



HAL
open science

Valorisation hydrothermales de la liqueur noire à des fins énergétiques et de chimie verte

Marion Huet

► **To cite this version:**

Marion Huet. Valorisation hydrothermales de la liqueur noire à des fins énergétiques et de chimie verte. Génie des procédés. Université Grenoble Alpes, 2015. Français. NNT : 2015GREAI085 . tel-01268144

HAL Id: tel-01268144

<https://theses.hal.science/tel-01268144>

Submitted on 4 Feb 2016

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

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

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ GRENOBLE ALPES

Spécialité : **Mécanique des fluides, procédés, énergétique.**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

Marion HUET

Thèse dirigée par **Dominique LACHENAL** et
codirigée par **Anne ROUBAUD**

préparée au sein du **Laboratoire de ThermoConversion des
Bioresources, LITEN, CEA**
dans l'**École Doctorale IMEP2**

VALORISATIONS HYDROTHERMALES DE LA LIQUEUR NOIRE A DES FINS ENERGETIQUES ET DE CHIMIE VERTE

Thèse soutenue publiquement le **24 novembre 2015**,
devant le jury composé de :

Mme Maria Jose COCERO

Professeur, université de Valladolid, Rapporteur

Mr Nicolas BROSSE

Professeur, université de Lorraine, Rapporteur

Mr Frédéric VOGEL

Professeur, Paul Scherrer Institute, Président du jury

Mr Dominique LACHENAL

Professeur, Grenoble INP, Directeur de thèse

Mme Anne ROUBAUD

PhD, Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives, Co-encadrante

Mme Christine CHIRAT

Maître de conférences, Grenoble INP, Examineur

Mme Elsa WEISS-HORTALA

Maitre assistant, Ecole des Mines d'Albi-Carnaux, Examineur



Contenu

| | |
|---|----|
| REMERCIEMENTS | 6 |
| INTRODUCTION GENERALE..... | 10 |
| CHAPITRE A ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE | 14 |
| INTRODUCTION..... | 15 |
| 1. CUISSON DU BOIS ET PROCEDE PAPETIER | 16 |
| 1.1. <i>Composition chimique du bois</i> | 18 |
| 1.2. <i>Le procédé Kraft</i> | 21 |
| 1.3. <i>Cuisson sans soufre : process, avantages et implication sur la régénération</i> | 25 |
| 1.4. <i>Boucle de récupération des réactifs (recovery process)</i> | 27 |
| 1.5. <i>Conclusion et bilan sur le procédé Kraft</i> | 31 |
| 2. VALORISATION HYDROTHERMALE DE LA BIOMASSE | 33 |
| 2.1. <i>Différents procédés hydrothermaux</i> | 33 |
| 2.2. <i>Liquéfaction hydrothermale de la biomasse</i> | 35 |
| 2.3. <i>Gazéification en eau supercritique de la biomasse</i> | 49 |
| 2.4. « <i>Conseils opératoires</i> » :..... | 70 |
| 3. AUTRES PROCEDES DE VALORISATION DE LA LIQUEUR NOIRE | 71 |
| 3.1. <i>Réacteur à flux entraîné Chemrec</i> | 71 |
| 3.2. <i>Oxydation en voie humide Zimpro</i> | 72 |
| CONCLUSION | 73 |
| CHAPITRE B MATERIEL ET METHODES..... | 74 |
| 1. CARACTERISTIQUES DES LIQUEURS NOIRES UTILISEES..... | 75 |
| 1.1. <i>Paramètres de cuisson du bois</i> | 75 |
| 1.2. <i>Caractéristiques de la liqueur noire humide</i> | 75 |
| 1.3. <i>Caractéristiques de la liqueur noire sèche</i> | 76 |
| 1.4. <i>Analyse GC-MS de la liqueur noire</i> | 77 |
| 2. ESSAIS SUR AUTOCLAVES BATCH..... | 78 |
| 2.1. <i>Essais en mode batch sur l'autoclave Top</i> | 78 |
| 2.2. <i>Essais en mode semi-continu sur l'autoclave Top</i> | 79 |
| 2.3. <i>Essai de liquéfaction sur l'autoclave Parr</i> | 80 |
| 3. ANALYSES | 81 |
| 3.1. <i>Analyse de la phase gazeuse par micro-chromatographie en phase gaz (μGC)</i> | 81 |

| | | |
|--|---|-----|
| 3.2. | <i>Analyses de la phase aqueuse</i> | 81 |
| 3.3. | <i>Analyses du solide et de la pâte</i> | 86 |
| 3.4. | <i>Bilan carbone</i> | 86 |
| 4. | DESCRIPTION DES CALCULS UTILISES DANS LES ETUDES D'INTEGRATION PROCEDE | 89 |
| 4.1. | <i>Calcul des rendements à l'équilibre thermodynamique</i> | 89 |
| 4.2. | <i>Calculs procédés sous Prosim+</i> | 89 |
| 4.3. | <i>Méthode de calcul des rendements énergétiques</i> | 91 |
| CHAPITRE C ETUDE DE LA GAZEIFICATION EN EAU SUPERCRITIQUE DE LIQUEUR NOIRE EN REACTEUR BATCH..... | | |
| 94 | | |
| INTRODUCTION..... | | |
| 95 | | |
| 1. | ETUDE PARAMETRIQUE EXPERIMENTALE | 96 |
| 1.1. | <i>Influence de la pression</i> | 97 |
| 1.2. | <i>Influence de la température</i> | 98 |
| 1.3. | <i>Influence du temps de séjour</i> | 101 |
| 1.4. | <i>Influence de la concentration</i> | 104 |
| 1.5. | <i>Influence de la vitesse de chauffe</i> | 105 |
| 1.6. | <i>Influence du temps de refroidissement</i> | 106 |
| 1.7. | <i>Influence de la préhydrolyse du bois sur la gazéification</i> | 107 |
| 1.8. | <i>Influence du type de bois (feuillus et résineux)</i> | 109 |
| 1.9. | <i>Comparaison des résultats expérimentaux et de l'équilibre thermodynamique</i> | 111 |
| 1.10. | <i>Utilisation d'un catalyseur (Ru/C)</i> | 113 |
| 1.11. | <i>Conclusion sur l'étude paramétrique</i> | 115 |
| 2. | ETUDE DE L'INTEGRATION DE GAZEIFICATION DANS LE PROCEDE PAPETIER | 116 |
| 2.1. | <i>Récupération du sodium</i> | 116 |
| 2.2. | <i>Bilan énergétique du procédé sous prosim</i> | 117 |
| 2.3. | <i>Etudes de sensibilité</i> | 121 |
| 3. | COMPARAISON AVEC D'AUTRES REACTEURS BATCH (RAPSODEE)..... | 128 |
| 3.1. | <i>Comparaison entre les deux appareils à 450 °C/1h</i> | 129 |
| 3.2. | <i>Influence de la température (entre 450 et 600 °C)</i> | 132 |
| 3.3. | <i>Rendement énergétique pondéré du procédé à 600 °C / 1h</i> | 135 |
| 4. | SCHEMA REACTIONNEL SIMPLIFIE DE LA GAZEIFICATION EN EAU SUPERCRITIQUE DE LA LIQUEUR NOIRE | 136 |
| 4.1. | <i>Schéma réactionnel de la littérature</i> | 137 |
| 4.2. | <i>Choix de la représentation de la liqueur noire</i> | 138 |

| | |
|---|-----|
| 4.3. <i>Indentification des principales réactions de dégradation de la liqueur noire en conditions supercritiques</i> | 139 |
| 4.4. <i>Schéma réactionnel proposé</i> | 140 |
| CONCLUSION | 141 |
| CHAPITRE D ETUDE DE LA LIQUEFACTION HYDROTHERMALE DE LA LIQUEUR NOIRE EN REACTEUR BATCH..... | 142 |
| INTRODUCTION..... | 143 |
| 1. ETUDE PARAMETRIQUE | 144 |
| 1.1. <i>Influence de la température</i> | 145 |
| 1.2. <i>Influence du temps de palier</i> | 150 |
| 1.3. <i>Influence de la concentration</i> | 153 |
| 1.4. <i>Influence de la préhydrolyse du bois</i> | 155 |
| 1.5. <i>Influence du type de bois (feuillus et résineux)</i> | 156 |
| 1.6. <i>Conclusion sur l'étude paramétrique</i> | 158 |
| 2. ETUDE DE L'INTEGRATION DE LA LIQUEFACTION DANS LE PROCEDE PAPIERIER | 160 |
| 2.1. <i>Récupération du sodium</i> | 160 |
| 2.2. <i>Bilan énergétique du procédé</i> | 161 |
| 2.3. <i>Etudes de sensibilité</i> | 163 |
| 3. COMPREHENSION DES MECANISMES : ETUDES DES MOLECULES MODELES..... | 170 |
| 3.1. <i>Comparaison de la lignine et la liqueur noire en conditions sous-critiques</i> | 170 |
| 3.2. <i>Comportement des monomères aromatiques</i> | 173 |
| 3.3. <i>Comportement des sucres : glucose et xylose</i> | 176 |
| 4. ANALYSE DU BIOCRUDE..... | 177 |
| 5. SCHEMA REACTIONNEL SIMPLIFIE DE LA LIQUEFACTION HYDROTHERMALE DE LA LIQUEUR NOIRE..... | 180 |
| 5.1. <i>Schéma réactionnel de la littérature</i> | 181 |
| 5.2. <i>Choix de la représentation de la liqueur noire</i> | 182 |
| 5.3. <i>Indentification des principales réactions</i> | 183 |
| 5.4. <i>Schéma réactionnel proposé</i> | 184 |
| CONCLUSION | 185 |
| CHAPITRE E VERS UNE BIORAFFINERIE PAPIERIERE : ETUDE ET COMPARAISON DES DIFFERENTS PROCEDES ETUDIES | 186 |
| INTRODUCTION..... | 187 |
| 1. REGENERATION DU SODIUM..... | 188 |
| 2. RENDEMENTS ENERGETIQUES PONDERES | 188 |

| | | |
|----|---|-----|
| 3. | PRODUCTION DE MOLECULES D'INTERET | 190 |
| 4. | CALCUL DE L'ORDRE DE GRANDEUR DU CAPEX | 191 |
| 5. | IMPACT DE LA PREHYDROLYSE..... | 192 |
| 6. | IMPACT DU TYPE DE BOIS (FEUILLUS ET RESINEUX)..... | 193 |
| 7. | TRAITEMENT DE L'EAU..... | 193 |
| | CONCLUSION | 194 |
| | CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES..... | 196 |
| | Bibliographie | 201 |
| | ANNEXE 1_ FIGURES ET TABLES..... | 209 |
| | LISTE DES FIGURES..... | 209 |
| | LISTE DES TABLEAUX | 214 |
| | ANNEXE 2_ TABLEAUX DES RESULTATS EXPERIMENTAUX..... | 218 |
| | ANNEXE 3_ABREVIATIONS ET GRANDEURS | 223 |
| | LISTE DES ABREVIATIONS..... | 223 |
| | GRANDEURS UTILISEES | 225 |
| | VALORISATION DE LA THESE..... | 226 |
| | RESUMES | 228 |

REMERCIEMENTS

C'est de ma campagne périgourdine que je peux écrire ces quelques lignes. La soutenance est maintenant loin, l'euphorie (et le stress) sont maintenant redescendu.

Au-delà de l'aspect technique, ces trois ans auront été pour moi l'occasion de nombreuses rencontres. Bien qu'il me soit difficile d'exprimer mes émotions, je souhaite remercier toutes les personnes qui m'ont accompagnée au cours de ces trois années, que ce soit professionnellement ou personnellement.

J'aimerais commencer par remercier les membres du Jury pour l'intérêt porté à cette thèse et d'être venus, souvent de loin, pour assister à ma soutenance. Notamment, je souhaite exprimer ma gratitude au président Mr Vogel, aux rapporteurs Mme Cocero et Mr Brosse ainsi qu'à Elsa Weiss. J'ai particulièrement apprécié la partie discussion qui m'a permis d'apprendre de nouvelles choses. De plus, vos remarques étaient constructives et me permettront de m'améliorer.

Je voudrais aussi remercier Anne, qui m'a soutenu et apporté ses conseils précieux. Je pense que nos connaissances et nos caractères bien qu'étant très différents étaient complémentaires. J'ai beaucoup appris au cours de ces trois ans, et je t'en remercie. J'espère que vous arriverez à démarrer Gazeau et à y passer de la liqueur noire (dans ce cas, envoie moi un mail pour fêter ça).

J'aimerais aussi remercier Dominique, bien que nous nous sommes assez peu vu, votre expertise et votre œil extérieur nous ont beaucoup aidés. Merci aussi à Christine pour vos bons conseils qui m'ont permis de rester centrée sur le sujet et sur l'application finale.

J'en profite pour exprimer ma reconnaissance à l'institut Carnot Energies du futur et son équipe, non seulement pour le financement de la thèse mais aussi pour les réunions annuelles que vous avez su rendre conviviales.

J'aimerais maintenant remercier mes collègues du Laboratoire de Thermoconversion de la Biomasse. Julien, merci pour toute ton aide, ta disponibilité et ta gentillesse. Sans toi, je n'aurais pas pu faire la moitié des manips que j'ai faite. Félicitations à ta femme et toi pour ce petit Auguste qui vient de naître, je suis sûre que tu seras un super papa. Karine, merci de tes conseils et d'avoir relu mon charabia. Ton œil extérieur m'a été très utile pour essayer de rendre plus clair mon manuscrit. Merci à toi aussi Jean Marie pour tes précieux conseils. Désolée Geert, il n'y aura pas eu de clairette ! Thierry C, merci d'avoir bien voulu partagé ton trône de gourmand du labo. Capucine j'ai beaucoup apprécié ces pauses thé et nos conversations de chats (ça fait plaisir d'entendre parler d'autre chose que du ski en hiver ^^). Hélène, tu es un amour, merci pour tout ! Marc merci de ta gentillesse et pour le bois. Seb merci d'avoir maintenu le GCMS en vie et géré l'approvisionnement en café pendant ces

trois ans. En vrac, et j'espère oublier personne, Guillaume, PA, Christelle, Sylvie, Serge, Isabelle, Muriel, Pierre merci à vous pour votre bonne humeur et votre disponibilité !

J'aimerais aussi remercier tous mes collègues 'intermittents' de la recherche (doctorants, stagiaires, post doc et CDD). En particulier : Maité (et ton fameux thé noir fumé), Maria (fresca como et rocío de la mañana ;)), Clément (coin coin), Joseph (bon chemin de Compostelle). Elvira, estaba el sol del laboratorio. Nos discusiones me hacen de menos, te doy un beso sobre tu nalga derecha. Jonathan, tu avais raison de me conseiller de tester la liquéfaction. Sans ce conseil j'aurais peut être abandonné la thèse. Marine, merci pour ce temps consacré à analyser la liqueur noire, ton implication et ta bonne humeur m'ont été précieuses. En vrac, et j'espère n'avoir oublié personne, merci à Sophia, Tsila, Michaël, Vivien, Christel, Chams, Mathilde, Sofien, Suzanne, Florian, Lucia... d'avoir apporté de la fraîcheur et de la bonne humeur dans le laboratoire.

J'ai eu la chance d'avoir de nombreux échanges à Pagora. Claire, nous aurons partagé cette thèse pendant trois ans, j'espère que tu en garderas un bon souvenir (malgré les réunions interminables et les deadlines parfois un peu courtes). Zaza, Fanny, Benoit, Jennifer, Jordan, Jérémy.... J'ai passé de très bons moments avec vous, venir à Pagora a toujours été un plaisir grâce à vous. J'aimerais aussi remercier en particulier Karine pour les liqueurs noires que tu m'as si gentiment préparé, ainsi que David et Gérard Mortha pour votre aide pour les analyses GPC.

Amis Aitapiens (et assimilés), j'ai passé de super moments avec vous ! Que ce soit en respo culture, en scribe royale, ou juste en parasite venue manger vos chocobons, ça a été un vrai plaisir de partager ces moments avec vous. En vrac, et j'en oublie sans doute beaucoup, merci à Guillaume de m'avoir enrôlée, à Emanuela pour sa gentillesse et la découverte du soda suisse, Heimanu et Emilie pour ces bons moments et bons repas passés avec vous (gratouilles à Tommy de ma part), à Pierre notre très cher président à qui le peignoir panthère va si bien, à Anna pour ton sourire et ta gentillesse, Jacques notre viz attentif, à Benoit et Lucile pour ces soirées et le kittysitting (Virgule est la bienvenue en Dordogne), aux deux Damiens webmasters , à Kevin et Samantha, à Veronika et Véronica. En particulier, Carine, merci de m'avoir écouté si patiemment rôlé à propos de (presque) tout. J'ai adoré qu'on soit co-secrétaires ensemble, avec toi la mise à jour des listes des membres était moins fastidieuse.

Une pensée pour le 'club amorino' : Carine, Véro et Elvi principalement. J'ai vraiment passé bons moments avec vos, à nous raconter nos galères respectives autour d'un délicieux chocolat chaud et d'une glace. J'espère que nous auront l'occasion de remettre ça.

Merci aussi Aurore, bien que tu n'as pas participé directement à cette thèse, notre séance de nage hebdomadaire m'a permis d'avoir une vie un peu plus saine et de me défouler.

Enfin, gardons les meilleurs pour la fin, j'aimerais remercier très chaleureusement ma famille : mes parents, Pauline, Thomas et Sacha. Il n'y a pas de mots pour exprimer ma gratitude et mon affection pour vous. Merci pour votre soutien sans faille et votre patience dont j'ai sans doute abusé.

Mon dernier mot sera pour toi Thomas, tu es la plus belle chose qui me soit arrivée au cours de cette thèse.

