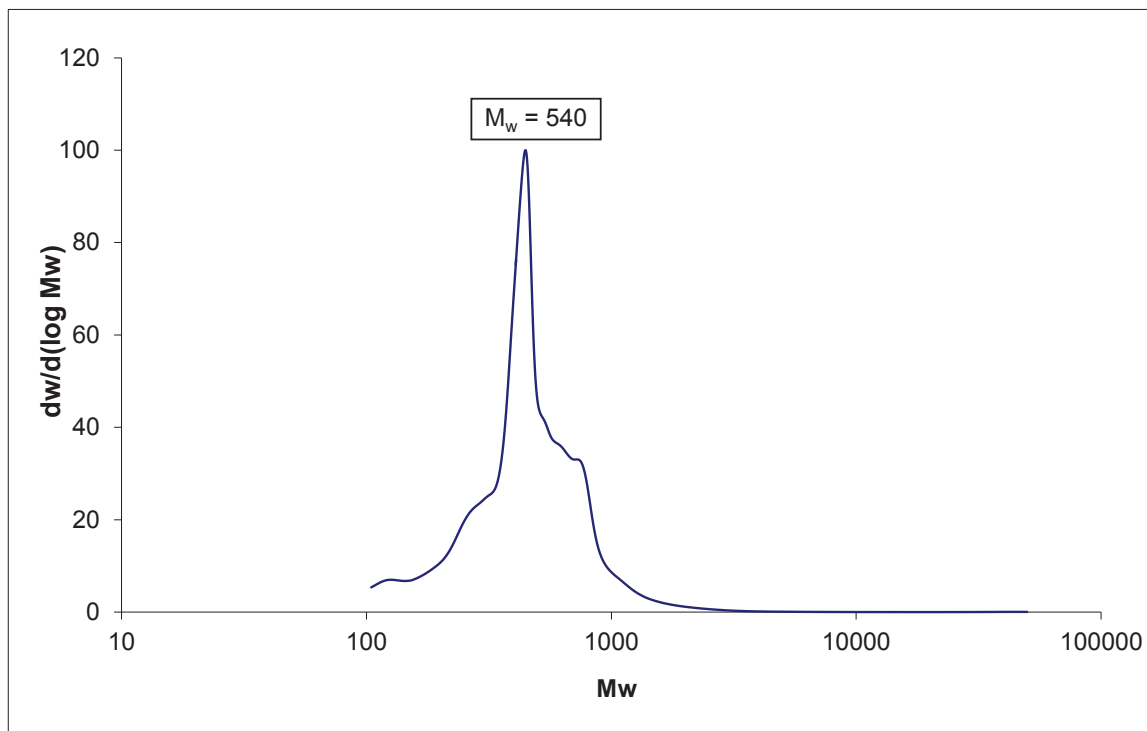


Fig A. 21 - Analyse GPC pour la fraction A de séparation de la bio-huile sur colonne de silice

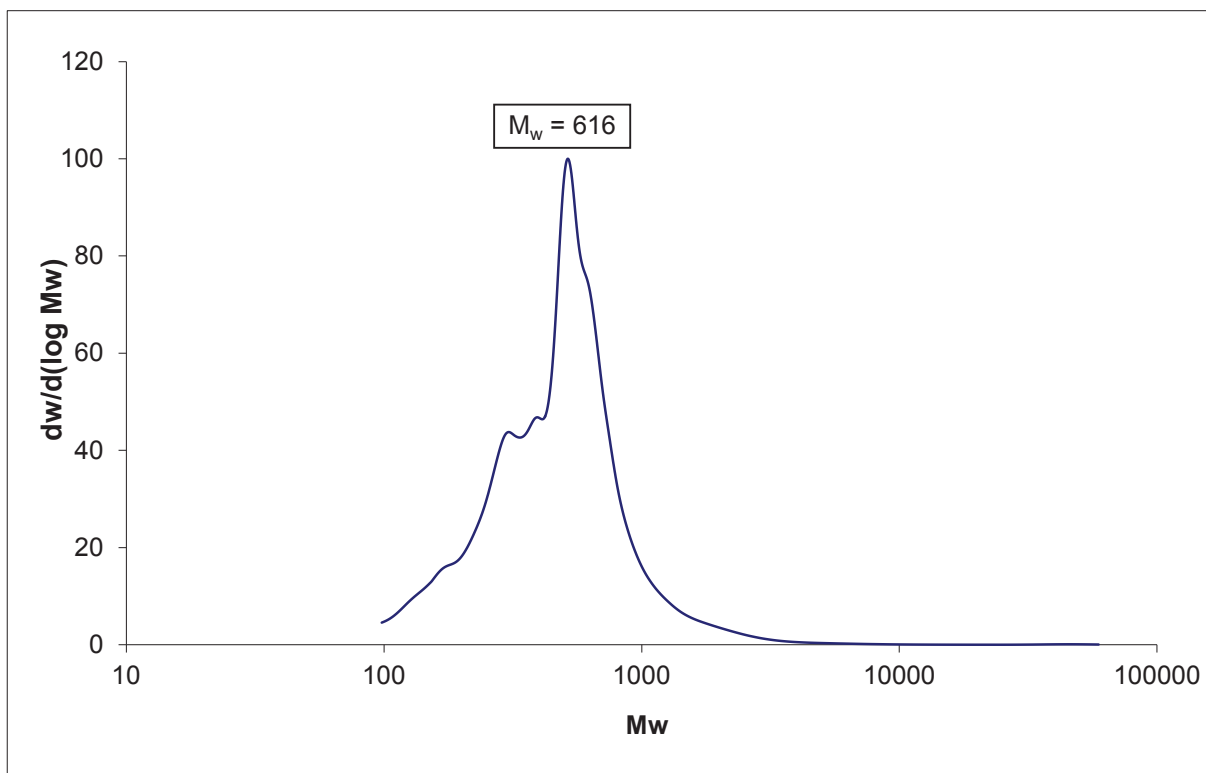


Fig A. 22 - Analyse GPC pour la fraction B de séparation de la bio-huile sur colonne de silice

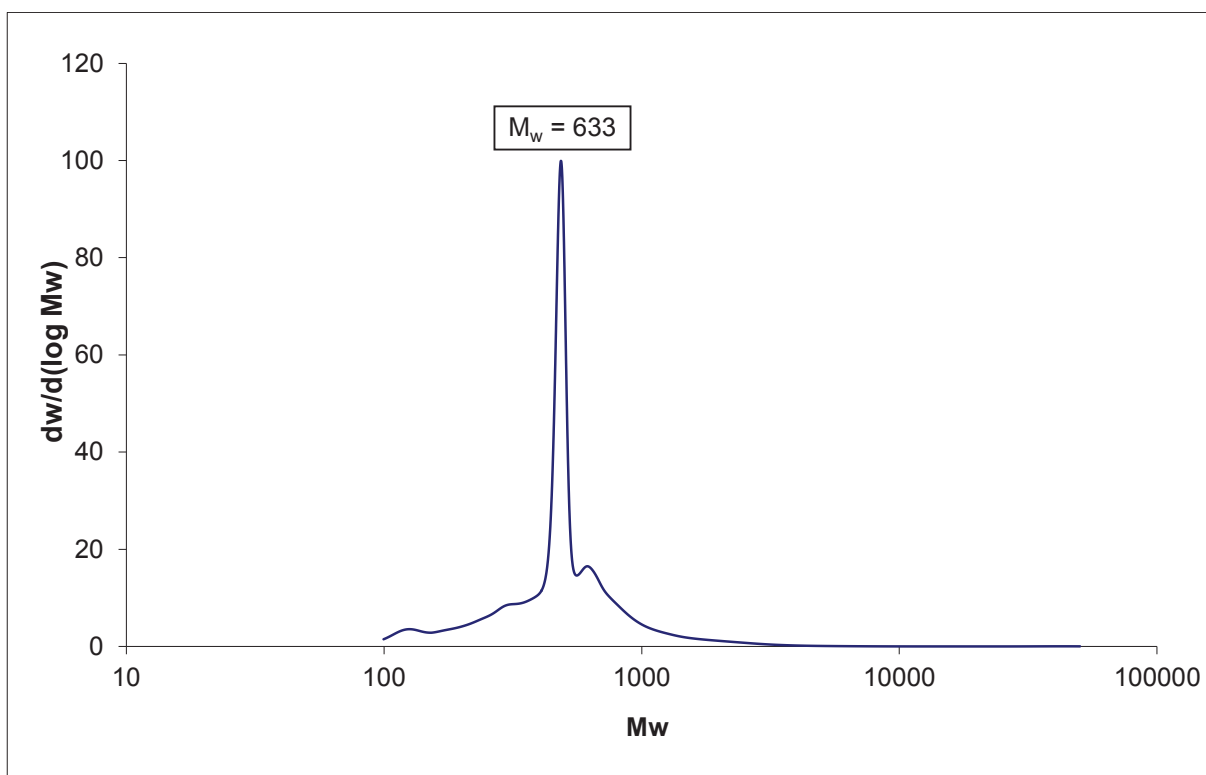


Fig A. 23 - Analyse GPC pour la fraction C de séparation de la bio-huile sur colonne de silice