Marion

INTRODUCTION GENERALE

Notre société fait face à de nombreux challenges. D'une part, la raréfaction des ressources fossiles nous pousse à chercher de nouvelles matières premières pour la production d'énergie et de produits chimiques. D'autre part, l'augmentation des gaz à effet de serre et de la pollution incitent la recherche de procédés écoresponsables pour cette production.

C'est dans ce contexte que se développe le concept de bioraffinerie qui est un système constitué d'un ensemble de procédés, permettant la production simultanée de matériaux, produits chimiques et d'énergie à partir de biomasse. Cette biomasse devra être renouvelable et abondante et les procédés propres afin de permettre la viabilité économique et environnementale de la bioraffinerie.

Or les papèteries actuelles sont des bioraffineries du bois : le procédé Kraft va séparer les 3 principaux constituants du bois (cellulose, hémicelluloses et lignine) afin de les valoriser : la cellulose et une partie des hémicelluloses vont servir à la production de pâte à papier ou de cellulose pour la synthèse chimique (de viscose par exemple). La lignine et le reste des hémicelluloses vont être brûlées afin de produire l'énergie nécessaire à l'usine. Des sous-produits peuvent être extraits du bois au cours du procédé, c'est le cas du « tall oil » et de la térébenthine.

Cependant ce procédé présente trois principaux défauts : il utilise du soufre, ce qui va complexifier le procédé, générer des odeurs et polluer certains des produits chimiques potentiellement récupérables. Les hémicelluloses vont se retrouver en partie dans la pâte cellulosique, diminuant sa pureté et sa résistance mécanique. Une grande partie de ces hémicelluloses vont être brûlées alors que leur pouvoir calorifique est faible, ce qui n'est pas une valorisation optimale. Leur extraction sélective avant la cuisson permettrait la production de sucres ou d'oligomères de sucres pour la chimie. Enfin, une grande quantité d'eau doit être évaporée avant la combustion de la lignine, ce qui diminue fortement la rentabilité économique de l'usine. En effet la lignine est contenue dans un effluent riche en eau, appelé la liqueur noire. Celle-ci est constituée de la lignine dégradée, la partie dégradée des hémicelluloses, des réactifs chimiques et de l'eau introduits pour la cuisson.

C'est dans ce contexte qu'intervient le projet Enerlig, en partenariat entre le CEA et le LGP2. Celui-ci vise à développer le concept de bioraffinerie papetière, notamment par l'étude de l'extraction des hémicelluloses du bois avant la cuisson Kraft et à appliquer un procédé de cuisson sans soufre de la lignine. Cette partie est effectuée au LGP2, notamment dans le cadre de la thèse de Claire Monot.

Des procédés alternatifs de valorisation de la liqueur noire produite, comme les procédés hydrothermaux, sont quant-à-eux étudiés au CEA et seront décrits dans ce manuscrit : la liquéfaction hydrothermale et la gazéification en eau supercritique. Ils ont été sélectionnés pour deux raisons principales : ce sont des procédés écoresponsables qui n'utilisent pas de solvants polluants (l'eau est seulement chauffée sous pression) et l'évaporation, coûteuse en énergie est supprimée. En effet, en conditions hydrothermales ($T > 200 \text{ °C}$, $P > 5 \text{ MPa}$), l'eau se comporte à la fois comme un réactif et un solvant. Ceci permet de dégrader les biomasses riches en eau, comme la liqueur noire, sans avoir à évaporer l'eau au préalable.

Ainsi l'objectif principal de ce travail de thèse est d'étudier la conversion hydrothermale de la liqueur noire afin de pouvoir la comparer au procédé actuel de valorisation de la liqueur noire dans les usines. Deux technologies ont été retenues : la gazéification en eau supercritique et la liquéfaction hydrothermale.

Cependant, de nombreux verrous scientifiques et techniques restent à relever. La compréhension des principaux mécanismes de dégradation de la liqueur noire est à améliorer. La description des principales étapes du mécanisme de dégradation de la liqueur noire sera faite dans ce manuscrit, afin de comprendre celle-ci. Cependant, le mécanisme réactionnel détaillé ne sera pas établi ici. De plus, des essais batch permettront de calculer les premiers bilans énergétiques des deux procédés, en fonction des paramètres expérimentaux. Ceux-ci permettront de comparer ces procédés hydrothermaux étudiés au procédé industriel de valorisation de liqueur noire. L'intérêt de ces technologies sera alors évalué, ainsi que la faisabilité de l'intégration de ces procédés dans une bioraffinerie papetière, notamment le recyclage des réactifs de cuisson, sera étudiée.

Le chapitre A est consacré à l'état de l'art. Tout d'abord, le procédé de fabrication de pâte à papier Kraft est décrit afin de comprendre son fonctionnement, de donner la composition de la liqueur noire, et de décrire sa valorisation actuelle. Ensuite les propriétés de l'eau en conditions hydrothermales sont détaillées. Les principales réactions de la gazéification en eau supercritique et de la liquéfaction hydrothermale de la biomasse cellulosique et de leurs molécules modèles sont présentées. L'état du développement des procédés correspondants ainsi que les principaux pilotes développés y sont aussi décrits. Enfin, deux procédés alternatifs de valorisation de liqueur noire, les procédés Chemrec et Zimpro sont décrits.

Le chapitre B présente les matériaux et les méthodes utilisées dans ce travail. Les liqueurs noires étudiées, réacteurs et procédures appliquées ainsi que les analyses effectuées sont exposés. Enfin, les différentes hypothèses de calculs des bilans énergétiques sont détaillées.

Le chapitre C se concentre sur l'étude de la gazéification en eau supercritique de la liqueur noire en réacteur batch, à des températures comprises entre 400 et 470 °C. Tout d'abord, l'influence des principaux paramètres de la gazéification est étudiée. Ensuite, le bilan énergétique et la récupération du sodium sont considérés. Puis, des essais en mini-réacteurs batch entre 450 et 600 °C sont décrits pour mieux comprendre le procédé. Enfin, un mécanisme réactionnel simplifié est proposé.

Le chapitre D porte sur la liquéfaction hydrothermale de la liqueur noire en réacteur batch, à des températures comprises entre 250 et 310 °C. Premièrement, une étude paramétrique de la liquéfaction sera présentée. Ensuite, l'étude du comportement de molécules modèles en conditions hydrothermales et l'analyse du biocrude obtenu permettent de présenter un mécanisme réactionnel simplifié de la liquéfaction hydrothermale de liqueur noire.

Les résultats de la gazéification en eau supercritique et de la liquéfaction hydrothermale sont comparés avec le procédé actuel de valorisation de la liqueur noire dans le chapitre E. L'intégration des deux procédés hydrothermaux dans une bioraffinerie papetière est évaluée selon 3 principaux critères : la récupération du sodium, nécessaire à la régénération des réactifs de cuisson ; le rendement énergétique total de l'unité et la production de molécules d'intérêt pour la chimie.

CHAPITRE A

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Introduction

Dans une usine de pâte à papier, les constituants du bois sont séparés. Des fibres riches en cellulose sont récupérées (ou pâte à papier) et le reste du bois est solubilisé dans la phase aqueuse basique, appelée liqueur noire. Cette liqueur noire contient la majorité de la lignine du bois, une partie des hémicelluloses ainsi que de la cellulose dégradée et les réactifs de cuisson. Elle est ensuite brûlée dans une chaudière Tomlinson, fournissant de la chaleur, de la vapeur d'eau pour le process et permettant de régénérer les réactifs de cuisson.

Cependant ce procédé représente de nombreux désavantages. En effet, les chaudières Tomlinson ont un coût d'installation et de maintenance élevé. La lignine de la liqueur noire est mal valorisée, c'est-à-dire seulement à des fins énergétiques et avec des rendements faibles. De plus, la chaudière est souvent le facteur limitant pour une augmentation de production et des moyens de désengorger la chaudière sont recherchés.

Par ailleurs, les usines de pâte à papier européennes sont concurrencées par des usines récentes des pays émergents (principalement Amérique du sud) pouvant produire de la pâte à papier à plus faible coût, notamment avec du bois d'espèces à rotations courtes (eucalyptus), donc moins cher. Les usines européennes cherchent des sources complémentaires de revenus, notamment par l'extraction de molécules biosourcées valorisables chimiquement ou par la production de biocarburants simultanément à la production de fibres celluloses. Cela permet notamment de trouver une ressource alternative au pétrole pour la production de produits chimiques, en utilisant un procédé propre. Ce concept est celui de la bioraffinerie papetière.

Dans le cadre du développement des bioraffineries papetières, d'autres procédés de valorisation de la liqueur noire pourraient être avantageusement appliqués. Ainsi, les procédés hydrothermaux semblent adaptés, car ils permettent de traiter des biomasses très humides sans avoir à évaporer l'eau avant traitement (l'eau va être à la fois un réactif et un solvant). Les procédés étudiés dans ce manuscrit sont la gazéification en eau supercritique et la liquéfaction hydrothermale.

Dans ce chapitre, nous commencerons par expliquer le procédé kraft (partie 1) afin de comprendre les besoins à satisfaire dans l'unité de régénération. Ensuite nous détaillerons les procédés de liquéfaction hydrothermale (partie 2.2) et la gazéification en eau supercritique (partie 2.3) appliquées au traitement des biomasses lignocellulosiques et de leurs molécules modèles. Enfin nous aborderons deux procédés alternatifs de valorisation de la liqueur noire, les procédés Chemrec (production de DME, un biocarburant liquide) et Zimpro (production de chaleur et de vanilline) (partie 3).

1. Cuisson du bois et procédé papetier

Le bois est la première source de matière fibreuse vierge dans la fabrication du papier : dans le monde, plus de 90% de la pâte à papier dite « vierge » est fabriquée à partir de bois (environ 50% de la matière première fibreuse provient du recyclage du papier). Celui-ci est composé de 3 polymères : la cellulose, les hémicelluloses et la lignine. Le procédé papetier auquel nous nous intéressons, a pour objectif de séparer la cellulose (blanche, hydrophile et semicristalline) et les hémicelluloses de la lignine (jaune, hydrophobe et amorphe) du bois afin de créer un matériau cohérent et résistant. Il y a deux types de procédés :

- Mécanique (ou à haut rendement) : les copeaux de bois passent au travers de défibreurs afin de séparer les fibres les unes des autres. La majorité de la lignine reste dans la pâte, le rendement en masse est donc très élevé (parfois supérieur à 90%). Il existe plusieurs technologies que nous ne détaillerons pas. Ce type de procédé est principalement employé dans la production de papier journal et de carton.
- Chimique : la lignine et une partie des carbohydrates (une partie des hémicelluloses et une faible fraction de la cellulose) sont dissous et séparés de la cellulose lors d'un procédé dit de **cuisson** (cooking), à l'aide de produits chimiques et à moyenne température et pression. Le milieu de délignification peut être *alcalin* ou *acide*. La délignification alcaline produit des fibres de meilleure qualité que les procédés acides (plus résistantes et souples), le procédé alcalin est donc le plus répandu :
 - Le procédé dominant est la **cuisson Kraft** : le bois est cuit en milieu fortement alcalin (pH > 13, 150-180 °C, 0,5-0,8 MPa). Les ions actifs sont les anions hydroxide OH⁻ et hydrosulfure HS⁻. Il se base sur le procédé soude, aujourd'hui encore utilisé sur les plantes annuelles (moins riches en lignine donc plus facile à cuire). L'ajout de Na₂S (source des ions HS⁻) permet de faciliter la délignification et de protéger les fibres. Ce procédé sera détaillé plus loin dans ce chapitre.
 - Un procédé acide, au bisulfite (ion actif : bisulfite HSO³⁻) est utilisé, principalement pour la production de cellulose pure, pour la production de textiles et de polymères lignocellulosiques. Certains co-produits peuvent être valorisés, c'est le cas de la vanilline par exemple. Il ne sera pas détaillé ici.

Une fois la cuisson effectuée, les fibres (qui constituent la pâte à papier) vont subir plusieurs traitements :

- **Lavage** : les fibres sont séparées de la solution de cuisson afin de recycler les réactifs et d'éviter les réactions parasites lors des étapes ultérieures.

- La pâte est ensuite épurée afin de séparer les contaminants et les copeaux non-cuits (incuits) du reste des fibres.
- La pâte est ensuite éventuellement blanchie, pour enlever les chromophores responsables de la couleur de la pâte (ceux naturellement présents dans le bois et ceux produits par le procédé de mise en pâte).
- La pâte épurée et éventuellement blanchie va ensuite être séchée pour être commercialisée (pâte marchande) ou être envoyée sur machine à papier pour former une feuille, puis pressée et séchée.

La figure suivante (cf. Figure A. 1) détaille les opérations d'une usine intégrée (du bois à la feuille de papier) moderne : le bois est réduit en copeaux (debarking - chipping), les copeaux sont mis en pâte (pulping) : cuisson Kraft (super batch cooking), épuration et lavage (deknottting, screening, washing), blanchiment à l'oxygène et à l'ozone (procédés oxytrac et zetrac) et à d'autres réactifs (bleaching) puis séchage de la pâte sous la forme de feuilles épaisses (pulp drying line).

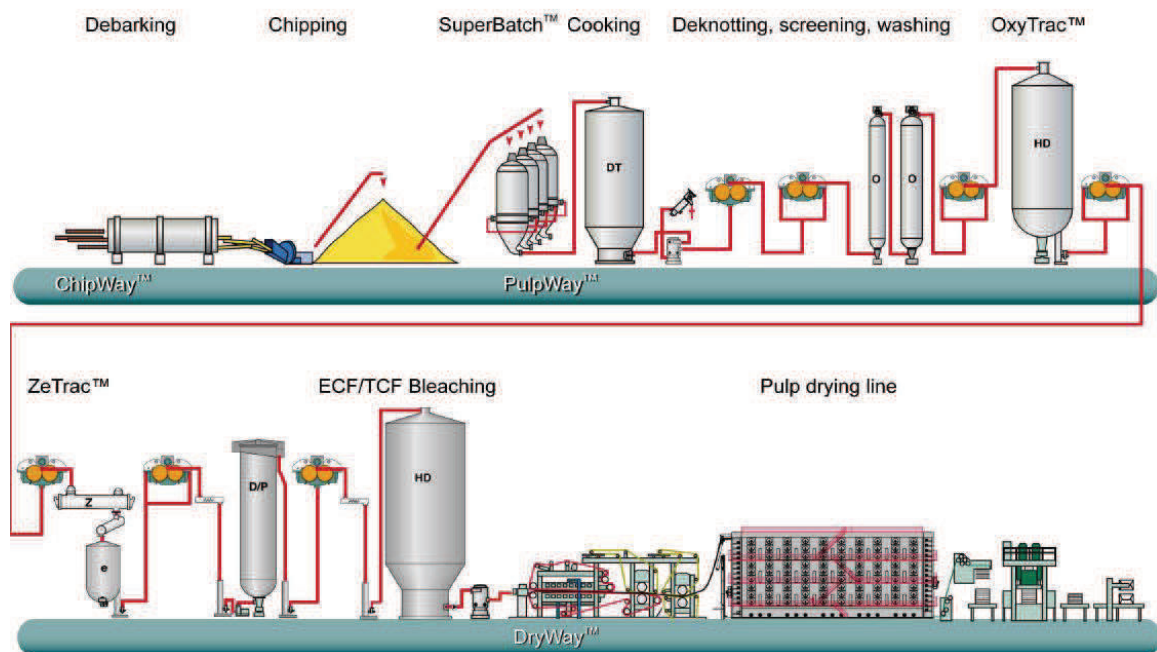


Figure A. 1. Schéma d'une ligne d'usine intégrée de papier kraft blanchi (source : Metso)

Dans la suite de cette partie, nous détaillerons le procédé de délignification kraft et le recyclage de la liqueur de cuisson mais nous ne traiterons plus du devenir de la pâte.

NB : sauf mention contraire, les pourcentages exprimés dans ce manuscrit sont des pourcentages massiques.

1.1. Composition chimique du bois

Le bois est constitué principalement d'hydrates de carbone (*cellulose* et *hémicelluloses*), et de *lignine*. Il contient aussi des composés extractibles appelés *extraits* (terpènes...) et des matières inorganiques [1].

Les arbres sont divisés en deux grandes classes : les **résineux ou softwood** (gymnospermes ou conifères) et les **feuillus ou hardwood** (angiospermes). La proportion de chaque constituant varie suivant le type de bois mais aussi suivant l'espèce de l'arbre. Les pouvoirs calorifiques supérieurs (PCS) des constituants sont notablement différents (cf. tableaux A.1 et A.2) :

| (% en matière sèche) | Résineux (softwood) | Feuillus (hardwood) |
|----------------------|---------------------|---------------------|
| Cellulose | 40- 44 | 43-47 |
| Hémicelluloses | 25-29 | 28-32 |
| Dont : Glucomannanes | ≈16 | ≈4 |
| Xylane | ≈8 | ≈25 |
| Lignine | 25-31 | 17-23 |
| Extraits | 1-5 | 2-8 |

Tableau A. 1. Composition chimique moyenne du bois de feuillus et de résineux [1]

| | cellulose | hémicellulose | lignine |
|--|--------------------------|---------------|-------------|
| PCS (MJ/kg) | 19 | 18,2 | 26,6 |
| composition moyenne du bois (% en masse) | 0,43 | 0,27 | 0,3 |
| | PCS moyen du bois | | 21,1 |

Tableau A. 2. PCS des principaux constituants du bois et PCS moyen du bois

1.1.1. La cellulose

La **cellulose** est un polymère linéaire d'unités glucose β liées par des liaisons glucidiques de type β -1-4. Son degré de polymérisation (DP) dans le bois est d'environ 10 000. La chaîne de cellulose présente une extrémité réductrice et une extrémité non réductrice : on dit qu'elle est *orientée* (cf. Figure A. 2).

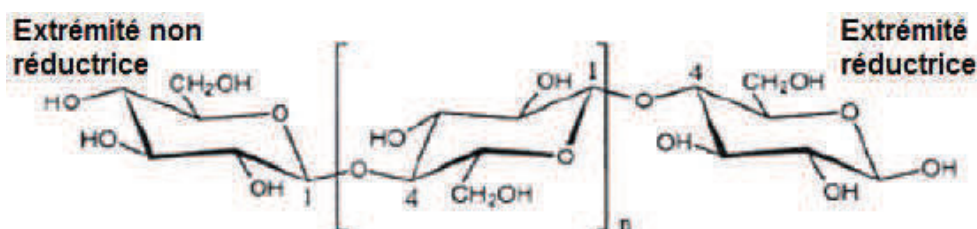


Figure A. 2. Structure chimique et orientation de la cellulose

1.1.2. Les hémicelluloses

Les hémicelluloses sont des polymères ramifiés de différents sucres (principalement glucose, xylose, mannose et arabinose). Leur degré de polymérisation est compris entre 50 et 150 [1]. Dans le bois, il en existe principalement deux types :

- Le **xylane** : polymère majoritaire des hémicelluloses de feuillus, composé de xylose avec des ramifications d'acide glucuronique et d'arabinose dans le cas des bois résineux (cf. Figure A. 3).

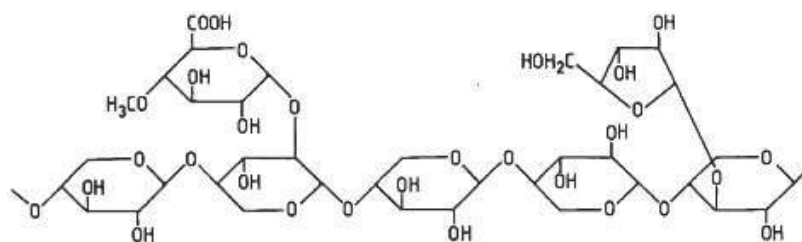


Figure A. 3. Composition chimique du xylane de résineux [2]

- Le **glucomannane** : copolymère aléatoire de mannose et de glucose (cf. Figure A. 4) avec une ramification toutes les 50 ou 60 unités environ (souvent de galactose). Les hémicelluloses de résineux sont principalement composées de glucomannane.

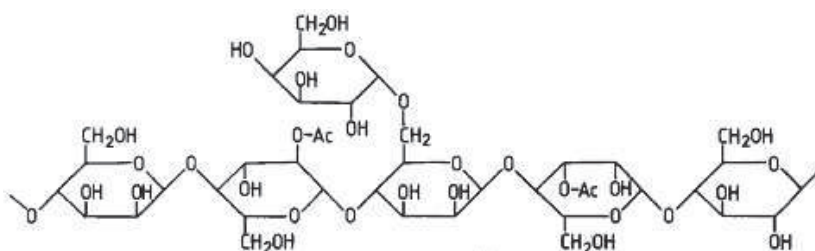


Figure A. 4. Représentation chimique du glucomannane de résineux [2]

1.1.3. La lignine

La lignine est un polymère amorphe d'unité **phényl-propane**, liées entre elles par des **liaisons éther** (C-O-C) ou des liaisons carbone-carbone. La lignine est différente selon le type de bois : dans le bois de résineux, l'unité phényle ne comporte qu'un seul groupement méthoxy (O-CH₃), on l'appelle **gaiacyle**. La lignine de feuillus présente en plus des unités gaiacyle des unités **syringyle**, comportant 2 groupements méthoxyles (cf. Figure A. 5 et Figure A. 6).

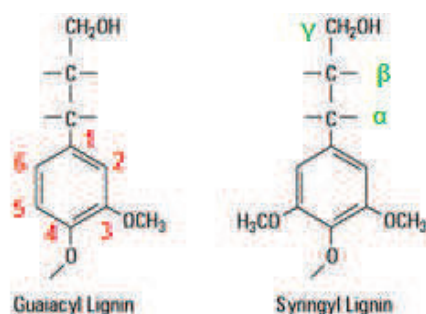


Figure A. 5. Schéma des unités gaiacyl et syringyl de la lignine

La liaison éther dominante est une liaison β -O-4 (en bleu), correspondant à 50% des liaisons dans la lignine du bois de résineux, et à 60% dans celle du feuillus [1].

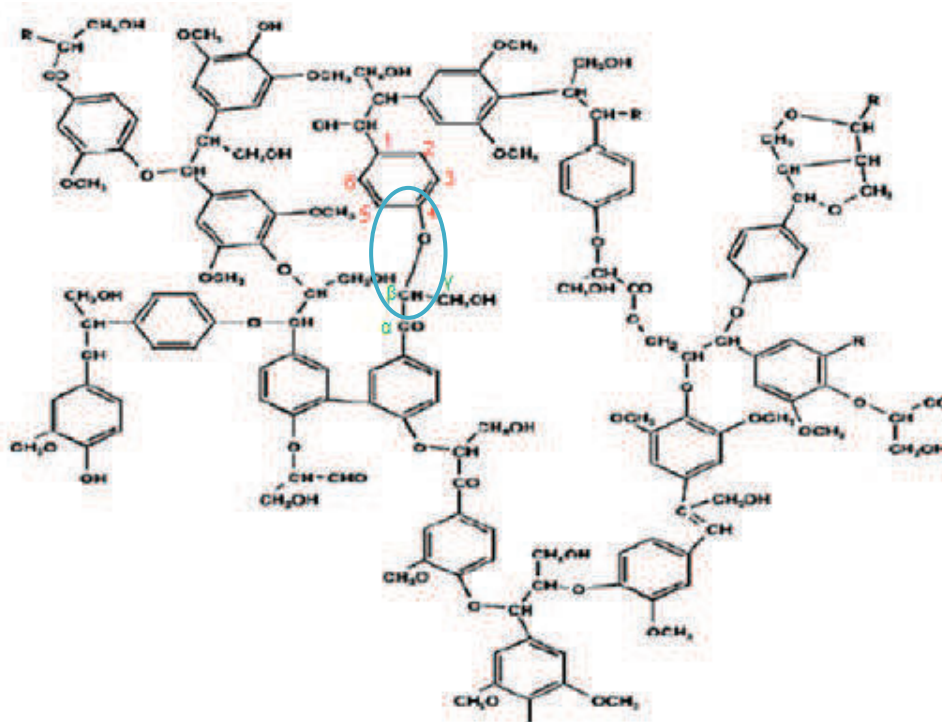


Figure A. 6. Composition chimique simplifiée de la lignine de feuillus [1]

1.1.4. Interaction entre les composés et objectifs du procédé kraft

Les chaînes de celluloses sont assemblées entre elles sous forme de microfibrilles où les chaînes sont parallèles entre elles et orientées dans le même sens (stabilisés par des liaisons hydrogènes). Ces microfibrilles sont associées entre elles dans une matrice amorphe d'hémicellulose et de lignine pour constituer les parois cellulaires (cf. Figure A. 7).

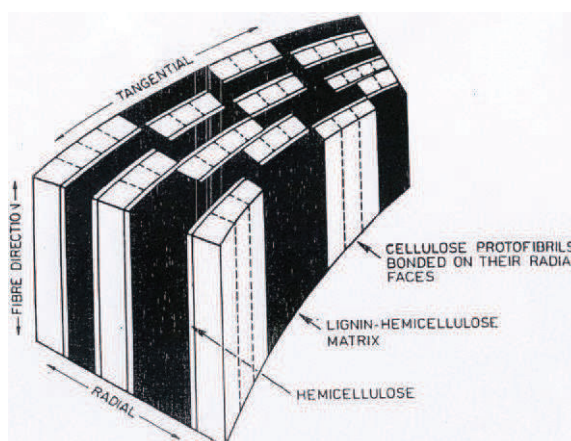


Figure A. 7. Structure schématique de la paroi cellulaire [1]

La cellulose est le constituant principal de la pâte à papier et les procédés de mise en pâte visent à séparer la cellulose des autres constituants du bois. Son extraction sélective va être difficile car les trois composants sont intimement liés.

1.2. Le procédé Kraft

Nous allons maintenant décrire le procédé de mise en pâte majoritaire dans le monde, le procédé Kraft.

1.2.1. Principe et objectifs

Le procédé soude a été mis en place vers 1850, à la même période que le procédé au bisulfite. Ce n'est qu'à partir de 1880 que le sulfure de sodium est utilisé, permettant d'avoir des fibres de meilleure qualité. Cependant, jusqu'aux années 1930, le procédé au bisulfite est le plus utilisé car les réactifs de cuisson étaient moins chers et la pâte presque blanche (beige claire). En effet, il faut attendre la mise en place du blanchiment et de la récupération des réactifs, diminuant considérablement le coût de la délignification, pour que le procédé kraft devienne prépondérant.

Les constituants du bois sont séparés lors de la cuisson dans une **liqueur** dite **blanche** (eau + NaOH + Na₂S), la pâte est lavée puis séchée (pâte marchande) ou envoyée sur machine à papier (usine intégrée). La liqueur après cuisson, ou **liqueur noire** est ensuite concentrée (évaporation d'une partie de l'eau) puis est brûlée dans une chaudière Tomlinson, fournissant de la chaleur et de la vapeur pour le process. Les réactifs de cuisson sont ensuite régénérés par l'intermédiaire de la **liqueur verte** (résidu solide après cuisson dissous dans de la liqueur blanche diluée).

Le schéma suivant (cf. Figure A. 8) montre les principales étapes du procédé kraft, que nous détaillerons ensuite.

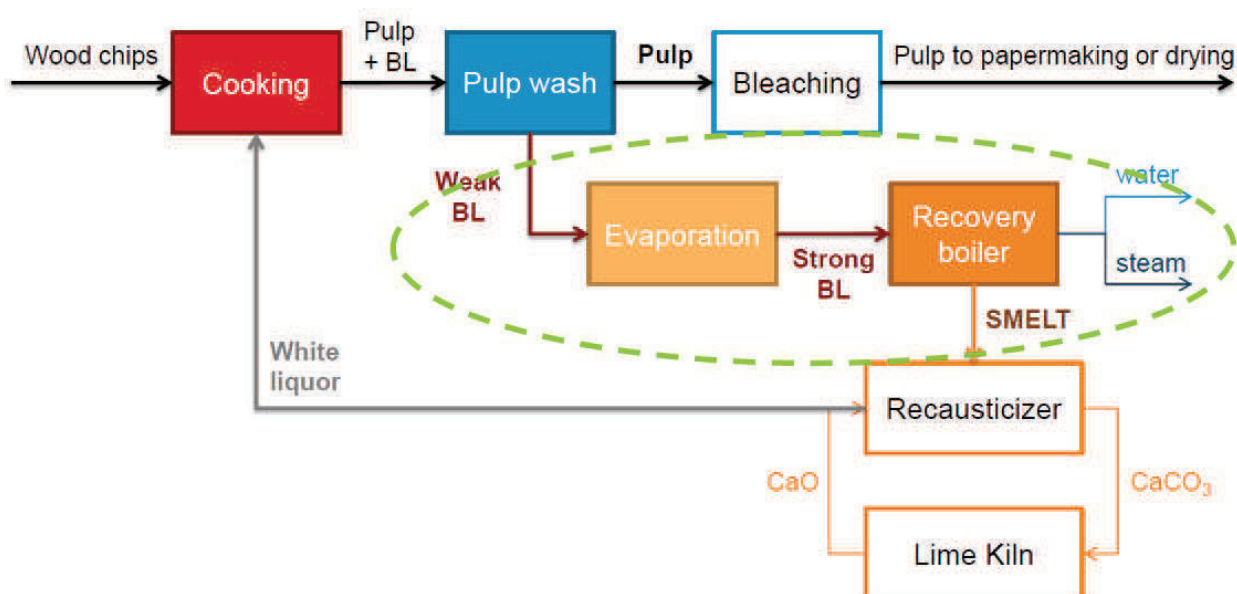


Figure A. 8. Schéma bilan du process Kraft

1.2.2. Délignification

Lors de la cuisson, la lignine est dégradée et dépolymérisée : on va couper les liaisons entre deux groupements phénoliques. La délignification va s'effectuer en deux étapes [1] :

- A partir de l'étape de chauffe, la liaison β -O-4 reliée à un groupe phénolique libre va être coupée. Entre 10 et 15% de la lignine va être retirée lors de cette **délignification initiale**. La cinétique de cette réaction ne dépend que de la concentration en lignine.
- Quand $T > 140$ °C, les groupements OH de la chaîne propane s'ionisent. Ces anions vont attaquer le carbone β puis couper les liaisons β -O-4, libérant des fragments phénoliques qui vont ensuite réagir. Environ 80% de la lignine va être retirée lors de la **délignification principale**, dont la cinétique dépend de la concentration en lignine, en hydroxyde de sodium et en sulfure de sodium.

Ainsi, la lignine est dépolymérisée et va être séparée des fibres. Cependant il existe des phénomènes de **recondensation** [1] où des liaisons C-C seront créées entre plusieurs unités phénoliques ou entre des hydrates de carbone et des unités phénoliques. Ces liaisons seront très difficiles à retirer par la suite. La présence de sulfure de sodium va limiter cette recondensation, une cuisson kraft sera plus courte pour atteindre la même délignification.

1.2.3. Comportement des hydrates de carbone et qualité de la pâte

La cellulose et les hémicelluloses sont sensibles aux conditions alcalines lors de la cuisson et vont subir deux réactions [1] que nous ne détaillerons pas ici :

- La réaction de **peeling** : entre 10 et 100 unités vont être retirées à partir de l'extrémité réductrice des carbohydrates. Cela dégrade une grande partie des hémicelluloses entraînant une perte de rendement ;
- La réaction d'**hydrolyse alcaline**, par laquelle les chaînes des hydrates de carbones sont coupées. Le DP de la cellulose va être fortement réduit, de 10 000 à 1500.

Trois critères vont être importants pour la production de pâte :

- Le rendement massique de pâte, que l'on cherche à maximiser en évitant la perte en masse des hydrates de carbone (hémicelluloses) lors de la cuisson ;
- La pureté de la pâte : mesuré par le pourcentage de lignine restant dans la pâte via la valeur de l'indice Kappa (IK) ;
- La qualité mécanique des fibres : fortement dépendant du DP de la cellulose.

Plus les conditions seront douces (température plus basse, cuisson courte, alcalinité faible), moins les carbohydrates vont être attaqués et plus les fibres seront résistantes et le rendement masse plus élevé. Les conditions de cuissons seront un compromis entre la délignification (faible IK) et la préservation des hydrates de carbone (rendement pâte et qualité des fibres).

1.2.4. Lavage de la pâte

L'objectif de cette étape est de séparer la pâte de la matière organique dissoute, des composés chimiques inorganiques et des contaminants. Cela permet à la pâte de suivre le process ultérieur, et aux composés inorganiques d'être entièrement récupérés et réinjectés en entrée de cuisson.

Cette étape est déterminante pour la suite du procédé : en effet le lavage doit être suffisamment efficace pour que toute la matière organique autre que les fibres aille dans la liqueur noire (celle-ci pourrait consommer inutilement des réactifs de blanchiment et cela diminuerait la charge de la chaudière) mais il est nécessaire de ne pas utiliser trop d'eau. En effet, la consommation d'énergie liée à l'évaporation de l'eau détériorerait le bilan énergétique de l'usine (en général on utilise 3 à 4 m³ d'eau « fraîche » par tonne de pâte [1]).

La liqueur noire est récupérée et envoyée dans la boucle de récupération. La pâte peut alors suivre les étapes ultérieures du process (blanchiment, raffinage et machine à papier) (cf. Figure A. 9).



Figure A. 9. Lavage de la pâte et récupération de la liqueur noire [3]

1.2.5. Composition de la liqueur noire kraft

Lors de la cuisson, la lignine subit des réactions de dégradation. Sa structure dans la liqueur noire est totalement différente de celle de la lignine native (du bois) [4]. La liqueur noire va alors contenir de nombreux composés aromatiques de faible masse moléculaire provenant de cette dégradation. La plupart d'entre eux sont des **phénoliques, de masse moléculaire moyenne comprise entre 200 et 2000 g/mol** [4]:

- La fraction monomère est composée non seulement de nombreux **phénols substitués** (composés guaiacyls ; composés syringyl ; autres composés phénolés de type catéchol, méthoxy catéchols et des dérivés de pyrogallol), mais aussi d'autres **composés aliphatiques** (sans cycle) de faible poids moléculaire dont principalement des *acides carboxyliques*.

- Il existe aussi plus de 200 composés dimériques aromatiques dans la liqueur noire dont les principaux sont les disyngylethanes, des pinosinols et des syringosinols ainsi que des diméthoxystilbenes.

NB : les termes de « lignine kraft » (kraft lignin), « lignine alcaline » (alkali lignine) se réfèrent à la lignine extraite depuis la liqueur noire d'une cuisson kraft ou soude alors que le terme de « lignine sulfite » (sulfite lignin) se réfère à de la lignine extraite lors d'un procédé au bisulfite.

Une grande partie des hémicelluloses sont dégradées en **acides carboxyliques** (de type sacchariniques, formiques, acétiques, glycoliques, lactiques) [4]. De petites quantités d'oligomères de sucres peuvent être trouvées dans la liqueur noire (principalement des oligomères de xylose) [4].

De plus, une partie importante de l'alcalinité de la liqueur blanche est consommée par la neutralisation des acides organiques formés par la dégradation des carbohydrates lors de la cuisson (ce qui entraîne par ailleurs une chute de pH), de sorte que la quantité résiduelle de soude est très faible.