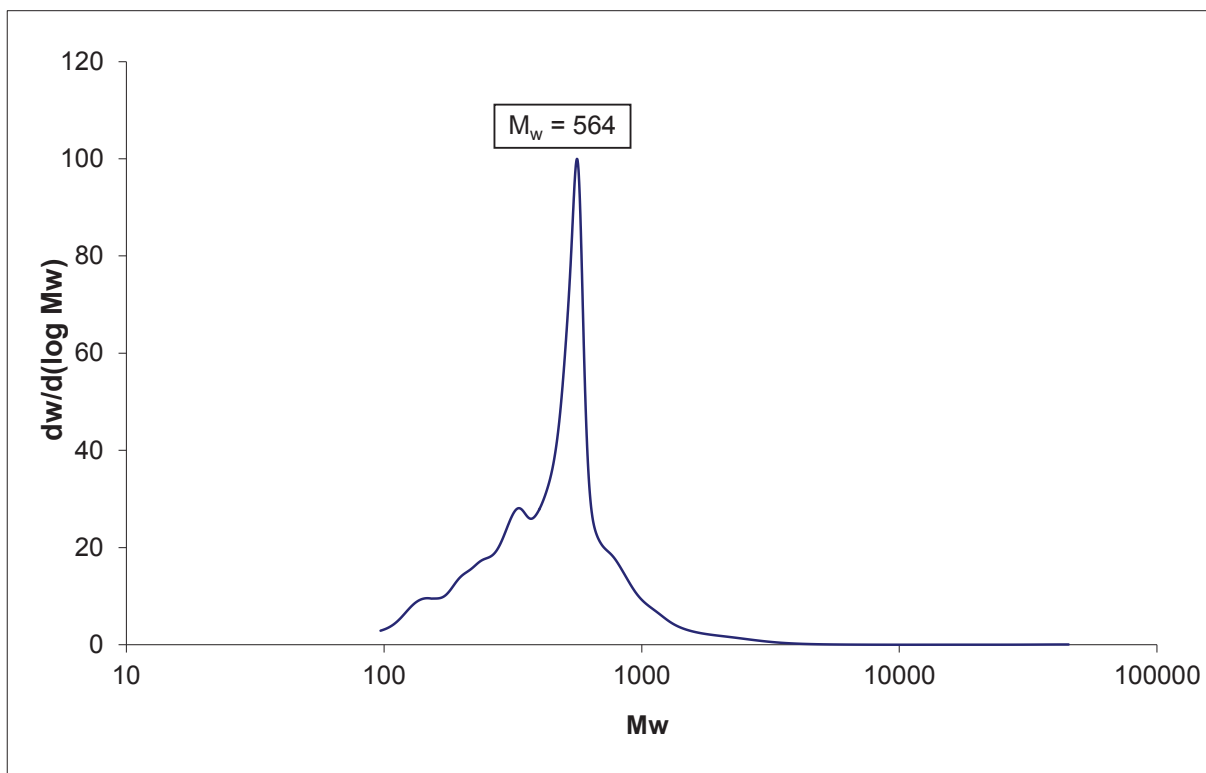


Fig A. 24 - Analyse GPC pour la fraction D de séparation de la bio-huile sur colonne de silice

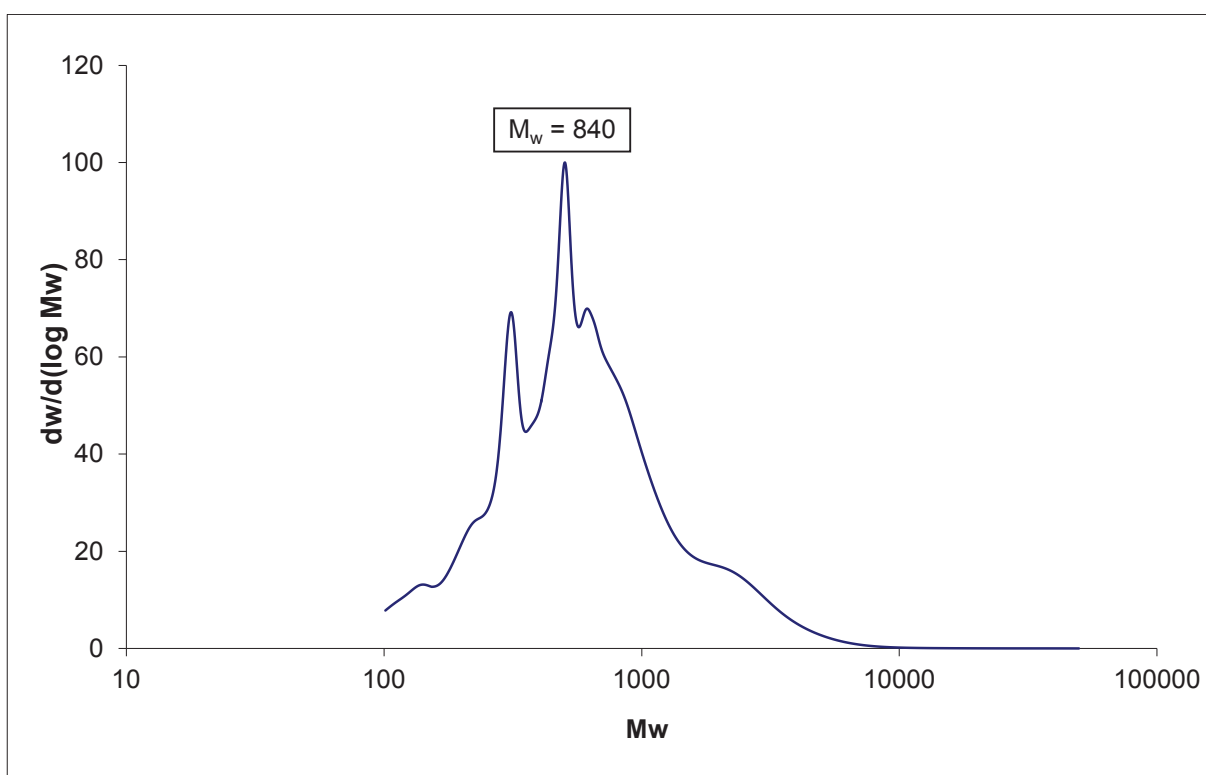


Fig A. 25 - Analyse GPC pour la fraction E de séparation de la bio-huile sur colonne de silice

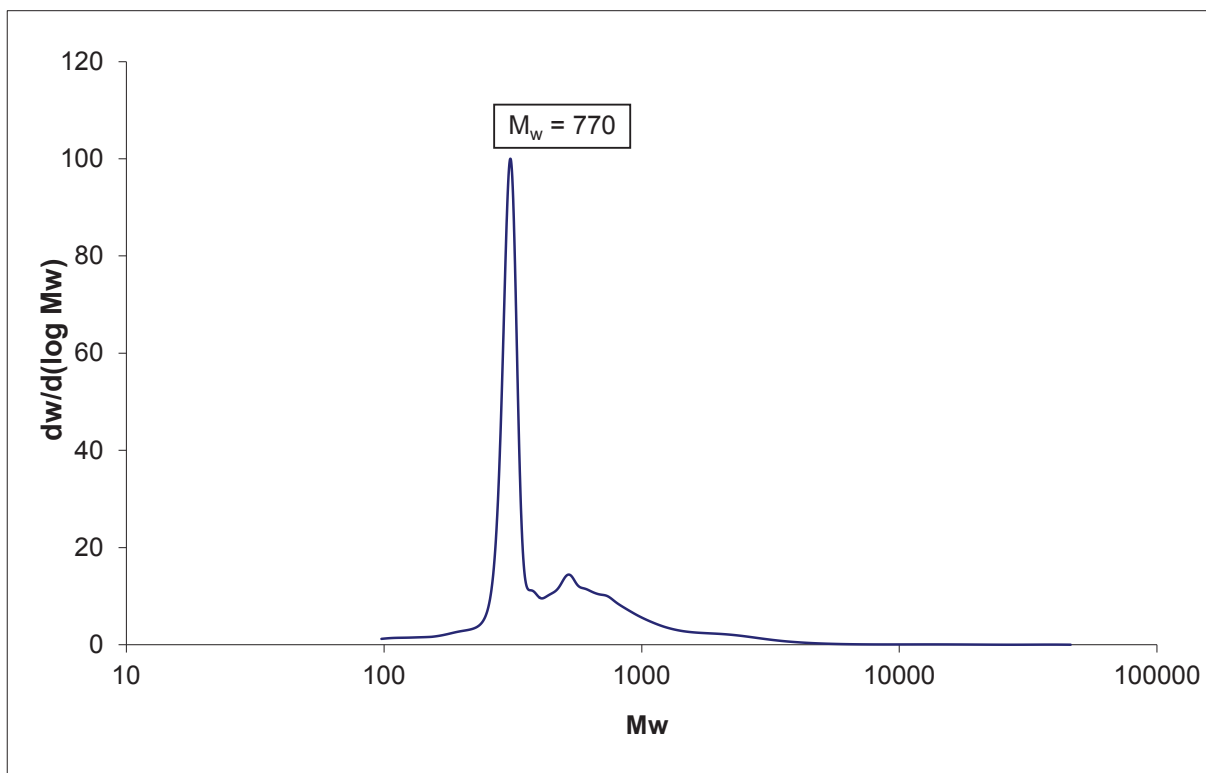


Fig A. 26 - Analyse GPC pour la fraction F de séparation de la bio-huile sur colonne de silice

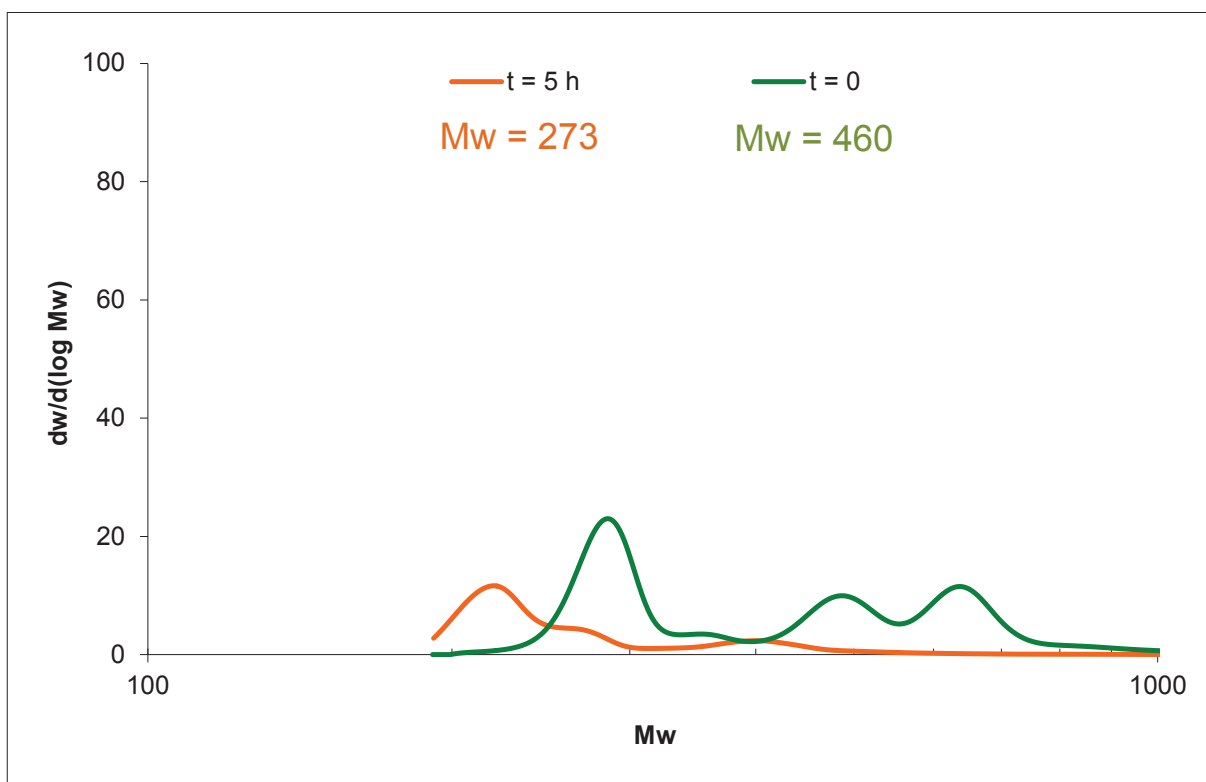


Fig A. 27 - Analyse GPC pour le test N1, 1 g NiMoS/Al₂O₃

A6. Chromatogrammes GC-FID

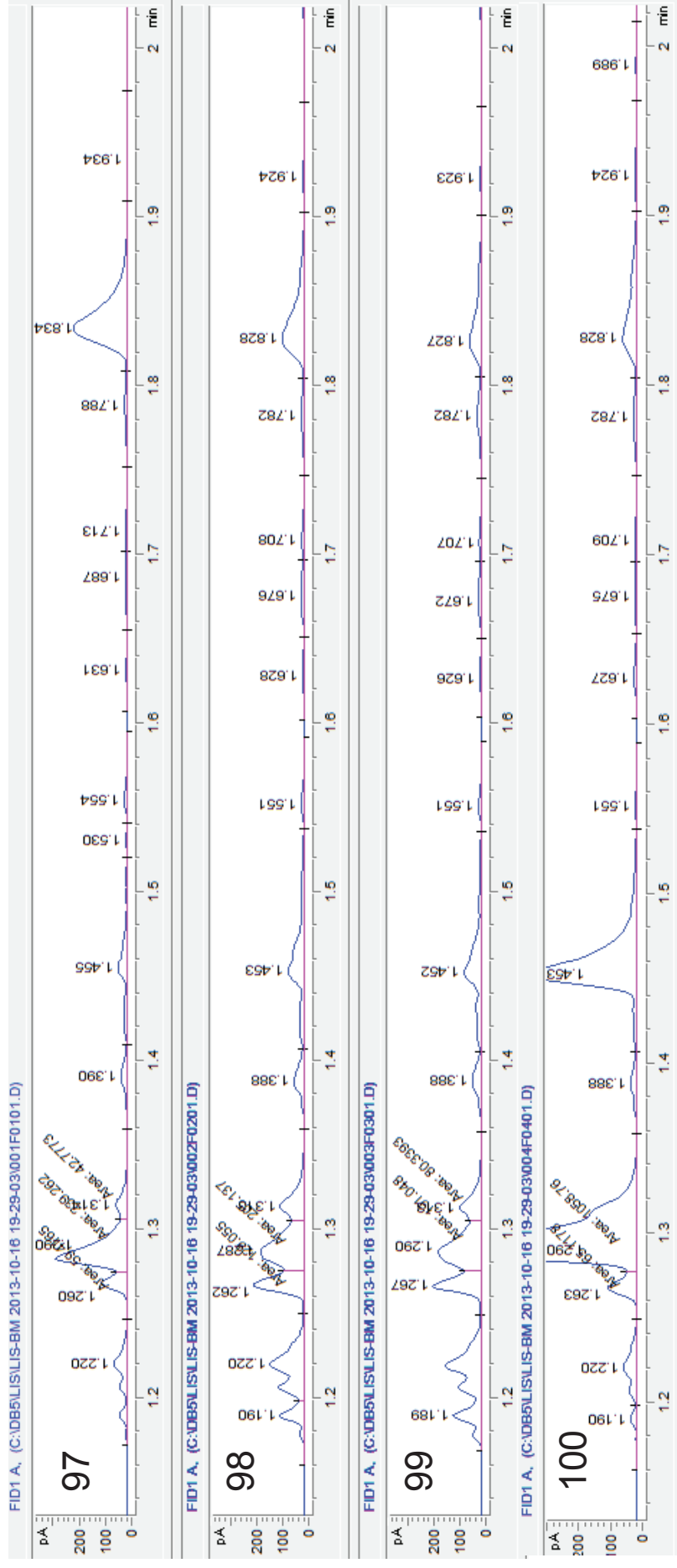


Fig A. 28 – Chromatogrammes GC-FID pour les réactions d'hydrotraitement des bio-huiles (alcane légers)

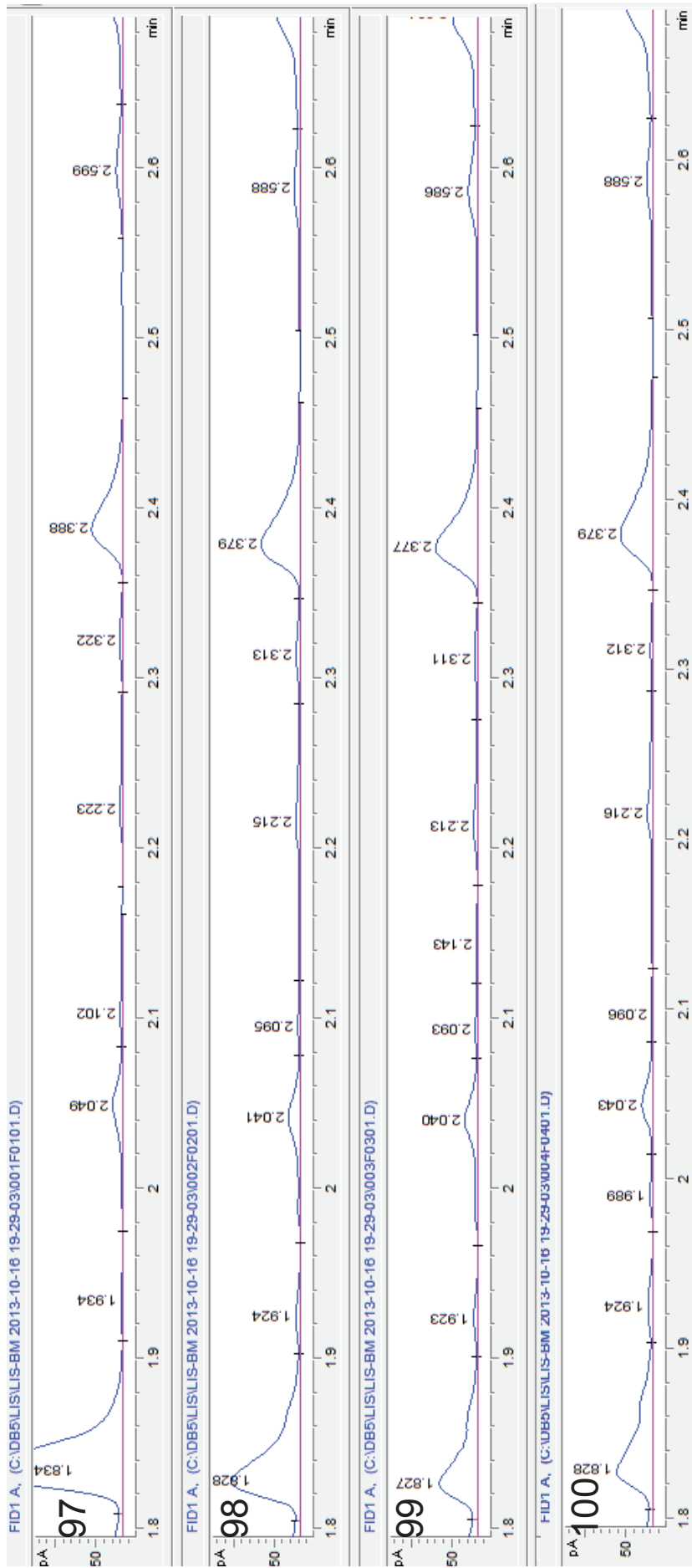


Fig A. 29 - Chromatogrammes GC-FID pour les réactions d'hydrotraitement des bio-huiles (alcane légers-zoom)