La **fraction inorganique** de la liqueur noire est composée de carbonate de sodium (Na_2CO_3) et de la conversion du sulfate de sodium : principalement Na_2SO_4 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ et Na_2SO_3 [4]. Les cations sodium de la soude se retrouvent associés aux acides organiques et aux composés phénoliques issus de la lignine. De plus, de nombreux cations provenant du bois peuvent être aussi présents en très petites quantités (Ca, Mg, Cl et K). L'accumulation de ces cations inactifs dans le process de régénération peut entraîner des problèmes de bouchage et de corrosion [4].

Ainsi, il n'est pas possible de donner une composition chimique exacte et détaillée de chaque espèce chimique présente dans la liqueur noire, mais il est possible de déterminer les principales familles de produits chimiques et leurs proportions [5] (cf. Tableau A. 3) :

| Espèces chimiques présentes dans une liqueur noire | Proportions (%) |
|---|------------------------|
| Lignine alcaline | 30-45 % |
| Acides carboxyliques (dérivés des carbohydrates) | 25-30 % |
| Extraits | 3-5 % |
| Acide acétique | 5 % |
| Acide formique | 3% |
| Méthanol | 1 % |
| Sulfure | 3-5% |
| Sodium | 15-20% |

Tableau A. 3. Composition moyenne d'une liqueur noire kraft [5]

1.3. Cuisson sans soufre : process, avantages et implication sur la régénération

De nombreuses études ont été effectuées pour trouver un procédé de cuisson sans soufre [1]. Le procédé au bisulfite (acide) n'est pas envisageable car la pâte à papier ne serait pas d'assez bonne qualité pour supporter les contraintes mécaniques sur une machine à papier moderne [1]. Le procédé à la soude n'est pas envisageable non plus car la délignification serait trop lente et les fibres de mauvaises qualité [1]. Une solution consiste à l'introduction d'un catalyseur à la cuisson soude, dont le plus probable est l'antraquinone.

L'**antraquinone** (AQ) a une double action : elle permet de protéger les carbohydrates contre le peeling et facilite la délignification [5] :

- L'AQ oxyde les groupements réducteurs des carbohydrates, les protégeant contre le peeling et produit de l'antrahydroquinone notée AQ^- (AQ réduite) ;
- L' AQ^- va réduire la lignine qui va être plus réactive et plus facilement dépolymérisée. AQ^- va être oxydée pour reformer AQ et ainsi régénérée.

Le schéma suivant présente cette action (Figure A. 10) [5] :

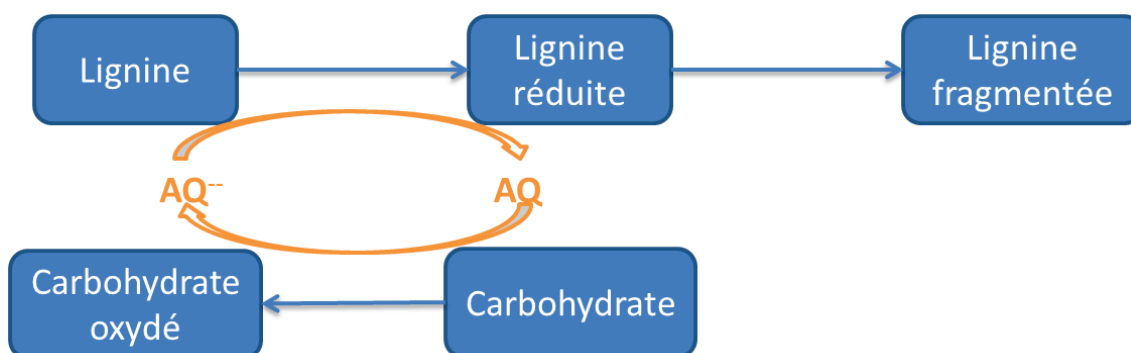


Figure A. 10. Mode d'action de l'antraquinone

L'antraquinone peut être utilisée comme catalyseur dans un procédé kraft classique (quantité $<0,1\%$ du bois), mais peut aussi remplacer le Na_2S . Il a déjà été montré que le procédé soude + AQ peut remplacer le procédé kraft sur le bois de feuillus. Des études sont en cours pour étendre ce procédé au bois de résineux, en particulier en effectuant une préhydrolyse acide ou neutre afin d'en extraire les hémicelluloses [6]. Cette préhydrolyse permet d'extraire des hémicelluloses du bois et de faciliter la délignification [6, 7]. Les hémicelluloses extraites pourront être utilisées dans l'industrie chimique : par exemple la production de bioéthanol [8] ou de tensioactifs [9].

Le sulfure de sodium n'est alors plus nécessaire à la délignification. Des procédés soude ou soude/ antraquinone peuvent être envisagés. La thèse de **Claire Monot** au LGP2 détaille cette préhydrolyse ainsi que son effet sur la fabrication et la qualité de la pâte.

La liqueur noire issue d'un procédé soude ou soude/AQ va contenir elle aussi les résidus des réactifs de cuisson et des produits de dégradation de la lignine et des polysaccharides (cellulose et hémicellulose) ainsi qu'une partie des extraits. Elle sera cependant différente d'une liqueur kraft, dû à l'absence de soufre durant la cuisson.

Par exemple le Tableau A. 4 et le Tableau A. 5 présentent la composition d'une liqueur noire d'une cuisson soude de paille. A noter cependant que la paille a une composition différente de celle du bois (notamment la proportion de lignine y est beaucoup plus faible).

| élément | % de matière sèche |
|-----------|--------------------|
| C | 39,05 |
| H | 4,54 |
| O | 37,97 |
| N | 1 |
| S | 0,78 |
| Na | 8,83 |
| K | 4,10 |

Tableau A. 4. Composition élémentaire d'une liqueur noire de paille (cuisson soude) [10]

La principale différence avec la liqueur noire kraft (cf. Tableau A. 3) vient de la quasi-disparition du soufre (celui-ci provient uniquement du bois). De plus, la concentration en sodium est plus faible, ce qui est dû à l'utilisation de la paille : celle-ci étant moins riche en lignine, la liqueur blanche est moins riche en soude.

| Composé | % de matière sèche |
|--|--------------------|
| lignine dégradée | 25,2 |
| Acides carboxyliques aliphatiques (RCOOH) | 39,3 |
| hémicellulose dégradée | 14,9 |

Tableau A. 5. Principaux constituants organiques d'une liqueur noire de paille (cuisson soude) [10]

De même, la proportion de lignine dégradée est ici plus faible. En effet, la paille étant moins riche en lignine que le bois, la liqueur noire est moins riche en lignine.

Grâce à la cuisson sans soufre, la valorisation de la liqueur noire devient plus simple. L'utilisation d'autres procédés de valorisation de la liqueur noire sont alors envisageables. Dans cette thèse, les procédés hydrothermaux comme la gazéification en eau supercritique et la liquéfaction sont envisagés car ils permettent de traiter directement la liqueur noire humide sans évaporation préalable.

1.4. Boucle de récupération des réactifs (recovery process)

La **boucle de récupération** des réactifs à partir de la liqueur noire dans le procédé Kraft (liqueur noire avec soufre), ou **Kraft recovery cycle**, n'a été mis en place qu'après 1930 et a permis de rendre le procédé kraft plus économique grâce à la récupération des réactifs de cuisson et d'énergie – sous forme de vapeur et d'électricité [11, 1]. Les usines actuelles sont autosuffisantes en énergie [11].

La liqueur noire faiblement concentrée (ou **weak black liquor**) arrive depuis l'étape de lavage et va subir 4 opérations [11]:

- Evaporation de la liqueur noire jusqu'à atteindre une concentration en matière sèche comprise entre 65 et 80 %.
- Combustion de la liqueur noire dans la chaudière de récupération :
 - Combustion de la matière organique pour générer de la chaleur ;
 - Réduction du soufre inorganique en sulfure de sodium (Na_2S) ;
 - Production de la lave fondue inorganique (molten inorganic flow) constituée de carbonate de sodium (Na_2CO_3) et de sulfure de sodium (Na_2S). C'est à partir de cette lave que les réactifs de cuissons seront régénérés.
- Caustification du carbonate de sodium en hydroxyde de sodium (NaOH) à l'aide de chaux.
- Régénération de la chaux.

1.4.1. Evaporation de la liqueur noire.

L'objectif de cette étape est d'évaporer une partie de l'eau de la liqueur noire afin d'atteindre une concentration suffisamment élevée pour permettre une combustion efficace de celle-ci.

La liqueur noire dite « faible » (**weak black liquor**) sort du lavage avec une concentration comprise entre 12 et 20% de matière sèche [11, 12]. A cette concentration, la combustion de la liqueur est impossible.

La concentration de la liqueur noire est augmentée jusqu'à 65-75% (voire 80% pour les installations les plus récentes) par évaporation d'une partie de son eau dans plusieurs échangeurs en série (alimentés par la vapeur produite dans la chaudière) [1], c'est le **multiple stage evaporation**. La liqueur noire sortant de l'évaporation est dite « forte » (**strong black liquor**) ou visqueuse, et va être envoyée à la chaudière où elle sera consommée.

NB : l'évaporation de la liqueur noire représente 30% environ de la demande totale en chaleur d'une usine de pâte [13].

1.4.2. Principe et objectifs de la combustion de la liqueur noire :

La **liqueur noire** est composée de carbone, hydrogène et oxygène mais aussi de sodium, de soufre et de potassium (provenant du bois). Sa combustion va s'effectuer dans la **chaudière de récupération** de la papeterie. Celle-ci a trois fonctions [12] :

- Transformation de la liqueur noire en liqueur verte : récupération des réactifs de cuisson, par l'intermédiaire du carbonate de sodium (Na_2CO_3) et du sulfure de sodium (Na_2S). Ces deux sels sont récupérés sous forme de sels fondus.
- Production de la vapeur surchauffée : dans la chaudière, de l'eau est vaporisée par l'énergie dégagée sous forme de chaleur lors de la combustion. L'eau vapeur atteint une pression de 7 à 8,5 MPa et une température d'environ 470-500 °C.
- Récupération de la chaleur de combustion et production de l'énergie électrique : par la détente de la vapeur dans un turbo alternateur. L'électricité et la vapeur fournies vont permettre d'alimenter l'usine dans sa globalité. L'excès d'électricité est vendu.

Nous allons maintenant détailler le fonctionnement de la chaudière.

1.4.3. Fonctionnement de la chaudière

Le principe de la chaudière de récupération (ou **recovery boiler**) a été énoncé par G. H. Tomlinson et la première chaudière a été construite en 1934. Nous allons maintenant expliquer le fonctionnement de la chaudière de récupération [1, 5, 12, 14, 15], à l'aide du schéma suivant (cf. Figure A. 11) :

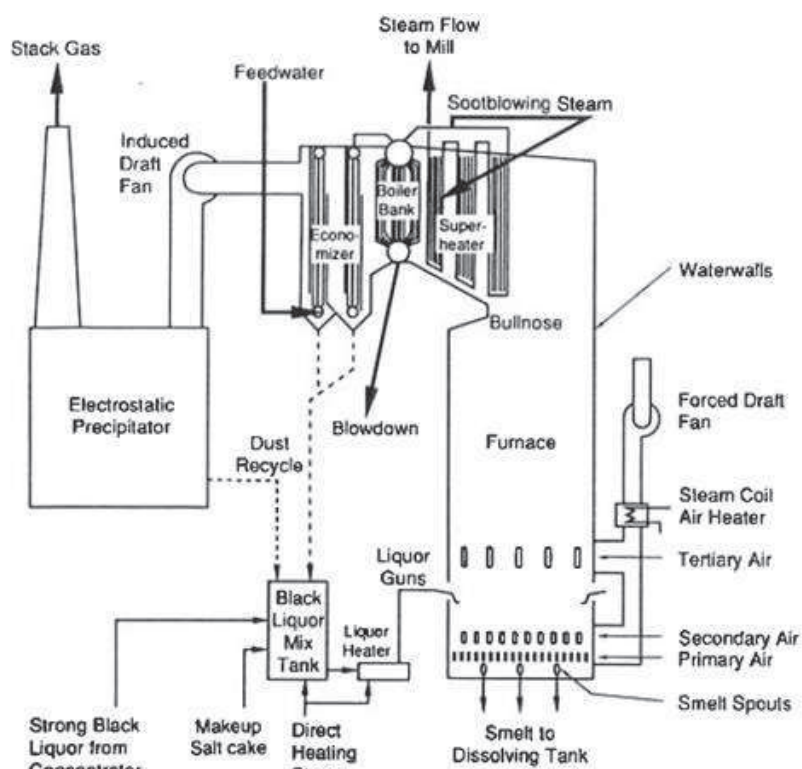


Figure A. 11. Schéma d'une chaudière de récupération [12]

La liqueur visqueuse est injectée sous forme de gouttelettes dans le **foyer** de la chaudière où la combustion aura lieu. Celle-ci s'effectue « en vol » (in flight burning), c'est-à-dire sans contact avec la paroi de la chaudière. L'eau résiduelle de la liqueur noire est d'abord évaporée, ce qui demande environ 10% de l'énergie produite dans la chaudière. Une pyrolyse ($T > 600\text{ °C}$) va alors décomposer les composés organiques en composés volatiles et en un résidu comprenant les composés inorganiques et du carbone (char). Le char subit une combustion, devient plus dense et chute dans le cœur de la chaudière. On appelle cela le **salin** (ou molten smelt) contenant la matière inorganique fondue (NaCO_3 , Na_2SO_4 et Na_2S) et une partie du carbone. Le Na_2SO_4 est converti en **Na_2S** . La matière résiduelle va s'accumuler en tas, que l'on appelle le **char bed**. Le salin va couler en bas du lit et sortir à travers des « *smelt spouts* » puis dissous avec de la liqueur blanche peu concentrée, ce qui forme de la **liqueur verte** (qui sera ensuite caustifiée pour redevenir de la liqueur blanche).

Le foyer est donc complexe et décomposé en plusieurs zones, répondant à des exigences particulières (cf Figure A. 12) :

- La pyrolyse (zone réductrice en bas de la chaudière), permet de créer la matière volatile organique, est déterminante pour le rendement énergétique de la chaudière.
- La récupération chimique des inorganiques (smelting aera) doit se faire dans une zone réductrice déficiente en oxygène. Si une oxydation se produit, le soufre se retrouvera en sulfate (Na_2SO_4) qui est inactif lors de la cuisson kraft [12, 16].
- La matière organique volatile va subir une combustion dans un milieu riche en oxygène (en haut de la chaudière). La matière organique doit être totalement oxydée afin d'avoir un rendement énergétique maximal (= chaleur suffisante pour créer la vapeur) [12].

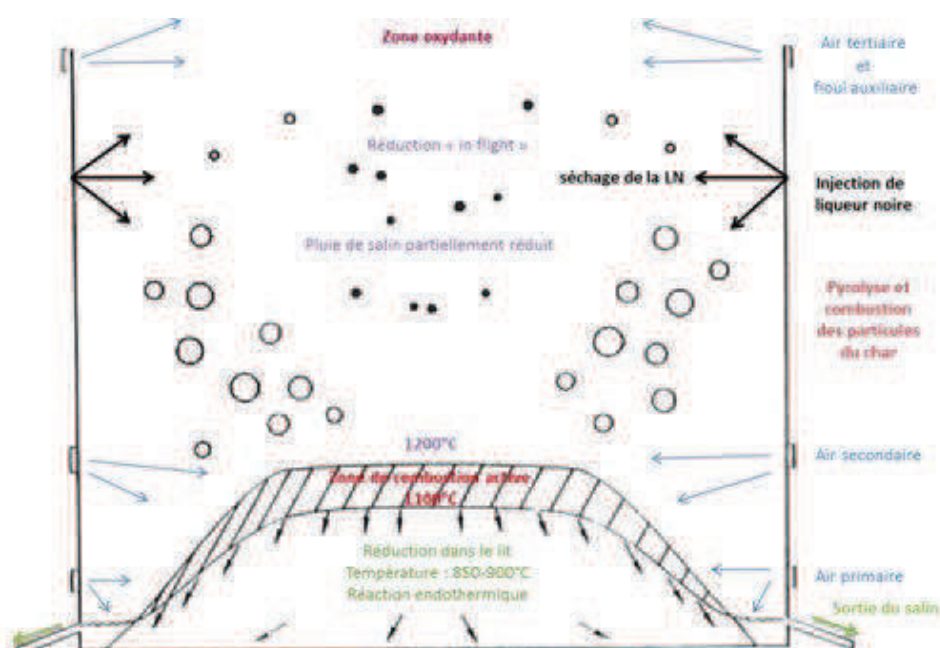


Figure A. 12. Zones dans le foyer : séchage, pyrolyse, oxydation [16, 5]

Le gaz formé (*flue gaz*) va partir vers le haut du foyer et un échange de chaleur est alors effectué entre ce gaz et l'eau arrivant par le *feedwater*. Trois zones d'échange de chaleur (superheater, boiler bank, l'economizer) permettent la génération de vapeur.

1.4.4. Caustification (caustizing) et régénération de la chaux

La **liqueur verte** est principalement composée de Na_2CO_3 (13,5%_{WT}) et de Na_2S (4,3%_{WT}) [3]. L'objectif de la caustification est de convertir le carbonate de sodium en soude pour régénérer la liqueur blanche. Elle se déroule en 3 étapes [11]:

- Dissolution des sels fondus (molten smelt) provenant de la chaudière avec de la liqueur blanche peu concentrée. On obtient la **liqueur verte** qui est ensuite filtrée;
- Réaction de la liqueur verte et de la chaux éteinte pour reformer la soude ($\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 + 2\text{NaOH}$). Il s'agit alors de **liqueur blanche** en présence de boue de chaux (lime mud) ;
- Nettoyage et filtration de la liqueur blanche (séparation de la boue de chaux).

La chaux est ensuite régénérée en la chauffant à environ 1100 °C dans le *lime oven* ($\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$) [11]. Cette opération demande de la chaleur et consomme donc de l'énergie (environ 20 MJ/adt [11] – *adt signifiant 1t de pâte séchée à l'air libre*).