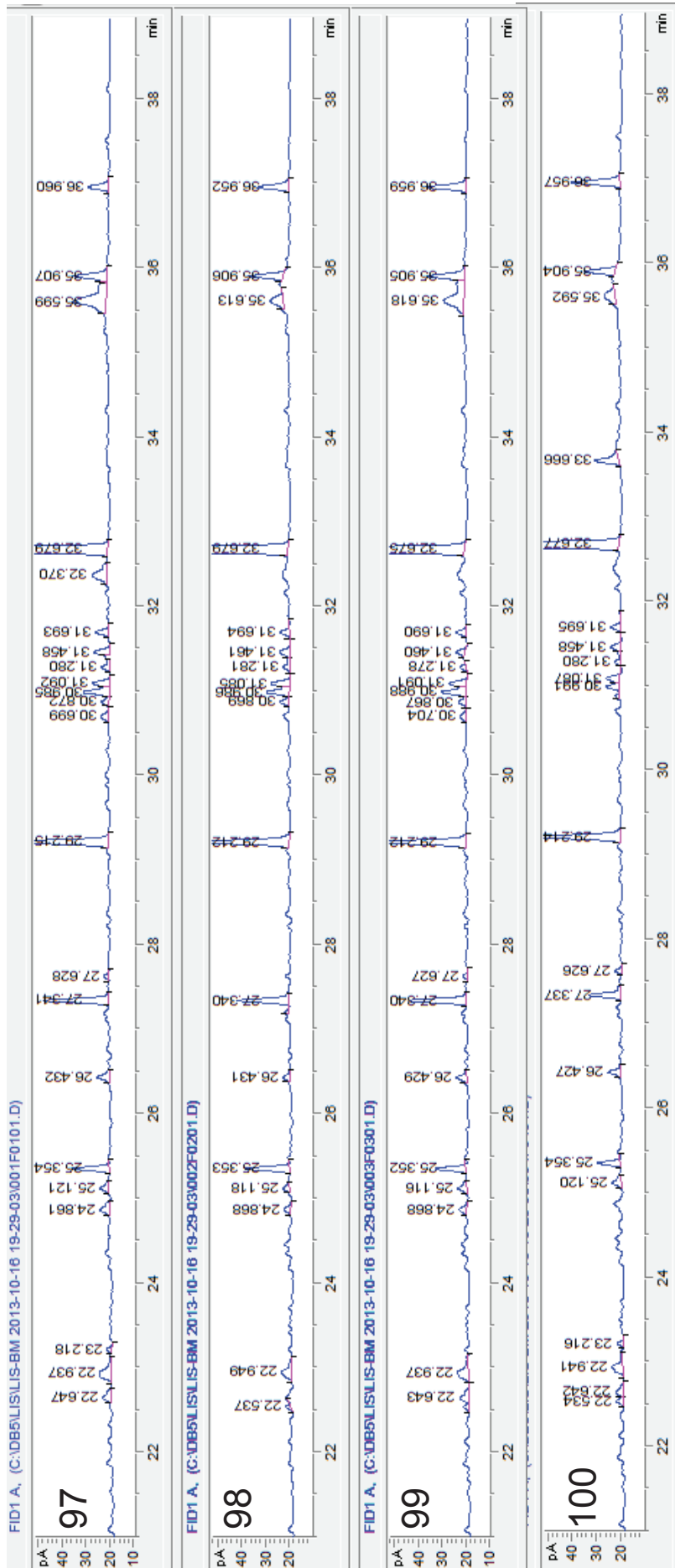


Fig A. 30 - Chromatogrammes GC-FID pour les réactions d'hydrotraitement des bio-huiles (alcane lourds)

Chromatogrammes GC-MS

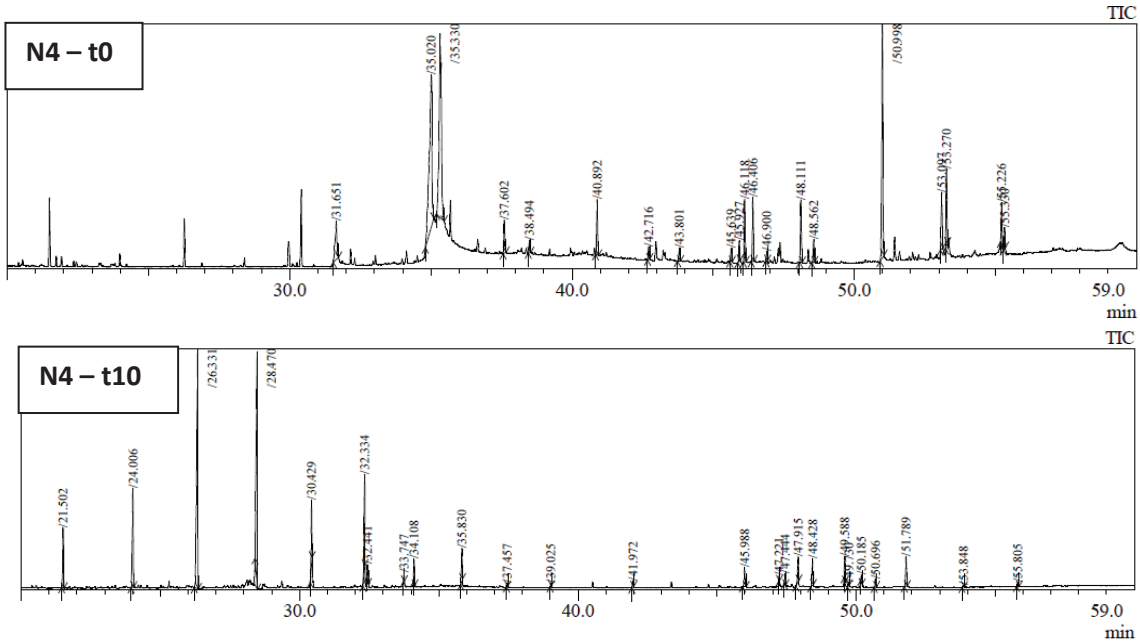
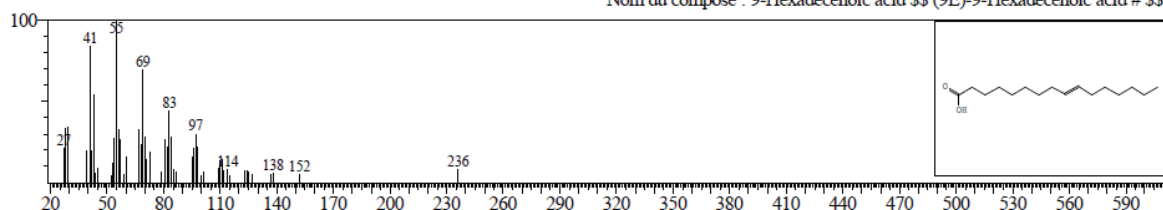
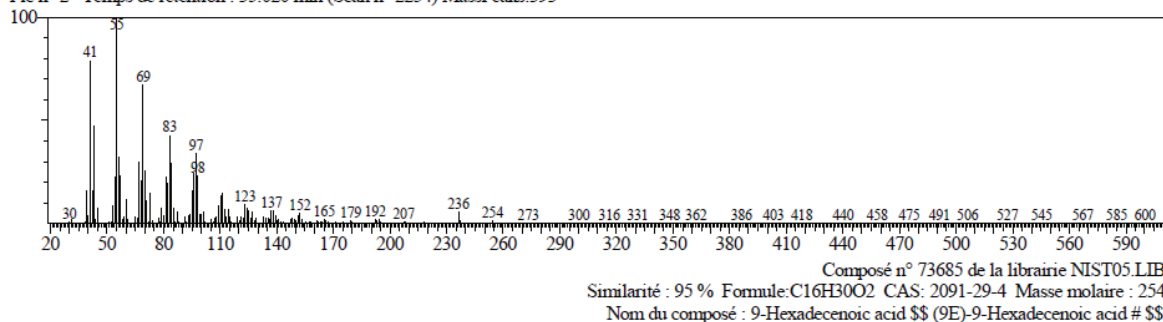
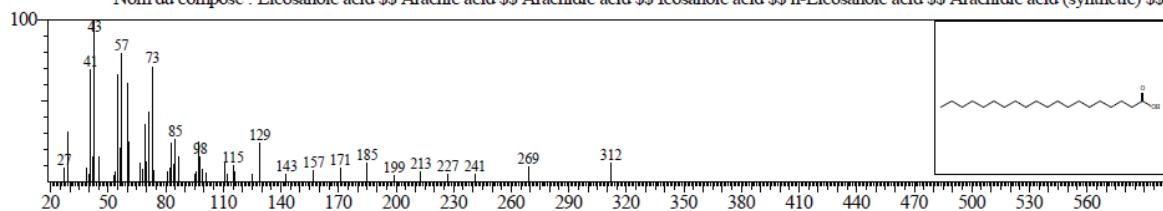
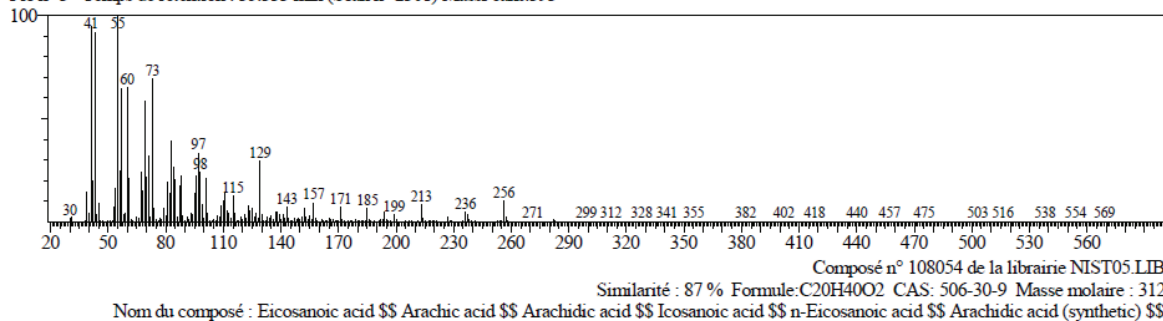