1.4.5. Risques de la chaudière

Un des dangers principaux du procédé Thomlinson est la réaction de **smelt-water explosion** [11]. En effet, quand l'eau rentre en contact avec le salin fondu, elle peut s'évaporer rapidement et entraîner une forte augmentation de pression dans la chaudière.

L'inconvénient majeur de l'utilisation du soufre et la nécessité d'opérer en conditions partiellement réductrices ce qui complexifie fortement la chaudière [1, 17].

1.4.6. Cogénération

La cogénération (*combined heat and power*) est la production simultanée d'énergie mécanique ou électrique et d'énergie thermique. Son **efficacité énergétique totale** varie entre **50 et 95%** en fonction des technologies et des utilisations de la chaleur [18]. Cependant, comme l'électricité est l'énergie dont la valeur marchande est la plus élevée, sa production maximale va être utilisée.

Par exemple, pour les usines Italiennes en 2010, l'efficacité moyenne totale de la cogénération est de 78% dont 33 % d'électrique et 45% de thermique [19]. La part électrique (jusqu'à 40%) dépend de la taille de l'installation : les petites installations vont rechercher l'autonomie thermique alors que les plus grandes installations vont revendre l'électricité.

1.5. Conclusion et bilan sur le procédé Kraft

Environ 1,4 Mt de pâte à papier a été produite par le procédé Kraft **en France en 2011** [20] ce qui correspond à environ **2,1 Mt de liqueur noire sèche**. Dans le monde en 2008 la production de pâte à papier s'élève à 200 Mt dont 75 % de pâte chimique [21].

Une usine de pâte à papier produit entre 1000 et 2000 tonnes de pâte par jour et entre **1500 et 1800t de liqueur noire** par tonne de pâte. Cette liqueur noire représente **un potentiel énergétique de 250 à 500 MW** par jour par usine de pâte [13].

Dans la pâte à papier, il y aura environ 90% de la cellulose du bois, 33% des glucomannanes, 60% des xylanes, 5% des extraits et de la lignine [11]. Le reste du bois sera dans la liqueur noire. Plus de 90% des ions HO⁻ vont être consommés, majoritairement pour la neutralisation des unités phénoliques issues de la lignine et des acides carboxyliques provenant de la dégradation des carbohydrates [11].

1.5.1. Besoin énergétique

La fabrication de pâte à papier demande entre 5,5 et 10,5 GJ/adt de chaleur hors blanchiment (5,8-11,5 avec blanchiment) ainsi qu'entre 140-300 kWh/adt électrique (180-450 avec blanchiment) [11]. Plus d'un tiers de cette énergie est dédié à l'évaporation de la liqueur noire avant la chaudière. Le détail des postes est donné dans le tableau suivant :

| | chaleur | | électricité | |
|-------------------------------|----------------|---------------|----------------|----------------|
| cuisson | 1,7-2,4 | GJ/adt | 35-70 | kWh/adt |
| épuration | 0 | GJ/adt | 20-100 | kWh/adt |
| blanchiment | 0,4-1 | GJ/adt | 40-150 | kWh/adt |
| (séchage si pâte marchande) | (2-2,5) | GJ/adt | (80-130) | kWh/adt |
| évaporation (15-20% à 70-80%) | 2,7-4 | GJ/adt | 17-24 | kWh/adt |
| chaudière de récupération | ≈ 1 | GJ/adt | 55-70 | kWh/adt |
| caustification | 0,02 | GJ/adt | 8-22 | kWh/adt |
| régénération de la chaux | 0,02 | GJ/adt | 8-13 | kWh/adt |
| total (hors séchage) | 5,8-8,4 | GJ/adt | 180-450 | kWh/adt |

Tableau A. 6. Besoin énergétiques lors d'une cuisson kraft [11]

La consommation d'énergie pour la fabrication du papier est comprise entre 6,5 et 8,5 GJ/adt de chaleur et 650 et 950 kWh/adt [11] (la commission européenne recommande une consommation de **6,99 GJ/t et 810 kWh/t** – best available techniques, 2007 [19]).

1.5.2. Bilan énergétique

Les usines les plus modernes produisent plus de chaleur et d'électricité que l'énergie nécessaire. Cette énergie est apportée par la combustion de la liqueur noire (firing black liquor in recovery boiler) et par la combustion des écorces et des résidus de bois (backward wood waste in power boiler). Un **brûleur auxiliaire** fonctionnant au gaz, aux écorces ou au fioul permet de compenser d'éventuels manques énergétiques. Ainsi, la chaleur excédentaire est transformée en électricité par cogénération, dont l'excès est revendu et représente une ressource complémentaire pour l'usine.

Le tableau suivant donne le bilan énergétique d'une usine complètement intégrée où les écorces et déchets du bois sont brûlés sur site [11] (cf. Tableau A. 7) :

| | | |
|--|-------------|----------------|
| Génération de chaleur | 22,2 | GJ/adt |
| dont combustion de la liqueur noire | 18,0 | |
| dont combustion écorces et déchets du bois | 4,2 | |
| Consommation de chaleur | 22,2 | GJ/adt |
| dont fabrication de pâte | 9,0 | |
| dont fabrication papier | 6,5 | |
| Génération d'électricité par back pressure | 4,4 | |
| Génération d'électricité par condensation | 2,3 | |
| Génération d'électricité | 1425 | kWh/adt |
| Génération d'électricité par back pressure | 1200 | |
| Génération d'électricité par condensation | 225 | |
| Consommation d'électricité | 1200 | kWh/adt |
| dont fabrication de pâte | 550 | |
| dont fabrication du papier | 650 | |
| Electricité vendue | 225 | |

Tableau A. 7. Bilan énergétique d'une usine intégrée récente [11]

1.5.3. Conclusion

Ainsi le procédé kraft présente de nombreux avantages [1] : les fibres fabriquées sont de bonne qualité, l'usine est **autosuffisante** d'un point de vue énergétique et l'apport en produits chimiques est limité (ils sont récupérés et réutilisés par l'intermédiaire de la chaudière). Cependant la chaudière de régénération présente de nombreux inconvénients dont un rendement énergétique faible dû à la forte quantité d'**eau à évaporer**. La chaudière est complexe et est souvent l'investissement le plus lourd d'une usine de pâte (ordre de grandeur 150 M€ [17]).

Des procédés de valorisations de la liqueur noire évitant l'évaporation pourraient permettre d'améliorer le rendement énergétique. Nous allons donc étudier les procédés hydrothermaux.

2. Valorisation hydrothermale de la biomasse

En conditions ambiantes, l'eau est un solvant polaire, c'est-à-dire qu'elle est un bon solvant pour les composés organiques polaires et pour les sels inorganiques mais un mauvais solvant pour les composés organiques apolaires. En chauffant cette eau, sa densité et sa constante diélectrique diminuent. L'eau se comporte alors en composé organique apolaire, améliorant la solubilité des molécules organiques apolaires et diminuant la solubilité des sels inorganiques. De plus, le produit ionique est supérieur en conditions sous-critique qu'à température ambiante alors qu'il diminue fortement au-dessus du point critique. Les réactions ioniques sont alors favorisées en conditions sous-critiques.

On définit les procédés hydrothermaux comme des procédés dans un milieu aqueux, à température supérieure à 200 °C et à pression comprise entre 5 et 40 MPa (suffisamment élevée pour que l'eau soit à l'état liquide ou supercritique, c'est-à-dire que la pression est supérieure à celle de vapeur saturante ou à la pression critique) [22]. Ces procédés exploitent les propriétés de l'eau en conditions hydrothermales, et sont détaillés ci-après.

2.1. Différents procédés hydrothermaux

Les procédés hydrothermaux peuvent être divisés en 7 grandes familles en fonction des conditions opératoires [22, 23, 24, 25, 26, 27, 28] (cf. Figure A. 13) :

- **Carbonisation hydrothermale** (HydroThermal Carbonization HTC) : eau à pression de saturation (2-10 MPa), à température modérée (180-250 °C), pendant plusieurs heures. Est perçu comme un moyen simple, efficace et bon marché d'augmenter la concentration en carbone dans la biomasse et donc sa densité énergétique (de 50 à 100% d'augmentation) via la production d'un biochar [24, 28].
- **Réformage aqueux** (aqueous phase reforming), entre 215 et 265 °C : des composants organiques (glucose, sorbitol, glycérol) sont gazéifiés avec un catalyseur hétérogène (Pt, Ni..). Les gaz produits sont principalement H₂ et CO₂.
- **Liquéfaction hydrothermale** (HydroThermal liquefaction HTL ; 250-350 °C; 10-25 MPa) les molécules organiques sont hydrolysées ce qui permet la formation d'un bio-crude ou biopétrole utilisable en biocarburant. Détaillée dans la partie A.2.2.
- **Gazéification en eau supercritique** (SuperCritical Water Gasification SCWG) : T > 374 °C, P > 22,1 MPa. Production d'un gaz combustible composé principalement de CH₄, H₂ et CO₂ dont les proportions varient avec la température. Entre 350 et 500 °C : on obtient principalement CH₄ et CO₂ avec ou sans catalyseur hétérogène métallique. Entre 500 et 700 °C production de CO₂ et de H₂ avec ou sans catalyseur homogène alcalin. Détaillée dans la partie A.2.3.

- L'**oxydation partielle en eau supercritique (SCWPO** : SuperCritical Water Partial Oxidation) [29] consiste à effectuer une oxydation partielle (ajout d'air ou O₂ en quantité sous-stœchiométrique) en condition eau supercritique. Celle-ci va générer de la chaleur permettant la décomposition de la biomasse et la gazéification. Le taux de conversion du carbone peut être multiplié par 4 dans le cas du glucose à 400 °C [29] (par rapport à la SCWG). Le rendement en gaz sera plus élevé (formation de CO₂) mais le rapport H₂/CO₂ sera inférieur à celui de la SCWG [29, 30].
- L'**oxydation hydrothermale (OHT)** permet l'oxydation complète d'un composé organique dans le milieu eau supercritique + agent oxydant (CO₂, air, H₂O₂). L'eau supercritique se comportant comme un solvant, le mélange eau / composé organique / oxydant est homogène. De nombreux déchets organiques peuvent être totalement convertis en quelques minutes, produisant du CO₂, H₂O et N₂, sans génération de NO_x, CO et dioxine) [31]. Elle est notamment utilisée pour la destruction d'armes chimiques [22].
- L'**oxydation en voie humide (OVH)** permet l'oxydation de composés organiques en eau sous-critique (250-370 °C, 7-22 MPa) qui sont typiquement dégradés à plus de 90% environ en une heure. Des composés de faible masse molaire (acide acétique...) peuvent se retrouver dans la phase liquide. Ce procédé, comme l'OHT, est notamment utilisé dans la destruction des résines échangeuses d'ion [31] et a été appliqué à la destruction de la liqueur noire non soufrée (cf. partie A.3.2)

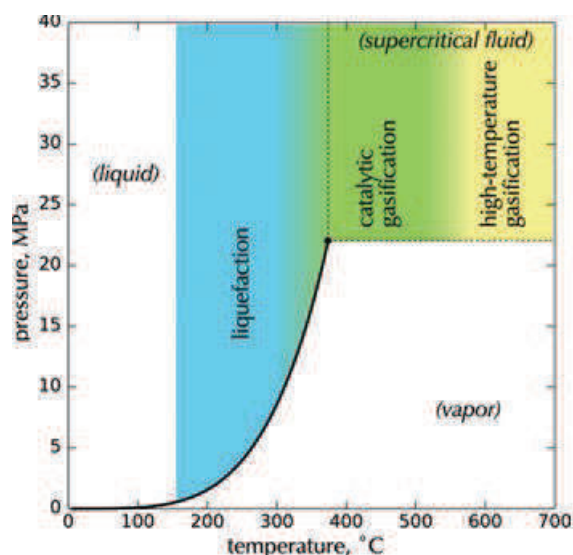


Figure A. 13. Procédés hydrothermaux en fonction de la température et de la pression [22]

Dans chacun de ces procédés, les réacteurs doivent être constitués de telle façon à résister aux conditions de pression et de température. Ils sont majoritairement constitués d'alliages (acier inox ou inconel) mais certains pilotes de très petite taille sont constitués de quartz [26].

Nous allons maintenant détailler 2 de ces procédés : la liquéfaction hydrothermale ainsi que la gazéification en eau supercritique.

2.2. Liquéfaction hydrothermale de la biomasse

2.2.1. Propriétés de l'eau sous-critique

On définit l'eau sous-critique (subcritical water ou hot compressed water en anglais) comme de l'eau dont la température est comprise entre son point d'ébullition à pression ambiante (100 °C) et son point critique (374 °C), et dont la pression est supérieure à sa pression de vapeur saturante. Dans les conditions sous-critiques **l'eau se comporte à la fois comme un réactant et un solvant** [32, 33, 34, 35, 36] (cf. Figure A. 14, Figure A. 15 et Figure A. 16) :

- Sa constante diélectrique diminue continuellement de 78 F.m⁻¹ en conditions ambiante à 14 F.m⁻¹ à 350 °C / 20 MPa, ce qui augmente la solubilité des composés organiques hydrophobes et diminue celle des sels inorganiques.
- Le produit ionique de l'eau est environ 600 fois plus élevé en conditions sous-critiques (alors qu'il est à 10⁻¹⁴ à 25 °C / 0,1 MPa, il est à 10^{-11,2} à 250 °C / 25 MPa et 10⁻¹² à 350 °C / 25 MPa). Son maximum est dans la zone 250-300 °C en fonction de la pression. La forte concentration en ions H₃O⁺ et HO⁻ implique que les réactions ioniques sont accélérées par rapport aux conditions 'plus douces'.
- Sa densité diminue mais reste plus élevée que celle du gaz (de 1 à température ambiante jusqu'à 0,6 à 350 °C).
- Sa viscosité diminue (la viscosité dynamique de l'eau va passer d'une valeur de 890 µPa.s à température ambiante à une valeur de 64 µPa.s à 350 °C). Le milieu réactionnel est **homogène**. Les pertes de charges sont diminuées et les phénomènes de **transfert favorisés**.
- Sa capacité calorifique va légèrement augmenter (de 4,22 kJ.kg⁻¹.K⁻¹ à 25 °C à 4,86 kJ.kg⁻¹.K⁻¹ à 250 °C) mais contrairement à l'eau proche-critique, elle sera peu influencée par la pression jusqu'à 350 °C (voir partie A.2.3.1).

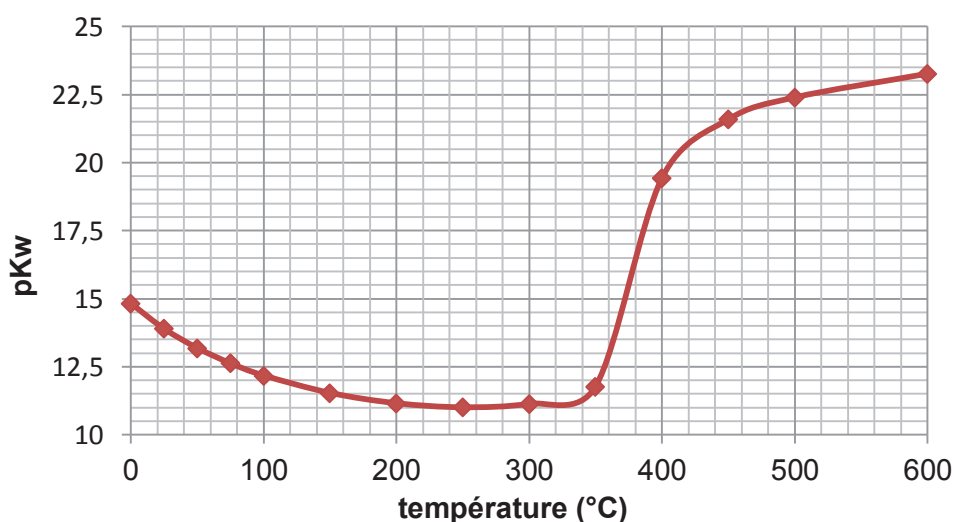


Figure A. 14. Produit ionique de l'eau en fonction de la température, à 25 MPa [34]

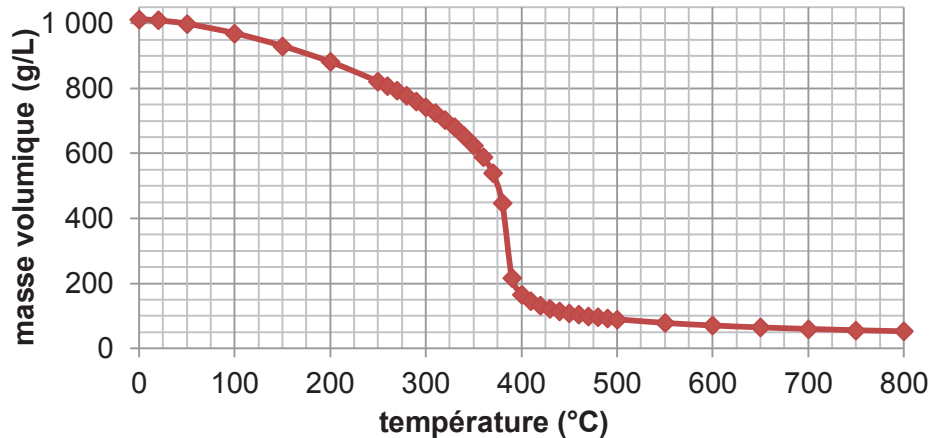


Figure A. 15. Masse volumique de l'eau en fonction de la température à 25 MPa [35]

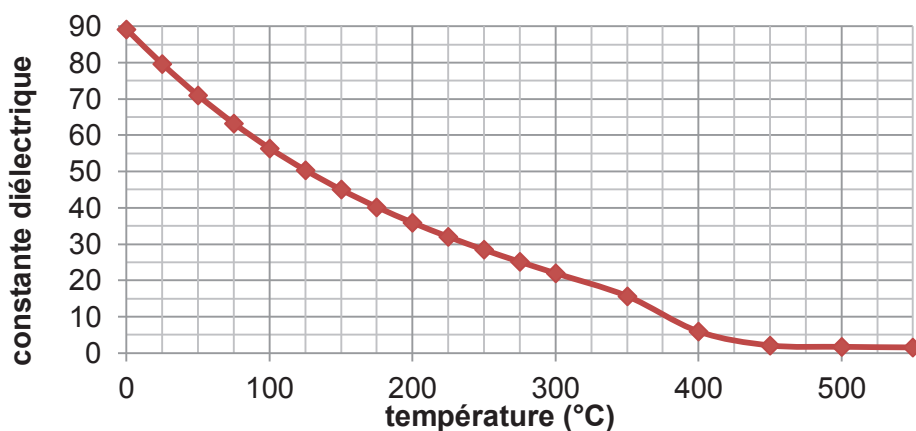


Figure A. 16. Constante diélectrique de l'eau en fonction de la température à 30 MPa [36]

Le procédé de liquéfaction hydrothermale va exploiter les propriétés particulières de l'eau en conditions sous-critiques.

2.2.2. Principe de la liquéfaction hydrothermale

Le procédé de liquéfaction hydrothermale permet de convertir des matrices organiques riches en eau en un biocrude pouvant être valorisé énergétiquement et en une phase aqueuse riche en composés organiques [37]. Les réactions se passent en phase aqueuse et afin de rester en phase liquide, la pression est fixée au-dessus de la pression de vapeur saturante de l'eau.

Dans le cadre de la biomasse lignocellulosique, les polymères comme la lignine, la cellulose et les hémicelluloses vont être hydrolysées à partir de 150 °C, formant des monomères et oligomères solubles en phase aqueuse (méthoxyphénols et leurs oligomères, sucres et leurs oligomères). Ces composés vont alors se dégrader et/ou recondenser. Les réactions principales en conditions sous-critiques sont [32]:

- **Dépolymérisation** de la biomasse, notamment par hydrolyse ;
- **Décomposition des monomères** par clivage, déshydratation et décarboxylation ;
- **Recombinaison** des fragments réactifs.

2.2.3. Intérêts de la liquéfaction hydrothermale de la biomasse

La liquéfaction hydrothermale permet de traiter des biomasses humides sans avoir à évaporer l'eau de celles-ci, ce qui permet « d'économiser » l'enthalpie de changement d'état. En effet, il faut 2,15 MJ pour évaporer 1 kg d'eau à 0,1 MPA alors qu'il en faut seulement 1 MJ pour chauffer cette eau de 20 à 280 °C à 25 MPa [38]. Le biocrude formé lors de la liquéfaction est moins riche en oxygène et en eau que la biomasse initiale ce qui entraîne une densité énergétique plus importante [37]. De plus, les polymères organiques sont dépolymérisés entraînant la formation de **monomères d'intérêts pour l'industrie chimique** [39, 40, 37, 41]. Cependant, la corrosion y est plus sévère qu'en conditions supercritique, dû à la forte concentration ionique. Des alliages à base de Nickel (Inconel, Hastelloy) ou de Titane sont généralement utilisés [32].

La liquéfaction hydrothermale a été appliquée à de nombreuses biomasses humides de 2^e et 3^e génération : déchets agro-alimentaires et ménagers, lisiers de porc, sciure de bois et micro-algues notamment [32]. Néanmoins, peu d'études qui correspondent à nos axes de recherche ont été effectuées. En effet, la majorité d'entre elles utilisent un solvant (éthanol [40], méthanol, phénol [42, 43]) conjointement à l'eau. En outre, elle est principalement étudiée pour la production de biohuile à forte densité énergétique et peu d'équipes ont publié à propos de la dépolymérisation de lignine à partir de la biomasse lignocellulosique.

Dans la suite, nous ne détaillerons que la liquéfaction hydrothermale de biomasse lignocellulosique dans les solvants 'eau' ou 'eau + agent alcalin' et nous n'approfondirons pas l'extraction de biohuile car celle-ci est hors du cadre de ce travail.

*NB : le **biocrude** est le résidu après filtration alors que la **biohuile** est la fraction extraite du biocrude ou de la phase aqueuse par un solvant (acétate d'éthyle, isopropanol, hexane...).*

2.2.4. Influence des paramètres de liquéfaction hydrothermale

Plusieurs paramètres vont influencer les étapes de liquéfaction hydrothermale (citées partie 2.2.2) :

- **La température** : son augmentation va favoriser les réactions de dépolymérisation (augmentation de la constante de dissociation de l'eau) entraînant une plus grande proportion de molécules de faible poids moléculaire [44, 45]. Cependant de plus hautes températures (> 280 °C) vont favoriser les réactions de condensation et de formation de gaz, diminuant la proportion de carbone en phase aqueuse [46].
- **Le temps de séjour** : son augmentation va favoriser les réactions d'hydrolyse (notamment des groupements hydroxyle et méthoxyle) et de recondensation (cf. Figure A. 17) [46, 45]. Des temps de réaction courts vont favoriser le rendement en

produit liquide alors que des temps de réactions longs vont favoriser la production de résidu et de gaz [47].

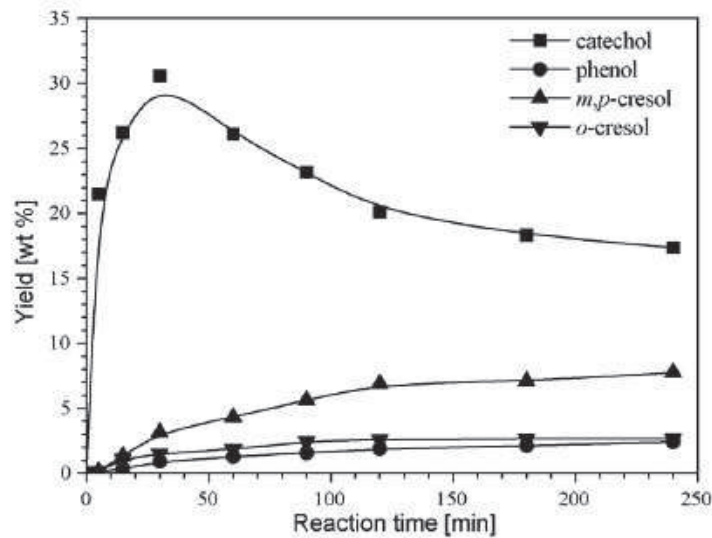


Figure A. 17. Influence du temps de séjour sur le rendement en produits liquides (catéchol, phénol et crésol) à partir de lignine, à 250 °C et 25 MPa [46]

- **Le temps de chauffe** : l'augmentation de la vitesse de chauffe permet de diminuer le temps de séjour de la biomasse [44] et donc entraîne l'augmentation du rendement en phase aqueuse et la diminution du résidu solide [47].
- **La vitesse de refroidissement** n'a pas montré d'impacts significatifs [47] cependant peu d'études ont abordé cet effet.
- **La densité de l'eau** : l'augmentation de la densité de l'eau va favoriser les réactions d'hydrolyse des liaisons C-O-C et des liaisons C-C ainsi que celles de déalkylation, ce qui est dû à l'augmentation de la concentration en eau et donc à sa réactivité [46]. Contrairement aux conditions supercritiques, il n'y a pas à notre connaissance d'étude démontrant l'effet cage d'une forte densité de l'eau (cf. partie 2.3.4).
- **La concentration en biomasse** : la dilution va favoriser le rendement en produit liquide par la plus grande accessibilité des molécules d'eau alors qu'une forte concentration en biomasse va favoriser le rendement en résidu solide [48].
- **Le pH** : des conditions basiques vont favoriser la formation de composés aromatiques dans la phase aqueuse et vont inhiber la formation de résidu solide [37, 48, 32].
- **« L'accessibilité » des molécules** : les prétraitements permettant d'augmenter l'accessibilité de l'eau vont favoriser les réactions d'hydrolyse [44]. Par exemple, les zones amorphes de la cellulose subissent une cinétique d'hydrolyse plus grande.

2.2.5. Liquéfaction de la biomasse lignocellulosique : molécules modèles

La biomasse végétale peut considérablement varier dans sa forme ainsi que dans sa composition. L'étude exhaustive de chaque biomasse étant longue et coûteuse. Ainsi des études sur des composés modèles, pouvant simuler les principaux constituants de la biomasse, sont utiles. Comme le bois est principalement constitué de cellulose, hémicellulose et lignine, et que la liqueur noire contient les produits de dégradation des hydrates de carbone et de la lignine, nous ne détaillerons que le comportement de ces composés.

2.2.5.1. Comportement des polysaccharides en eau sous-critique

La biomasse végétale est principalement constituée de cellulose et d'hémicelluloses (respectivement 50% et 25% environ [49]). Connaître leur comportement individuel est essentiel pour la compréhension de la liquéfaction de la biomasse.

La cellulose et les hémicelluloses s'**hydrolysent** rapidement en glucose et autres sucres. En effet, la cellulose est décomposée dans des conditions hydrothermales entre 200 et 300 °C en constituants solubles dans l'eau [22, 32]. Par exemple, à 280 °C et 25 MPa, la décomposition de la cellulose atteint un taux de conversion de 100% en 2 minutes [32]. Cependant la cinétique de **dégradation du glucose est plus rapide** que celle de l'hydrolyse de cellulose en condition sous-critique [50]. De plus, de l'acide acétique peut être formé par la rupture hydrolytique du groupement acétyl présent sur les galactoglucomannanes [51], entraînant l'acidification du milieu.

Les hexoses, dont le glucose, sont ensuite dégradés : il y a formation de HMF (hydroxyméthylfurfural) qui se dégrade ensuite en acide formique et en acide lévulinique [51]. Ces produits de dégradation vont réagir entre eux, notamment par repolymérisation [51].

Des réactions de déshydratation entraînent la formation d'acides carboxyliques. Une forte alcalinité (pH > 12) du milieu va favoriser les réactions de fragmentation, formant des produits solubles en phase aqueuse (acide carboxylique) par rapport à la formation de HMF, précurseur du char [52]. La formation du composé de plus haut poids moléculaire sera donc réduite en conditions basiques.

Les pentoses comme le xylose sont quant-à-eux dégradés principalement en furfural [51].

De plus, des composés phénoliques comme le phénol et des benzenediol ou benzenetriol peuvent être formés lors de la dégradation des sucres [51, 53].

La décomposition des sucres est synthétisée par le schéma ci-après (Figure A. 18).

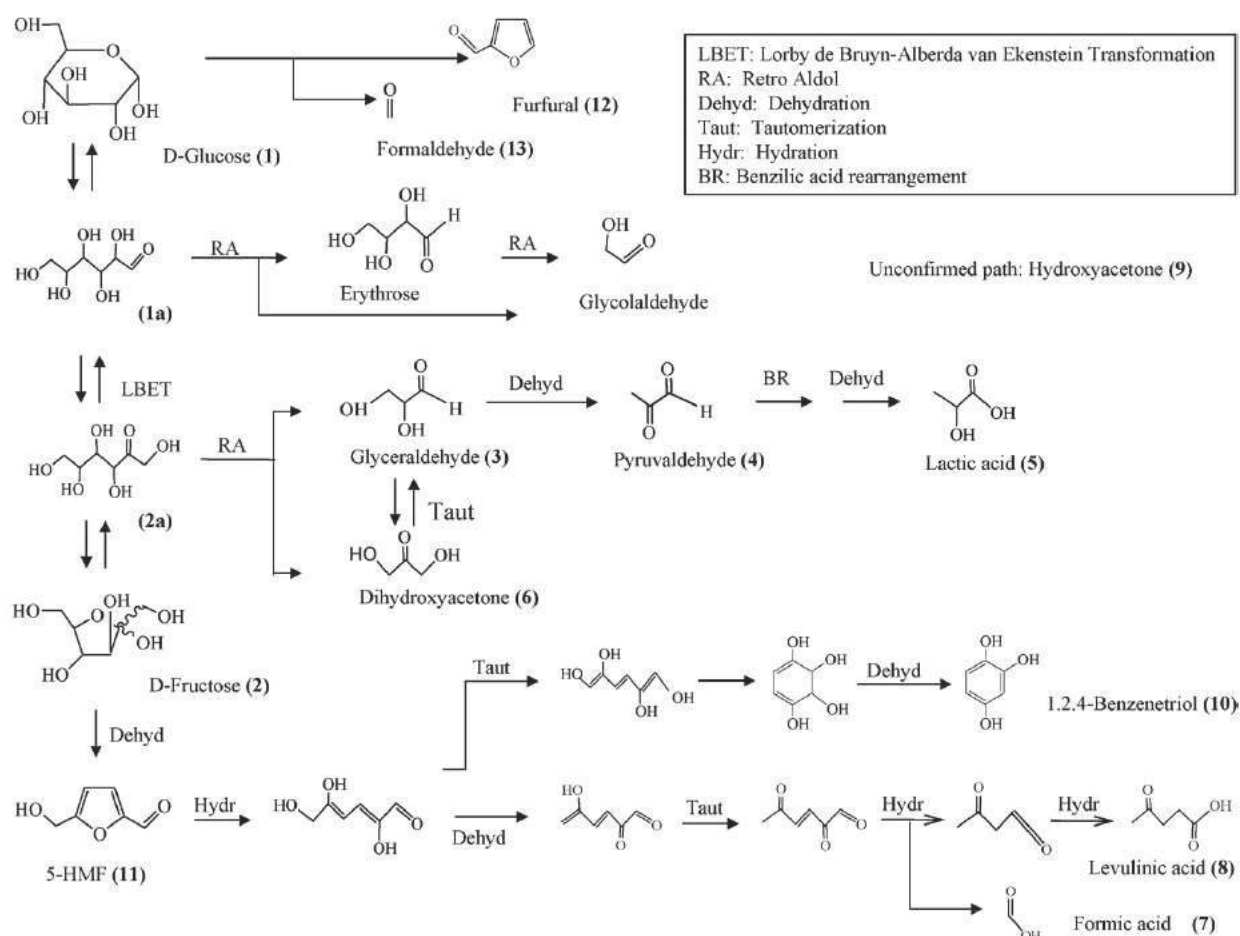


Figure A. 18. Chemin réactionnel de la dégradation du glucose et du fructose en conditions hydrothermales [53]

2.2.5.2. Comportement de la lignine et dépolymérisation en composés phénoliques

La lignine est le seul polymère naturel présent en grande quantité et présentant une structure aromatique. Il est donc pertinent d'extraire les composés phénoliques d'intérêts comme molécules plateformes pour l'industrie chimique.

La liquéfaction hydrothermale de la lignine génère une phase aqueuse riche en **composés phénoliques** (lignine dépolymérisée) ainsi que du gaz ($T > 300\text{ °C}$) et du char [54]. Elle ne génère pas directement de bio-huile (des composés peuvent être extraits par un solvant générant une biohuile).

Ainsi, il est possible de produire des composés phénoliques (phénol, crésol, catéchol...) par la décomposition en conditions sous-critique et proche-critique de la lignine. Lors de la dégradation hydrothermale de nombreux phénols et méthoxyphénols sont formés par **l'hydrolyse des liaisons éthers** [32]. La majorité des études sur lignine originelle dans le bois montrent une coupure préférentielle des liaisons β -O-4 [39] qui représentent entre 50 et 60% des liaisons entre les unités phénylpropanes de la lignine du bois [1], ce qui va

dépolymériser la lignine. Ces liaisons sont déjà majoritairement éliminées par le procédé de délignification papetier.

Les produits de cette hydrolyse sont ensuite dégradés par l'hydrolyse des groupements méthoxy [32]. Dans une moindre mesure, une coupure des liaisons C-C des chaînes propanoïques des monomères de la lignine est observée. En milieu alcalin par exemple, la destruction des chaînes aliphatiques de la lignine Kraft est observée à partir de 315 °C [39]. L'augmentation de la concentration d'acide acétique au cours du traitement suggère une coupure des liaisons C α -C β de l'unité phényl-propane [39].