Fig A. 31 – Chromatogrammes GC-MS pour le test N4

Pic n° 2 Temps de rétention : 35.020 min (Scan n° 2254) MassPeaks:393



Pic n° 3 Temps de rétention : 35.333 min (Scan n° 2301) MassPeaks:393



Pic n° 4 Temps de rétention : 37.600 min (Scan n° 2641) MassPeaks:347

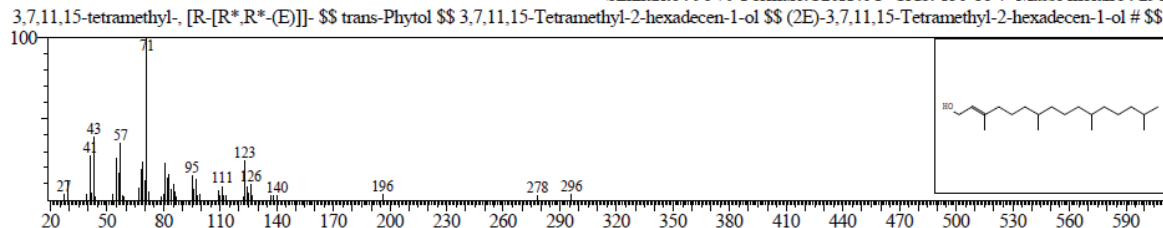
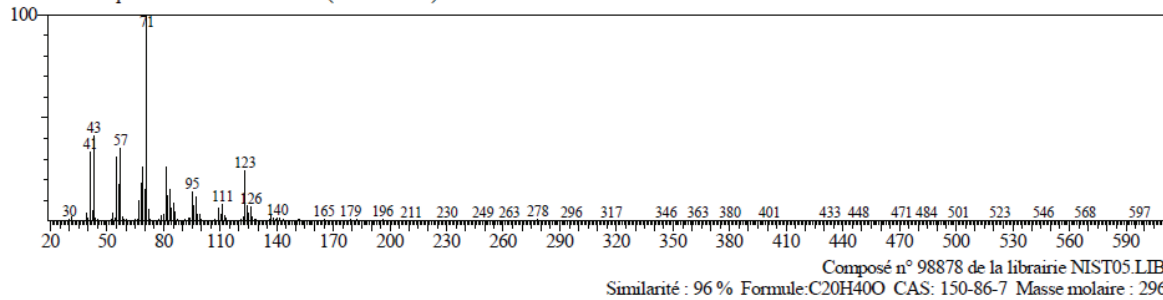
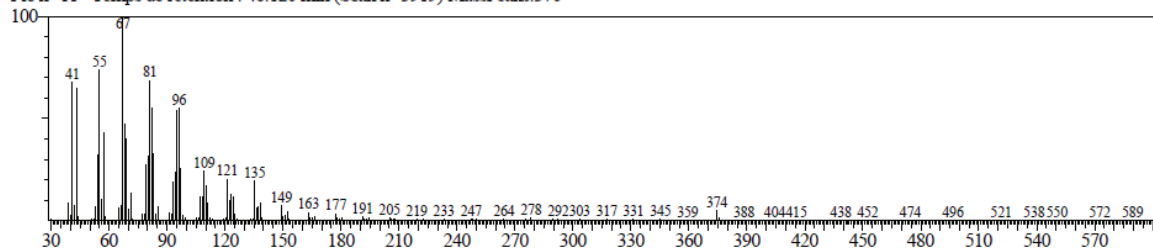
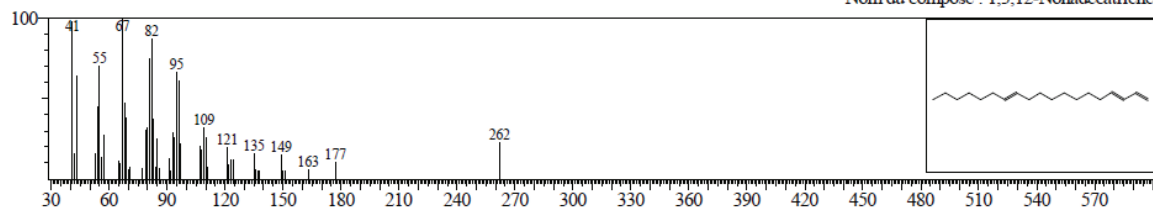


Fig A. 32 – Identification d'acides gras et phytol pour le test N4, t0

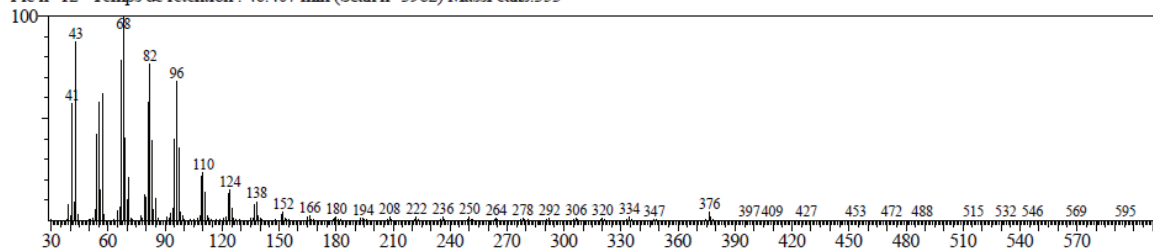
Pic n° 11 Temps de rétention : 46.120 min (Scan n° 3919) MassPeaks:370



Composé n° 78604 de la librairie NIST05.LIB
Similarité : 92 % Formule: C₁₉H₃₄ CAS: 0-00-0 Masse molaire : 262
Nom du composé : 1,3,12-Nonadecatriene



Pic n° 12 Temps de rétention : 46.407 min (Scan n° 3962) MassPeaks:353



Composé n° 88248 de la librairie NIST05.LIB
Similarité : 93 % Formule: C₂₀H₃₈ CAS: 0-00-0 Masse molaire : 278
Nom du composé : 1,4-Eicosadiene

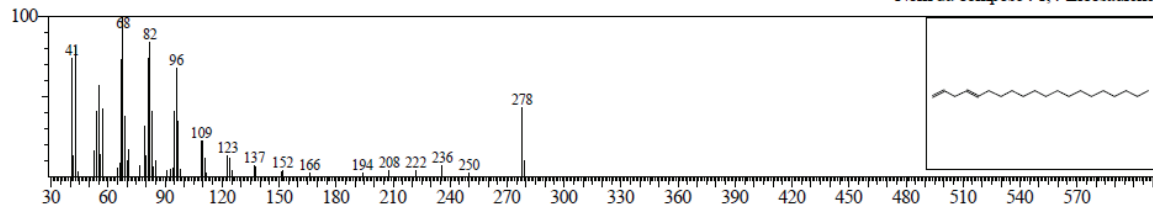
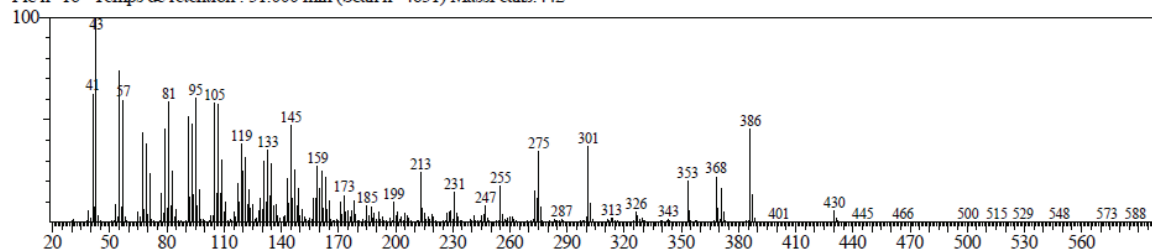


Fig A. 33 – Identification d'alcènes pour le test N4, t0

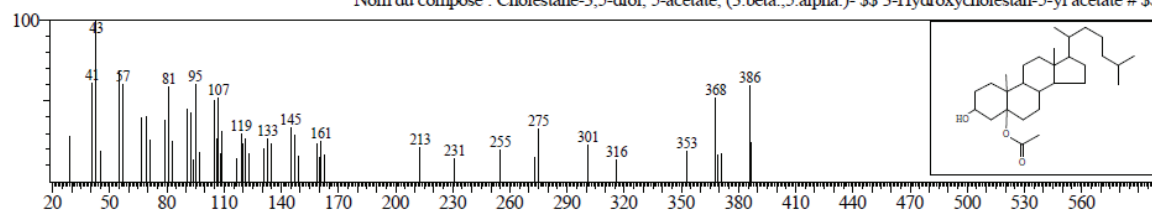
Pic n° 16 Temps de rétention : 51.000 min (Scan n° 4651) MassPeaks:442



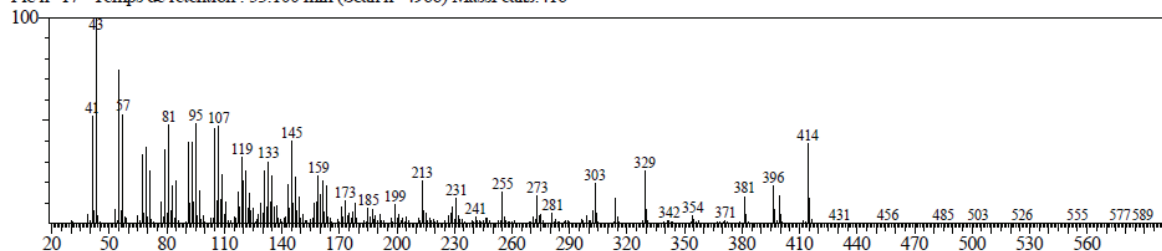
Composé n° 152566 de la librairie NIST05.LIB

Similarité : 93 % Formule: C₂₉H₅₀O₃ CAS: 41721-93-1 Masse molaire : 446

Nom du composé : Cholestane-3,5-diol, 5-acetate, (3.beta.,5.alpha.)- 3-Hydroxycholestan-5-yl acetate # \$\$



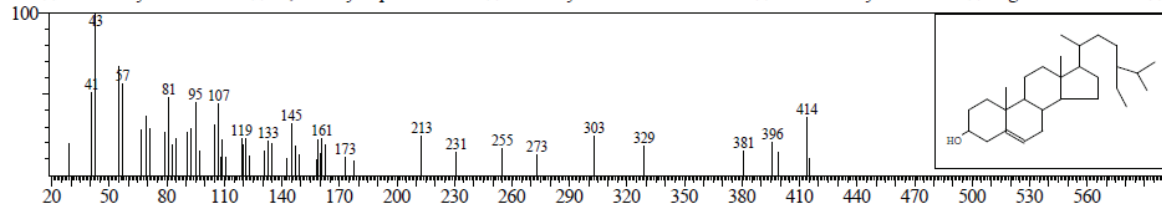
Pic n° 17 Temps de rétention : 53.100 min (Scan n° 4966) MassPeaks:416



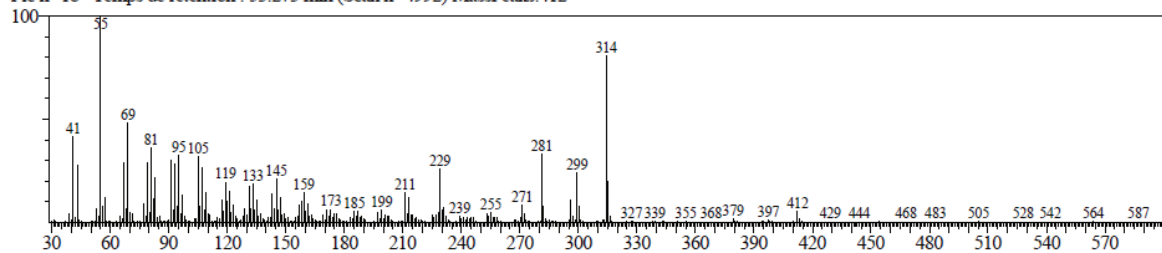
Composé n° 147672 de la librairie NIST05.LIB

Similarité : 94 % Formule: C₂₉H₅₀O CAS: 83-47-6 Masse molaire : 414

..ol \$\$.beta.-Dihydrofucosterol \$\$ 22,23-Dihydroporiferasterol \$\$ 24S-Ethylcholest-5-en-3.beta.-ol \$\$ 24.beta.-Ethylcholesterol \$\$ Stigmast-5-en-3-ol # \$\$