Les étapes de la dégradation hydrothermale de la lignine sont explicitées Figure A. 19 :

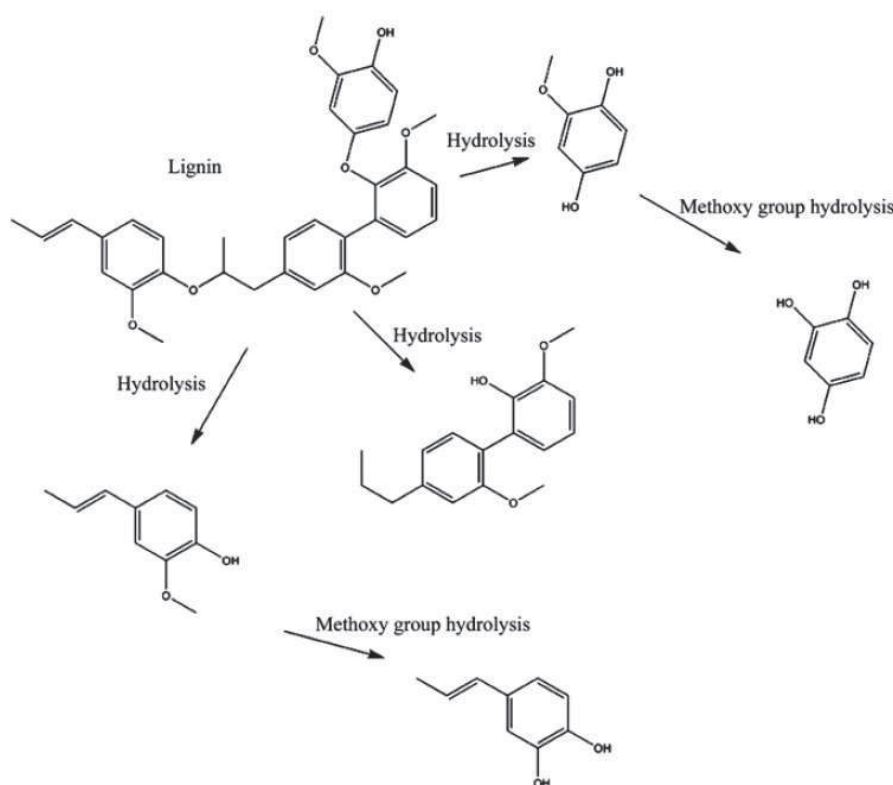


Figure A. 19. Procédé schématique de dégradation hydrothermale de la lignine [32]

Les principaux produits monomériques de dépolymérisation de la lignine en conditions sous-critiques sont : le **phénol** [39, 46, 55], le **crésol** [46], le **catéchol** [39, 46, 55], le **gaïacol** [55] et le **syringol** [56, 55] :

- Formation du catéchol : à 315 °C et 40 minutes, la concentration en catéchol est multipliée par 5 par rapport à la lignine kraft initiale : elle passe de 59 mg/g à 268 mg/g [39] (10%_{WT} lignine, 5% NaOH, mesure de la concentration par RMN)
- La production du syringol est maximale à 225 °C pouvant atteindre 4% du carbone introduit [56] (5%_{WT} de lignine, 0,1mol/L Na₂CO₃). Sa baisse en concentration est principalement due à sa déméthoxylation formant du gaïacol puis du phénol.
- Les conditions alcalines favorisent la génération de composés organiques de faible masse moléculaire, en catalysant la dépolymérisation de la lignine et en inhibant la

repolymérisation [41, 45]. A 300 °C, 10min, 10%_{wT} et pH 13 le rendement en composés monomériques (principalement syringol, guaiacol, catéchol et leurs dérivés) atteint 13% en masse (extraction à l'acétate d'éthyle) [55].

- L'utilisation d'un catalyseur comme le Pd/C permet d'augmenter la conversion de la lignine en composés monomériques (jusqu'à 20% de monomères en masse à 250 °C [55]). Il permet aussi de diminuer le nombre d'espèces monomères en augmentant la sélectivité vers le guaiacol (plus de 50% des monomères à 250 °C [55]).

L'augmentation de la température va favoriser les réactions de déméthoxylation (formation de guaiacol à partir de syringol puis formation de phénol) alors que celle du temps de réaction va favoriser celles de fragmentation [57, 55]. La diminution du temps de chauffe va favoriser le rendement en produits solubles en phase aqueuse [58].

Ainsi, l'hydrolyse de la lignine par voie hydrothermale est considérée comme un moyen efficace et eco-responsable de générer des molécules phénoliques. Cependant de nombreux challenges restent à relever : amélioration du rendement masse (généralement compris entre 10 à 30%) et aussi de la sélectivité des molécules produites. En effet, celles-ci présentent une grande variété, en poids moléculaire notamment, et diminuer cette variabilité est difficile.

L'utilisation d'un catalyseur homogène alcalin [55, 45], hétérogène (Pd/C [55]) ou d'un co-solvant [40, 43, 42] permet d'augmenter le rendement de dépolymérisation, d'inhiber la repolymérisation et d'améliorer la sélectivité en favorisant certaines réactions. Cependant leur recyclage n'est pas encore mis au point à notre connaissance, et risque d'impacter le bilan économique et écologique du procédé.

2.2.5.3. Interactions entre les carbohydrates et les composés phénolés

Nous avons vu partie 1.1.4 que la lignine des fibres limitait l'accès à la cellulose, défavorisant la réactivité de cette dernière. D'autres interactions sont envisageables entre la cellulose, les hémicelluloses et la lignine. Or, contrairement à la gazéification en eau supercritique, peu d'études ont été faites pour comprendre les effets de l'interaction entre la lignine et les hydrates de carbone.

L'influence de la lignine sur la liquéfaction des sucres a été étudiée en conditions acides [59]. Les acides organiques générés par la lignine vont accélérer l'isomérisation du glucose en fructose, favorisant sa déshydratation en HMF. En effet, alors que le rendement en HMF à partir de glucose est doublé par l'ajout de lignine, celui à partir de fructose est peu affecté [59]. De plus, la dépolymérisation de la cellulose et du xylane est inhibée par la présence de lignine [59].

Enfin, il est intéressant de noter que la liquéfaction hydrothermale de lignine dans des conditions alcalines ne conduit pas directement à la production d'un biocrude, contrairement à un mélange lignine/cellulose ou lignine/hémicellulose [60]. Dans le cas de la lignine seule, une biohuile peut être obtenue par extraction des composés phénoliques par un solvant organique (acétate d'éthyle, chloroforme...).

2.2.5.4. Conclusion : principaux mécanismes et intermédiaires de la dégradation de la biomasse lignocellulosique en conditions hydrothermales

La liquéfaction hydrothermale de la biomasse lignocellulosique est donc un procédé complexe dont tous les mécanismes ne sont pas encore connus.

La liquéfaction hydrothermale s'effectue donc en trois mécanismes principaux, détaillés Figure A. 20 : les polymères sont hydrolysés puis les monomères sont dégradés. Ces réactifs peuvent ensuite réagir entre eux et former des composés de plus haute masse moléculaire.

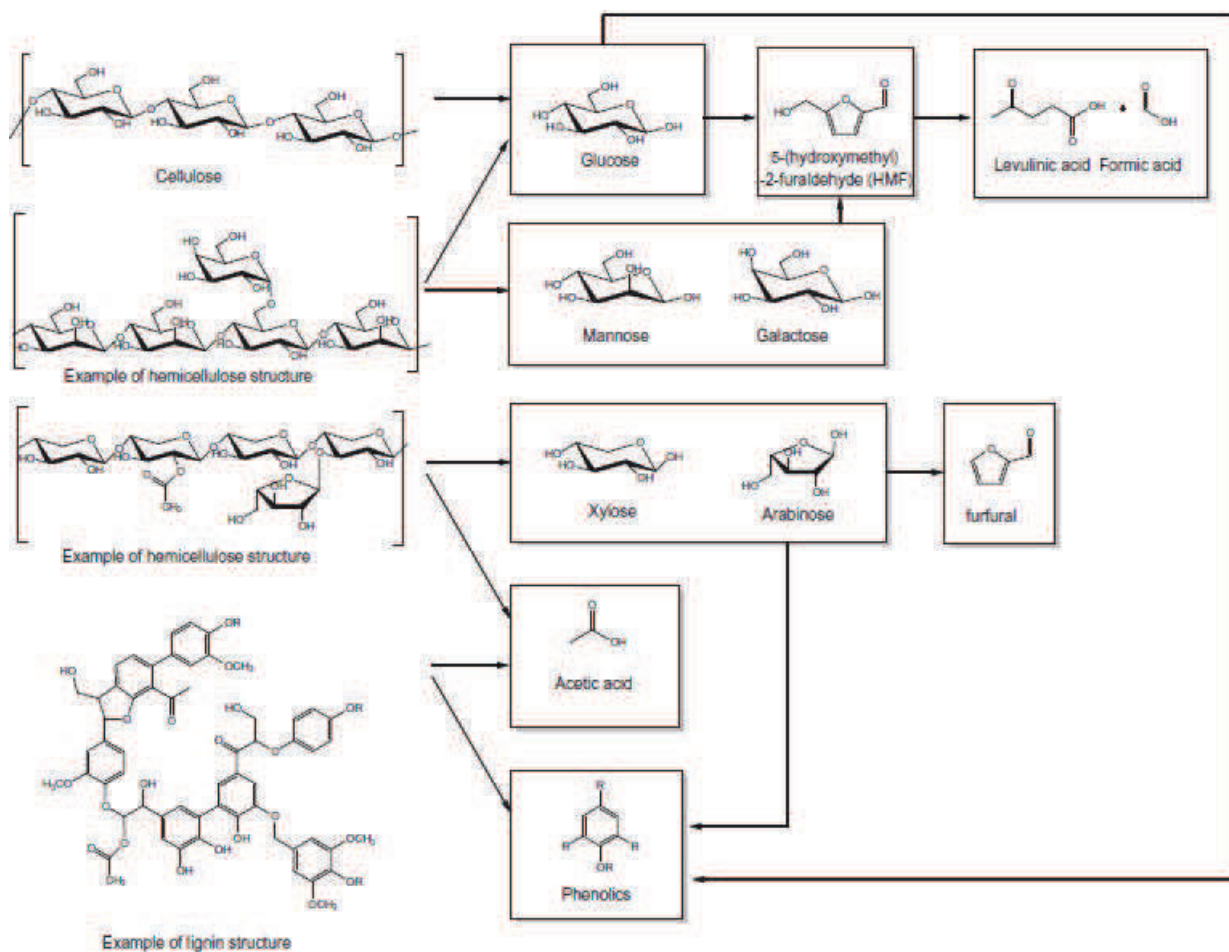


Figure A. 20. Mécanisme simplifié de la liquéfaction hydrothermale de la biomasse lignocellulosique [51]

2.2.6. Développement et avancées technologiques

La liquéfaction hydrothermale de la biomasse est étudiée depuis les années 70-80, lors des premières crises pétrolières (1973 et 1978). A l'heure actuelle, les développements sont à l'échelle pilote, en réacteurs batch et continus [37]. Nous détaillerons dans cette partie les principaux pilotes de liquéfaction hydrothermale de la biomasse 2G (cf. Tableau A. 8).

| Nom | développeur | matière première | conditions | taille | années |
|--------|--|---|-------------------------|----------|-------------|
| PERC | Pittsburgh Energy Research Center, USA | copeaux de bois | 330-370 °C 20 MPa | 0,9 t/j | 1970' |
| LBL | Lawrence Berkeley Laboratory, USA | copeaux de bois | 330-360 °C 10-24 MPa | 1,2 kg/h | Na |
| HTU | Shell, Pays Bas | résidus agro-alimentaire, bois... | 300-350 °C 12-18 MPa | 100 kg/h | 1982 |
| STORS | Sludge-To-Oil Reactor System, USA et Japon | boues de STEP (station d'épuration) | 300 °C 10 MPa | 30 L/h | 1980'-1990' |
| Catliq | SCF technologies, Danemark | boues de STEP, résidus alimentaires, lisiers... | 280-350 °C 22-25 MPa | 20 L/h | 2000' |
| TDP | Changing World Technologies, USA | abats et graisse de dinde | 200-300 °C 4 MPa | 250 t/j | 1998-2009 |

Tableau A. 8. Principaux pilotes de liquéfaction hydrothermale [32]

NB : nous n'évoquons pas ici les unités traitant les microalgues, comme celui du PNNL (Pacific Northwest National Laboratory).

2.2.6.1. Procédé PERC (Pittsburgh Energy Reserch Center, USA)

La première unité de liquéfaction hydrothermale de biomasse [33] a été construite dans les années 1970' en se basant sur les procédés de liquéfaction de lignite. Il s'agit d'un pilote de 0,9t/j de liquéfaction (300-370 °C, 20 MPa) de pin douglas avec un catalyseur alcalin (Na_2CO_3) et un gaz réducteur (CO/H_2) dont le fonctionnement est schématisé Figure A. 21. Sa particularité est le recyclage d'une partie de la biohuile dans la suspension de bois.

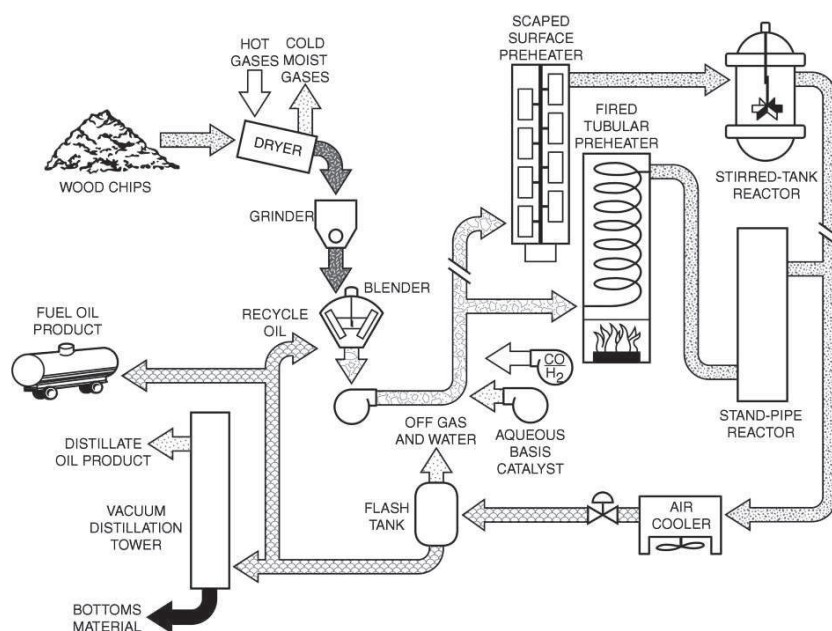


Figure A. 21. Schéma du procédé PERC [33]

2.2.6.2. Procédé LBL (Lawrence Berkeley Laboratory, USA)

Ce procédé utilise du pin Douglas à 12%_{WT} ayant subi une préhydrolyse acide (pH 1,8, 180 °C, 45min) puis « rebasifié » (pH8, Na₂CO₃). La suspension est homogénéisée par un raffineur (pulp refiner). La liquéfaction s'effectue à 340 °C, 23 MPa, pendant 10 à 60min avec CO en agent réducteur [33, 32, 61]. L'unité a atteint un débit de 1,2 kg/h avec une concentration en bois jusqu'à 20%_{WT}. Un schéma de principe de son fonctionnement est donné Figure A. 22.

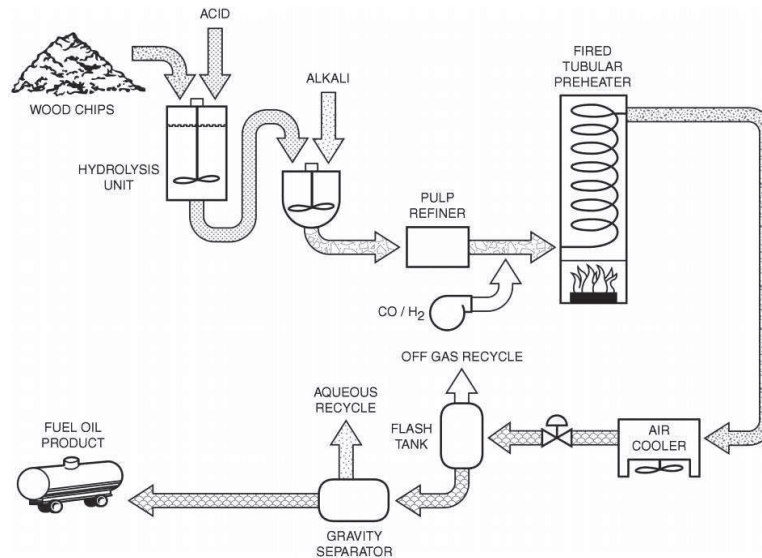


Figure A. 22. Schéma de fonctionnement du procédé LBL [33]

2.2.6.3. Procédé HTU (HydroThermal Upgrading, shell, Pays Bas)

Développé en 1982 et d'une capacité de 100 kg/h, aucun agent réducteur ou catalyseur alcalin n'est utilisé. Par exemple, de la pulpe de betterave a été liquéfiée entre 300 et 350 °C, 10 et 18 MPa et a permis la production d'un biocrude avec un PCI de 30-35 MJ/kg et une efficacité énergétique de 75 % (PCI du biocrude / (PCI de la betterave + énergie externe apportée)) [62, 33]. Son schéma de fonctionnement est décrit Figure A. 23.

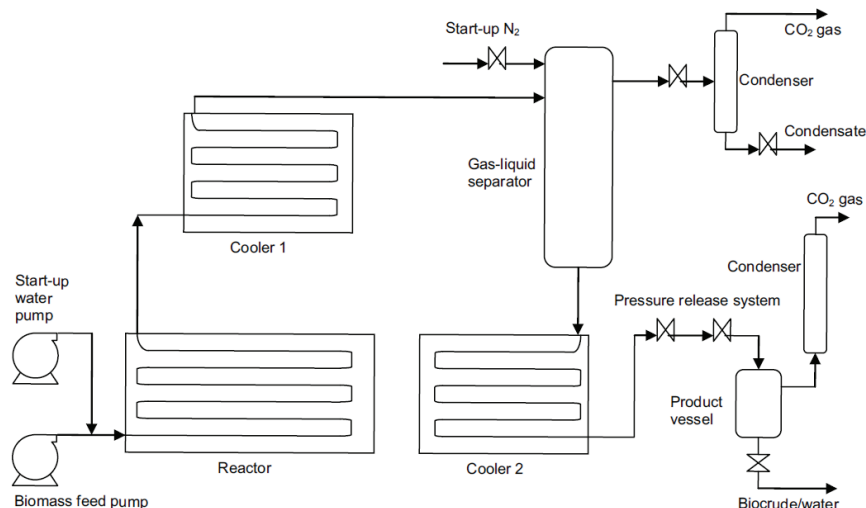


Figure A. 23. Schéma de fonctionnement du pilote HTU [33]

2.2.6.4. Procédés STORS (Sludge-To-Oil Reactor System, USA et Japon)

Développé dans les années 1980' par le Water Engineering Research Technology à Cincinnati (USA), ce pilote continu de 30L/h fonctionnait à 300 °C avec des boues de STEP à 20 %_{WT} (cf. Figure A. 24). L'efficacité énergétique a atteint 73% [32, 63]. Les composés volatiles et les gaz sont récupérés en continu (fonctionnement similaire à une colonne à distiller) ainsi que l'huile par extraction [63]. Deux démonstrateurs de 5t/h ont été construits : un au Japon dans les années 1990' (efficacité énergétique proche de 80% [32]) et un à Colton aux USA en 2001. ThermoEnergy est maintenant propriétaire du procédé.