Pic n° 18 Temps de rétention : 53.273 min (Scan n° 4992) MassPeaks:412



Composé n° 147257 de la librairie NIST05.LIB

Similarité : 91 % Formule: C₂₉H₄₈O CAS: 17605-67-3 Masse molaire : 412

\$\$ trans-24-Ethylidenecholesterol \$\$ Fucosterin \$\$ 28-Isofucosterol \$\$ 24(E)-Ethylidenecholest-5-en-3.beta.-ol \$\$ (24Z)-Stigmasta-5,24(28)-dien-3-ol # \$\$

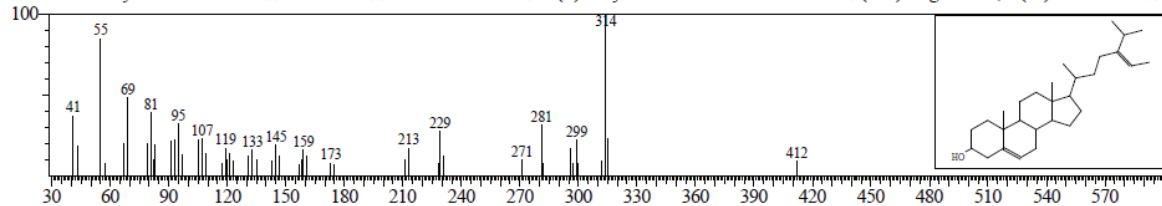
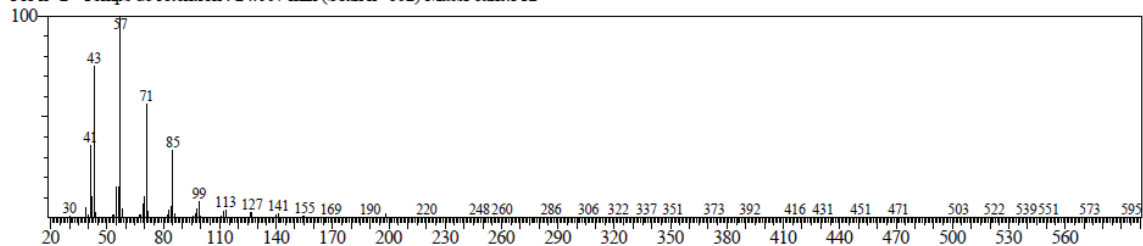
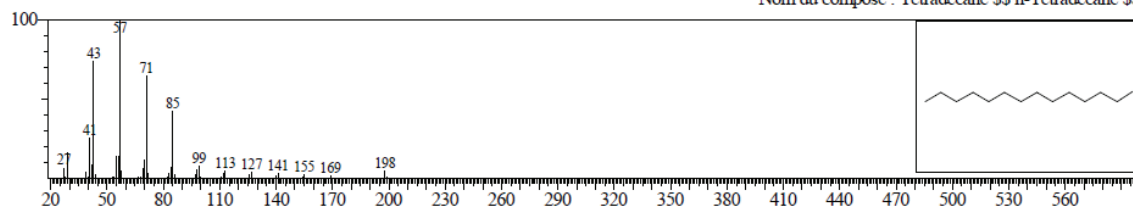


Fig A. 34 – Identification de stérols pour le test N4, t0

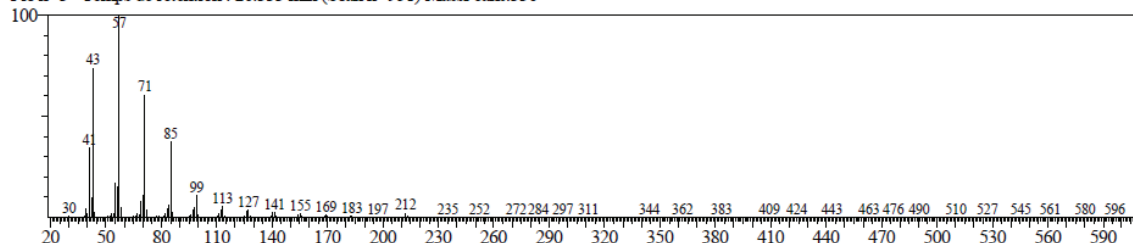
Pic n° 2 Temps de rétention : 24.007 min (Scan n° 602) MassPeaks:312



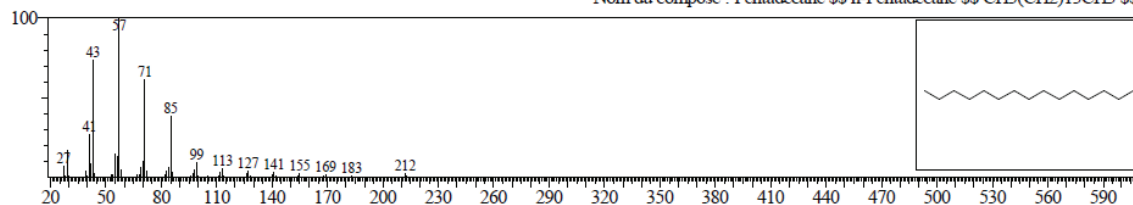
Composé n° 40272 de la librairie NIST05.LIB
Similarité : 97 % Formule: C₁₄H₃₀ CAS: 629-59-4 Masse molaire : 198
Nom du composé : Tétradécane \$ n-Tétradécane \$



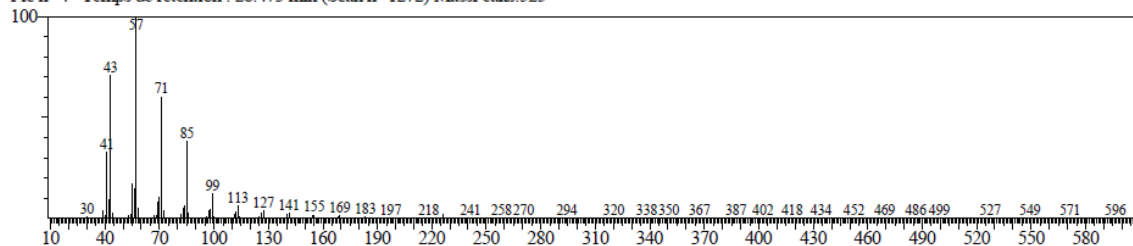
Pic n° 3 Temps de rétention : 26.333 min (Scan n° 951) MassPeaks:336



Composé n° 48600 de la librairie NIST05.LIB
Similarité : 98 % Formule: C₁₅H₃₂ CAS: 629-62-9 Masse molaire : 212
Nom du composé : Pentadécane \$ n-Pentadécane \$ CH₃(CH₂)₁₃CH₃ \$



Pic n° 4 Temps de rétention : 28.473 min (Scan n° 1272) MassPeaks:525



Composé n° 57195 de la librairie NIST05.LIB
Similarité : 98 % Formule: C₁₆H₃₄ CAS: 544-76-3 Masse molaire : 226
Nom du composé : Hexadécane \$ n-Cétane \$ n-Hexadécane \$ Cétane \$

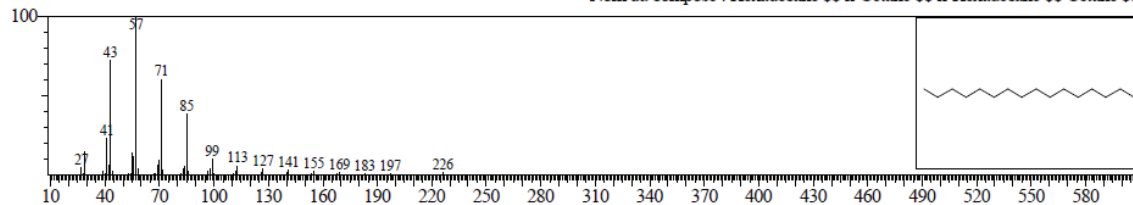
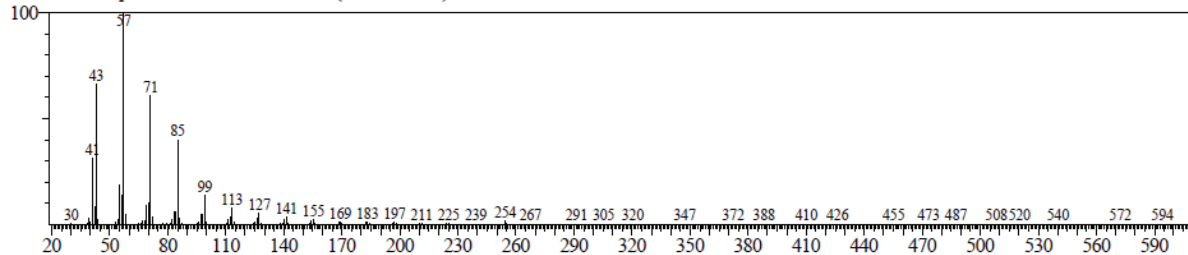
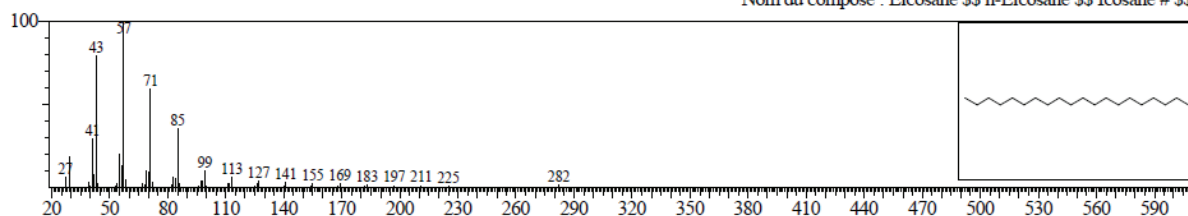


Fig A. 35 – Identification d'alcane pour le test N4, t10

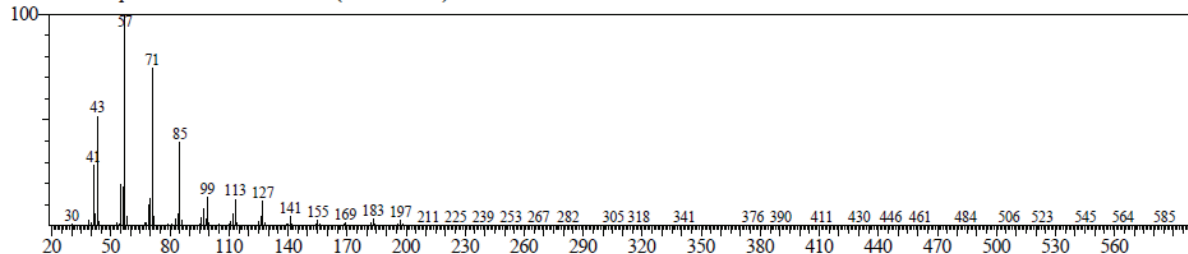
Pic n° 6 Temps de rétention : 32.333 min (Scan n° 1851) MassPeaks:345



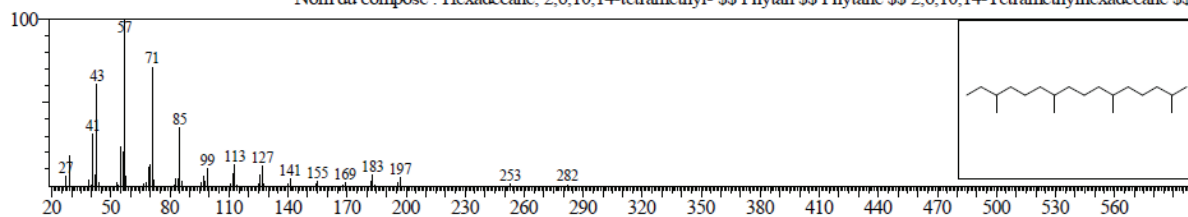
Composé n° 90682 de la librairie NIST05.LIB
Similarité : 97 % Formule: C₂₀H₄₂ CAS: 112-95-8 Masse molaire : 282
Nom du composé : Eicosane \$\$ n-Eicosane \$\$ Icosane # \$\$



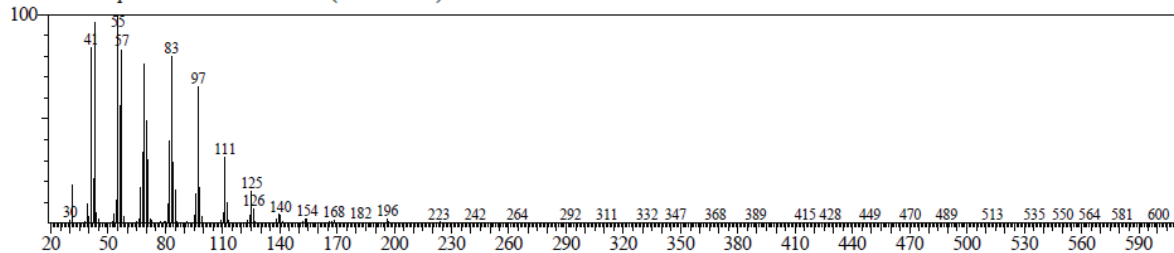
Pic n° 7 Temps de rétention : 32.440 min (Scan n° 1867) MassPeaks:340



Composé n° 90686 de la librairie NIST05.LIB
Similarité : 97 % Formule: C₂₀H₄₂ CAS: 638-36-8 Masse molaire : 282
Nom du composé : Hexadecane, 2,6,10,14-tetraméthyl- \$\$ Phytan \$\$ Phytane \$\$ 2,6,10,14-Tetraméthylhexadecane \$\$



Pic n° 8 Temps de rétention : 33.747 min (Scan n° 2063) MassPeaks:317



Composé n° 58357 de la librairie NIST05.LIB
Similarité : 97 % Formule: C₁₅H₃₂O CAS: 629-76-5 Masse molaire : 228
Nom du composé : 1-Pentadecanol \$\$ n-Pentadecanol \$\$ n-1-Pentadecanol \$\$ Pentadecanol \$\$ Pentadecyl alcohol \$\$ Pentadecanol-(1) \$\$ Neodol 5 \$\$

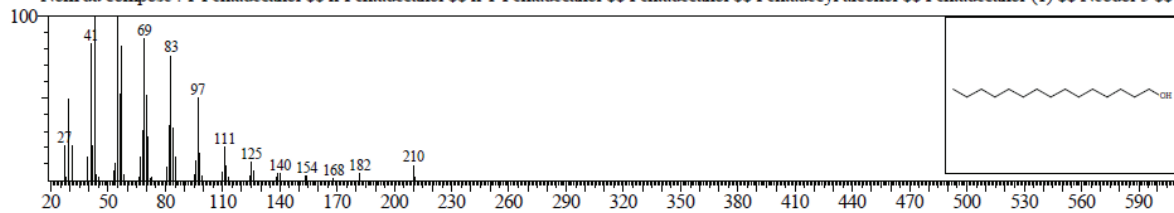
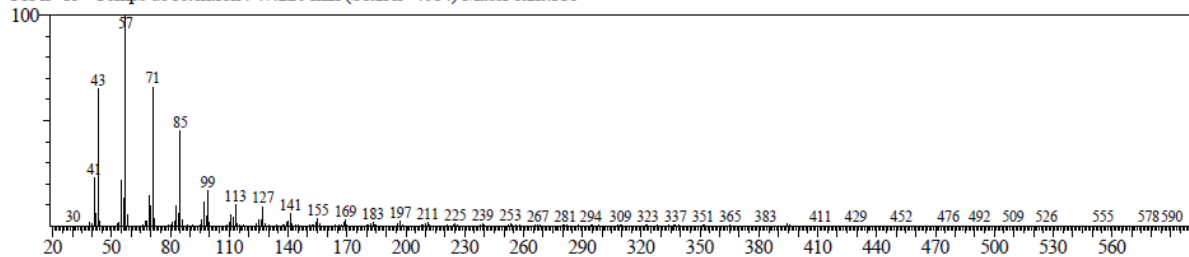
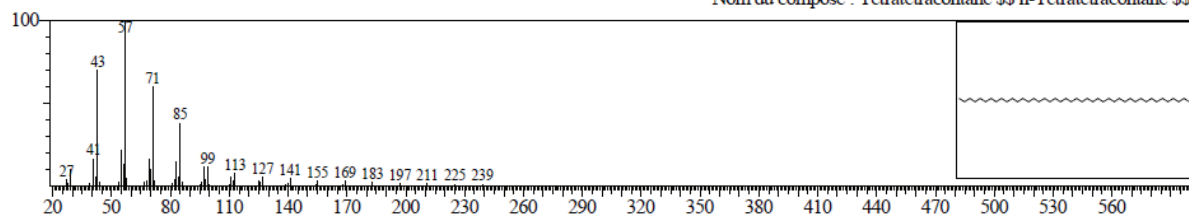


Fig A. 36 – Identification d'alcane pour le test N4, t10 (cont.)

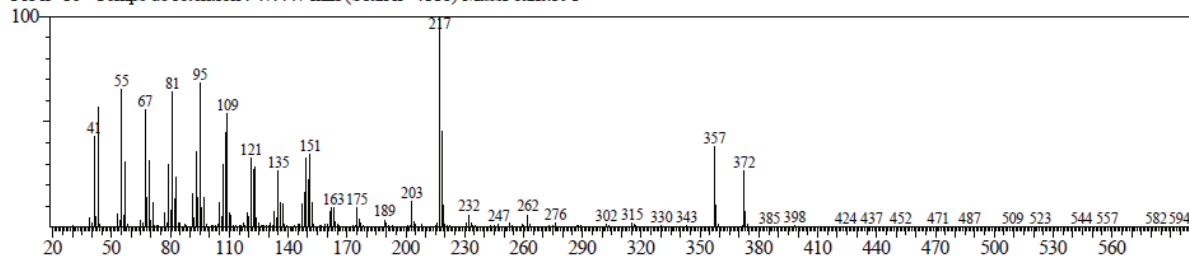
Pic n° 15 Temps de rétention : 47.220 min (Scan n° 4084) MassPeaks:335



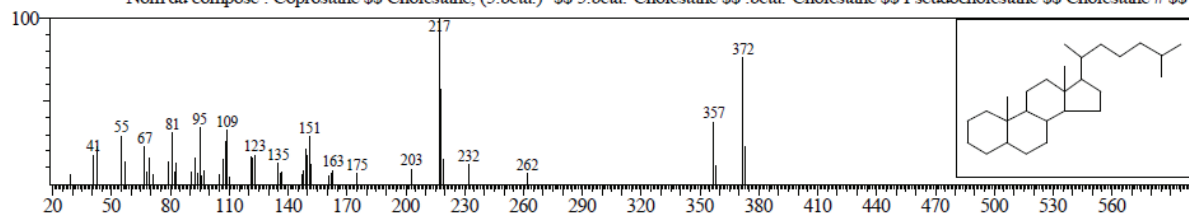
Composé n° 161325 de la librairie NIST05.LIB
Similarité : 97 % Formule: C44H90 CAS: 7098-22-8 Masse molaire : 618
Nom du composé : Tétratetracontane \$\$ n-Tétratetracontane \$\$



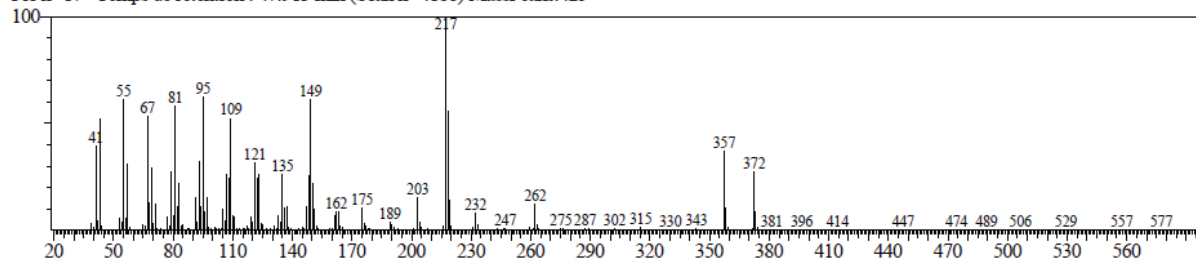
Pic n° 16 Temps de rétention : 47.447 min (Scan n° 4118) MassPeaks:391



Composé n° 136367 de la librairie NIST05.LIB
Similarité : 85 % Formule: C27H48 CAS: 481-20-9 Masse molaire : 372
Nom du composé : Coprostane \$\$ Cholestane, (5.beta.)- \$\$ 5.beta.-Cholestane \$\$.beta.-Cholestane \$\$ Pseudocholestane \$\$ Cholestane # \$\$



Pic n° 17 Temps de rétention : 47.913 min (Scan n° 4188) MassPeaks:425



Composé n° 136368 de la librairie NIST05.LIB
Similarité : 88 % Formule: C27H48 CAS: 481-21-0 Masse molaire : 372
ha.-Cholestane \$\$.alpha.-Cholestane \$\$ 28,29,30-Trinorlanostane \$\$ 10,13-Dimethyl-17-(1',5'-dimethylhexyl)-hexadecahydrocyclopenta(a)phenanthrene \$\$

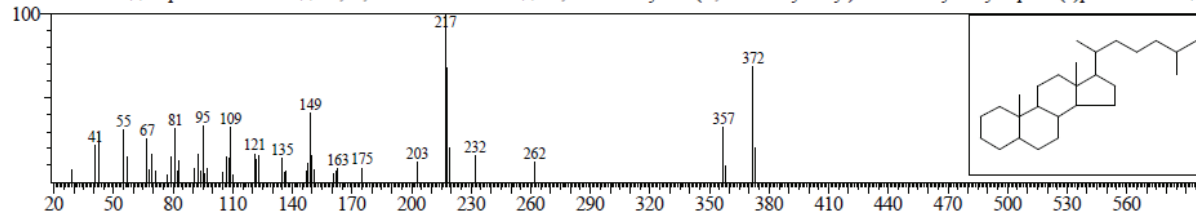
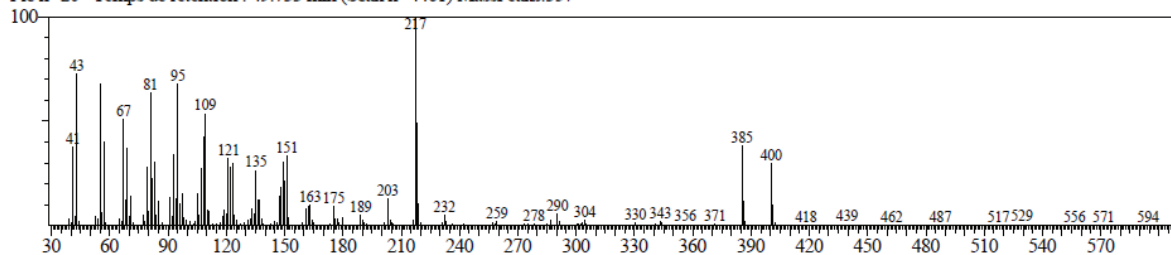


Fig A. 37 - Identification de stéranes pour le test N4, t10

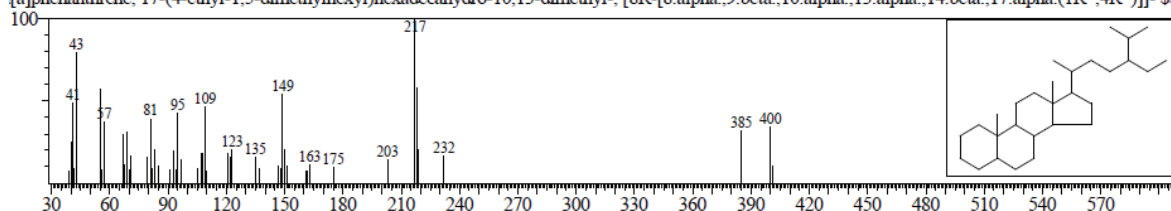
Pic n° 20 Temps de rétention : 49.733 min (Scan n° 4461) MassPeaks:357



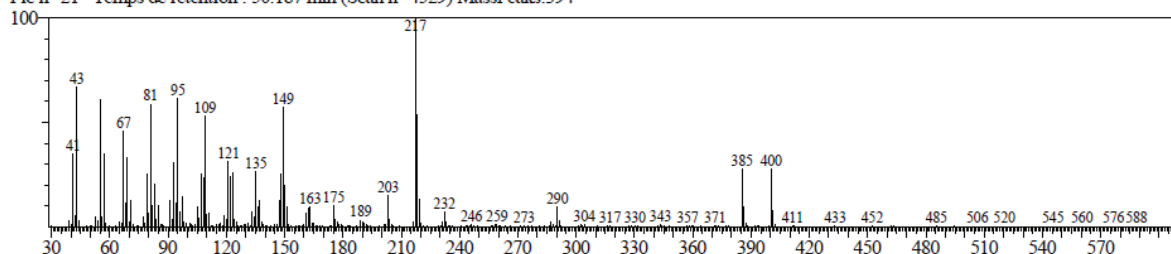
Composé n° 144940 de la librairie NIST05.LIB

Similarité : 89 % Formule: C₂₉H₅₂ CAS: 601-58-1 Masse molaire : 400

[a]phenanthrene, 17-(4-ethyl-1,5-dimethylhexyl)hexadecahydro-10,13-dimethyl-, [8R-[8.alpha.,9.beta.,10.alpha.,13.alpha.,14.beta.,17.alpha.(1R*,4R*)]]- \$\$



Pic n° 21 Temps de rétention : 50.187 min (Scan n° 4529) MassPeaks:394



Composé n° 144940 de la librairie NIST05.LIB

Similarité : 91 % Formule: C₂₉H₅₂ CAS: 601-58-1 Masse molaire : 400

[a]phenanthrene, 17-(4-ethyl-1,5-dimethylhexyl)hexadecahydro-10,13-dimethyl-, [8R-[8.alpha.,9.beta.,10.alpha.,13.alpha.,14.beta.,17.alpha.(1R*,4R*)]]- \$\$

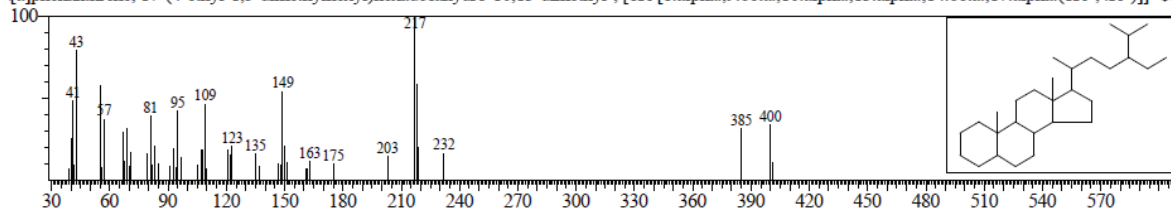


Fig A. 38 - Identification de stéranes pour le test N4, t10 (cont.)

RESUME

Face à l'épuisement des réserves en carburants fossiles et afin de subvenir à une demande toujours croissante en énergie pour le transport, les scientifiques se tournent désormais vers une ressource quasi-inépuisable et renouvelable : la biomasse. Au sein de la biomasse, les microalgues représentent une source potentielle de biocarburant car elles peuvent contenir des fortes teneurs en lipides et hydrocarbures. Leur croissance extrêmement rapide, l'utilisation du CO₂ et de l'énergie solaire pour leur croissance et l'absence de compétition avec l'agriculture traditionnelle confèrent aux micro-algues une très forte attractivité. Deux voies de conversion ont été abordées. Dans un premier temps, nous avons étudié l'hydroconversion de triglycérides avec une molécule modèle (GTO) et charges réelles (huile de poisson et huile de *Nannochloropsis* obtenu par extraction au CO₂ supercritique) sur catalyseurs de type CoMoS et NiMoS sur alumine. Des rendements élevés en alcanes (60-70%pds) semblables à des carburants fossiles ont été obtenus. Dans un second temps, nous avons étudié la liquéfaction hydrothermale de la Spiruline, peu représentative d'algues lipidiques mais disponible, et d'autres algues (*Porphyridium cruentum*, *Nannochloropsis sp.*, *Ourococcus*, *Dunaliella salina*) pour optimiser ce procédé selon les différentes conditions opératoires avec l'obtention d'un rendement optimal en bio-huile de 35%pds. Cependant, les teneurs élevées en azote et oxygène (8-10%pds) de la bio-huile ne permettent pas de la valoriser directement comme carburant. Cela nous a amené à effectuer une valorisation de la bio-huile avec des catalyseurs hétérogènes de type CoMo, NiMoS, NiMoS-Y supportés sur alumine et SrMoO₄-N pour éliminer l'azote et l'oxygène de la bio-huile. Le catalyseur avec le résultat plus satisfaisant a été le SrMoO₄-N, avec une teneur finale en alcanes de 70%pds.

TITLE : Production of 3rd generation biofuels from microalgae

ABSTRACT

Given the depletion of fossil fuels and to meet a growing demand for transportation energy, scientists are now turning towards an almost inexhaustible and renewable resource: biomass. As biomass, microalgae represent a potential source of biofuel because they may contain high levels of lipids and hydrocarbons. Their extremely fast growth, the use of CO₂ and solar energy for their growth and the absence of competition with traditional agriculture makes microalgae very appealing. Two thermochemical routes of valorisation of μ -algae have been investigated. At first, we studied the hydroconversion of triglycerides with a model molecule (GTO) and then real feedstocks (fish oil and *Nannochloropsis* oil obtained by supercritical CO₂ extraction) on CoMoS and NiMoS type catalysts. High yields of alkanes (60-70 wt%) similar to fossil fuels were obtained. In a second step, we studied the hydrothermal liquefaction of Spirulina and other algae without heterogeneous catalyst to optimize the process for different operating conditions with the obtention of a maximum bio-oil yield of 35 %wt. However, the high levels of nitrogen and oxygen (8-10 wt%) does not allow to directly use it as fuel . This has led us to perform an upgrading of the bio-oil with heterogeneous catalysts of CoMo, NiMoS, NiMoS-Y and SrMoO₄-N types to remove nitrogen and oxygen in the bio-oil. The most performant catalyst was SrMoO₄-N, with a final content of 70 %wt of alkanes.

MOTS-CLES: Microalgues, Spiruline, Triglycérides, Liquéfaction, Bio-huile, Hydroconversion, Alcanes