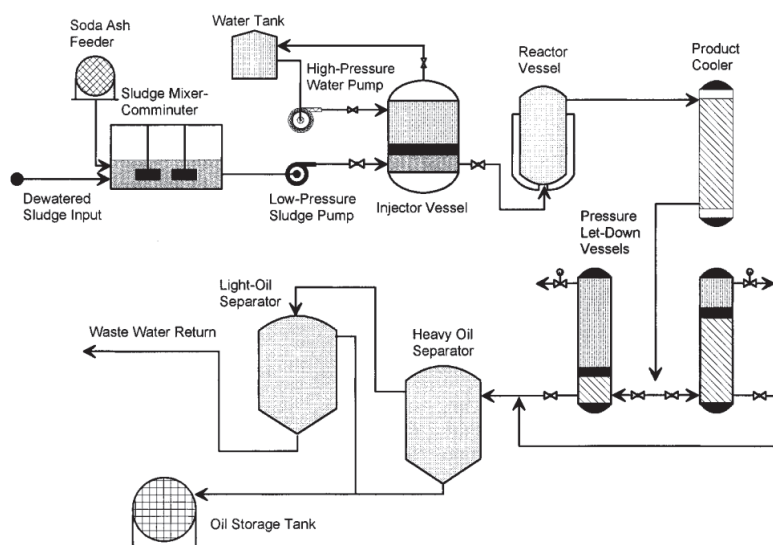


Figure A. 24. Schéma du procédé STOR [63]

2.2.6.5. Procédé CatLiq (SCF Technologies, Danemark)

Développé au début des années 2000' par SCF technologies, il s'agit d'un pilote de liquéfaction continu de 20L/h, fonctionnant entre 280 et 350 °C (avec une préchauffe à 230 °C), 22,5-25 MPa et avec un catalyseur alcalin (K_2CO_3) et hétérogène (Zircone) ayant traité de nombreuses biomasses (boues de step, lisier, résidus d'industrie alimentaire et de bioéthanol) avec une efficacité énergétique comprise entre 70- 75% [32] (cf. Figure A. 25).

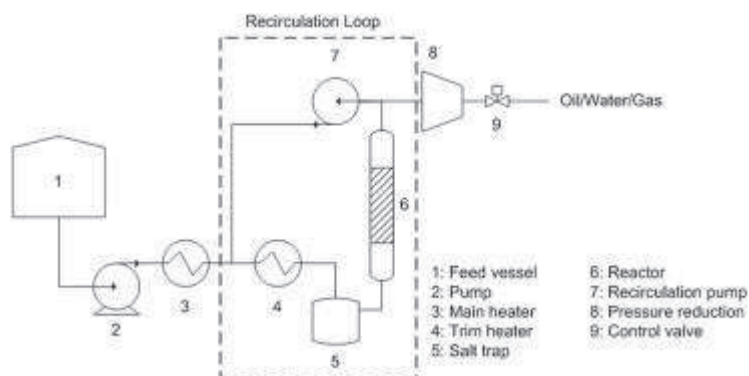


Figure A. 25. Schéma de fonctionnement du procédé Catliq [64]

Le brevet a été acheté en 2011 par Altaca qui a construit en collaboration avec Dogosan une unité commerciale de 200t/j en 2014 [65].

2.2.6.6. Procédé TDP (Thermo-Depolymerization Process, Changing World Technologies Inc., USA)

A notre connaissance, il a été le premier procédé exploité à l'échelle industrielle. Le premier pilote a été développé en 1998, un équipement industriel a été installé à Carthage (USA) en 2004 convertissant des résidus de dinde (abats et graisse) à un débit de 250t/j en une biohuile (jusqu'à 500 barils/j) [32]. L'usine a été fermée en 2009 pour banqueroute [66]

2.2.6.7. Réacteurs batch

A l'échelle laboratoire, ce sont les réacteurs batch métalliques et les microréacteurs batch métalliques qui sont le plus souvent utilisés de par leur praticité. Le Tableau A. 9 donne un aperçu du type de réacteurs utilisés dans le monde.

| Laboratoire | réacteur | matériau | volume | chauffe | T / P | ref |
|--|------------------|-------------|-------------------|--------------------|------------------------|------|
| Université Alberta, Canada | tubulaire | inox | 50 mL 2,5x20cm | 28min | < 320 °C < 20,7 MPa | [52] |
| Wageningen UR Food & Biobased Research, Pays Bas | batch | inox | 100 mL | Na | 200-300 °C Na | [55] |
| IFP, France | batch | Na | 500 mL | Faible (injection) | < 400 °C 25 MPa | [57] |
| Tuskegee UniVersity, Alabama, USA | Batch (parr) | Na | 150 mL | 10 °C/min | < 350 °C <20 MPa | [45] |
| DMAC, Nihon University, Tokyo, Japon | Batch | Na | 200 mL | 7 °C/min | 300-350 °C Na | [67] |
| Department of Energy Technology, Aalborg, Danemark | batch | Na | 1 L | Injection possible | 300-360 °C Na | [60] |
| ICFAR, Western University, London, Canada | µbatch | Inox 316L | 14 mL | 1-2min | < 26 MPa | [40] |
| | batch | hastelloy | 75 mL | 1h30 | <600 °C, <41 MPa | |
| IMRAM, Tohoku University, Japon | µbatch | Inox SUS316 | 5 mL | 4min | ≤ 400 °C Na | [42] |
| Kumamoto University, Japon | µbatch | Inox C276 | 5 mL | 3min | | [46] |
| NANOTEC & NSTDA, Thaïlande | µbatch tubulaire | Inox SS316 | 10 mL | 5min | 200-230 °C 25MPa | [59] |
| RAPSODEE, mines d'Albi, France | µbatch | Inox 316Ti | 5 mL | 10min | ≤ 600 °C ≤25 MPa | [68] |

Tableau A. 9. Principaux réacteurs batch sur la liquéfaction hydrothermale.

Ainsi, les réacteurs batch sont souvent de petite taille (< 1 L) et ont des temps de chauffe relativement lents. Les µréacteurs batch ont des temps de chauffe de quelques minutes mais des volumes très faibles (< 15 mL).

2.2.7. Ordre de grandeur de CAPEX d'une installation industrielle de liquéfaction

Zhu et Al définissent un CAPEX de **205 M€** (base 2007) pour une unité de liquéfaction hydrothermale de bois de capacité de traitement de 2000 t/j (matière sèche) [69]. La capacité est équivalente à la production de liqueur noire d'une usine de cellulose de 1300 t/j.

2.2.8. Liquéfaction hydrothermale de la liqueur noire et brevets assimilés

La liquéfaction hydrothermale de la liqueur noire a été très peu étudiée bien que ce type de biomasse semble approprié pour ce procédé. A notre connaissance les études portent seulement sur la **production d'une biohuile** à partir de liqueur noire [60, 70, 67] ou sur la production d'un résidu solide carboné [68]. Cependant de nombreuses études utilisent des ressources proches : de la lignine soude/alcaline ou kraft dans de l'eau basifiée avec de la soude [39, 41, 55]. Le tableau suivant résume les études de la littérature sur la liquéfaction de la liqueur noire (cf. Tableau A. 10) ainsi que les brevets citant la liquéfaction hydrothermale de liqueur noire :

| Equipe | Liqueur noire | Conditions | Objectifs | Résultats / champs du brevet | Observations |
|---|---------------|--|---|--|---|
| Rosendahl et al. [60, 70] (Danemark, 2013-2014) | ? | batch 1L 300-350 °C chauffe lente ou injection | biocrude (énergie) | <ul style="list-style-type: none"> - Rendement en biocrude 36%, PCS \geq 30 MJ/kg et récupération de 90% de l'énergie de la LN - Réaction endothermique (200 kJ/kg) - Pour une usine, plus de 4000 barils/jour de biocrude | <ul style="list-style-type: none"> - Informations lacunaires (concentration, taille de l'usine, type de LN...) - Enthalpies de réaction et chauffe non prises en compte |
| Sugano et al., [67] (Japon, 2007) | ? | batch 200 mL chauffe 7 °C/min 17,1% _{owt} 300 et 350 °C batch | solvant pour liquéfaction d'Eucalyptus (biohuile) | LN seule : <ul style="list-style-type: none"> - Pas d'huile (soluble dans l'acétone) à 300 °C, \approx 10% à 350 °C. - Principalement des composés en phase aqueuse (\approx 70%_{omasse} à 300 °C, 52% à 350 °C). | <ul style="list-style-type: none"> - Utilisation de LN comme solvant de l'eucalyptus n'améliore pas le rendement en huile - Pas d'analyse |
| Boucard [68] (France, 2014) | Kraft de pin | 2% _{owt} microréacteurs batch 350 °C/15min | résidu solide | <ul style="list-style-type: none"> - 75% du COT en phase huileuse et solide - Solide composé de microparticules sphériques - Très faible transfert de Na et de S dans le solide à 350 °C / 15min | <ul style="list-style-type: none"> - Etude de carbonisation sur temps courts |
| Exxon mobil US 2010 | non indiqué | T > 200 °C | biocarburant liquide | <ul style="list-style-type: none"> - Liquéfaction de différentes biomasses (huile de palme, racines, feuilles, herbe, LN...) | <ul style="list-style-type: none"> - Brevet n° US2011232160 A1 |
| VTT 2012 | non indiqué | HTC ou HTL 150-400 °C | production de char | <ul style="list-style-type: none"> - Biomasse extraite du bois à haute masse moléculaire (lignine, LN...) | <ul style="list-style-type: none"> - Brevet n° WO2014096544 A1 |

Tableau A. 10. Littérature sur la liquéfaction hydrothermale de liqueur noire

2.3. Gazéification en eau supercritique de la biomasse

Nous allons maintenant détailler le procédé de gazéification en eau supercritique.

2.3.1. Propriétés de l'eau supercritique

L'eau supercritique est de l'eau dont la pression et la température sont supérieures à celles de son point critique, c'est-à-dire $P_c = (22,1 \text{ MPa} ; 374,15 \text{ °C})$. De même que pour la liquéfaction, l'eau **se comporte à la fois comme un réactif et un solvant** (voir Figure A. 14, Figure A. 15, Figure A. 16 p35 et Figure A. 26) :

- La masse volumique va diminuer pour atteindre une masse volumique proche de celle du gaz. Les densités des deux états vont se confondre au point critique. Par exemple la masse volumique de l'eau supercritique est de 166 kg/m^3 à 400 °C et 25 MPa [35].
- La viscosité de l'eau liquide va diminuer jusqu'à atteindre une viscosité voisine de celle du gaz (la viscosité dynamique de l'eau va passer d'une valeur de $890 \mu\text{Pa}\cdot\text{s}$ à température ambiante à une valeur de $30 \mu\text{Pa}\cdot\text{s}$ dans le domaine supercritique). Le milieu réactionnel sera **homogène**. Les pertes de charges sont diminuées et les phénomènes de **transfert favorisés**.
- La constante diélectrique, diminue de 80 (20 °C , 25 MPa) à $2 \text{ F}\cdot\text{m}^{-1}$ (450 °C , 25 MPa). L'eau supercritique devient **apolaire** et se comporte comme un **solvant organique** : les éléments inorganiques vont précipiter et la matière organique va être solubilisée.
- La capacité calorifique de l'eau atteint une valeur maximale au point critique. Plus la pression sera proche de la pression critique, plus la valeur maximale de la capacité calorifique sera élevée. On utilisera donc une pression supérieure à 25 MPa pour minimiser cette dépense énergétique.

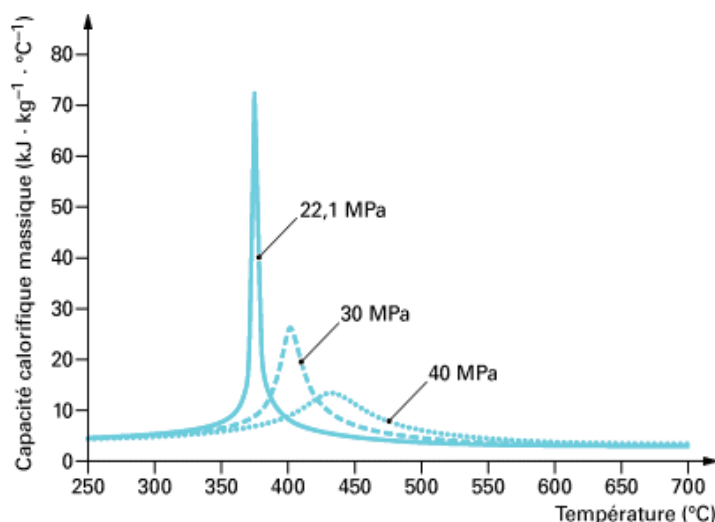


Figure A. 26. Variations de la capacité calorifique massique à pression constante de l'eau en fonction de la température pour des pressions entre $22,1$ et 40 MPa [71]

- La conductivité thermique chute après le passage en conditions supercritiques. Les échanges de chaleur seront moins efficaces, particulièrement autour du point critique.
- Le produit ionique de l'eau chute lui aussi après le point critique pour atteindre 10^{-23} à 600 °C, 25 MPa (il est de 10^{-14} mol/kg à 20 °C, 25 MPa). Les ions sont moins dissociés, les réactions ioniques minoritaires. Les réactions radicalaires vont prédominer au-dessus du point critique.

2.3.2. Principe et intérêts de la gazéification en eau supercritique

Le principe de la gazéification en eau supercritique est de convertir totalement et avec une bonne efficacité énergétique des composés « humides » (comme la biomasse) en gaz. Les principaux gaz produits sont l'hydrogène (H_2), le méthane (CH_4), le monoxyde de carbone (CO) et le dioxyde de carbone (CO_2) [23]. La réactivité de l'eau supercritique va être exploitée. Ainsi, ce procédé possède de nombreux avantages :

- Comme pour la liquéfaction, il n'est pas nécessaire d'évaporer l'eau présente dans la matière première (élimination de l'enthalpie de changement d'état [22]), contrairement aux procédés de gazéification classiques dans lesquels le taux d'humidité doit être inférieur à 20%. Ce procédé est donc particulièrement adapté à la biomasse humide ainsi qu'aux coproduits et déchets industriels aqueux (boues d'épuration, liqueur noire...);
- Fonctionnement à moins haute température qu'en gazéification classique (de 400 à 700 °C au lieu de 800 à 1500 °C);
- Les composés organiques sont miscibles dans l'eau supercritique créant un milieu réactionnel homogène, ce qui permet une réaction rapide et complète. Ainsi, la formation de goudron (char, coke) est limitée [25];
- Formation de gaz légers (H_2 , CH_4 , CO_2), avec des rendements pouvant être supérieurs à 95% [23, 72];
- Les gaz vont réagir entre eux. Notamment, la quantité de monoxyde de carbone (CO) produite est très faible, en raison de la réaction de **Water Gas Shift** (ou WGS, réaction de gaz à l'eau: $CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$) [25] et des **réactions de méthanation** ($CO + 3H_2 \leftrightarrow CH_4 + H_2O$ et $2 CO_2 + 4H_2 \leftrightarrow CH_4 + 2H_2O$) :
- Les produits sortants seront stériles (hautes température et pression vont détruire les microorganismes et bactéries, ainsi que les protéines dont les prions) [22, 73].
- Les composés inorganiques (à base de Cl, S ou Na) vont rester dans la phase aqueuse en sortie ce qui va permettre [22, 23, 72] :
 - L'absence de production de gaz polluants de type NO_x ou SO_x ;
 - La séparation et la récupération possible des composants inorganiques ;
- La récupération possible du CO_2 car il est liquide à $P > 6$ MPa.

Cependant, on peut nommer quelques désavantages de ce procédé :

- Le travail à haute pression nécessite un investissement lourd et des frais de maintenance élevés. Par exemple pour une unité de gazéification en eau supercritique de glycérol de 1 t/h pour la production de H₂, le coût d'investissement est estimé à 10-15 M€ [74], soit pour une unité de 1 500 t/j un coût d'investissement compris entre **160-280 M€** (facteur d'extrapolation de 0,7) ;
- Certains catalyseurs peuvent ne pas supporter les conditions hydrothermales [22] ;
- Risque de colmatage (plugging) [22, 32] : les sels précipités peuvent rester attachés aux parois du réacteur et des échangeurs ;
- La corrosion [22] impose l'utilisation de certains alliages (inox type inconel) qui augmentent le CAPEX ;
- La gazéification de la biomasse en eau supercritique est une réaction endothermique, il faudra fournir une certaine quantité de chaleur pour permettre la réaction ;
- Une grande quantité d'eau doit être chauffée ce qui est très énergivore. Par contre, il est possible de récupérer une grande majorité de cette énergie (plus de 70 % [23]) via un échangeur pour préchauffer l'eau avant de l'introduire dans le réacteur ;
- Des règles et règlements stricts seront à respecter (notamment la DESP : directive européenne «équipements sous pression», obligatoire depuis 2002).

La dégradation de la biomasse en eau supercritique diffère selon le composé et les conditions opératoires. Cependant nous pouvons la résumer en 4 mécanismes réactionnels principaux [22], dont l'importance relative devra être déterminée au cas par cas :

- **Dépolymérisation** des composés de la biomasse ;
- **Décomposition des monomères** (par rupture de liaisons, déshydratation, décarboxylation et désamination) en composés intermédiaires et gaz ;
- **Recombinaison** des fragments de réactifs et formation de char ;
- **Réactions entre les gaz** : water gas shift, méthanation...

Ce processus est récapitulé Figure A. 27.

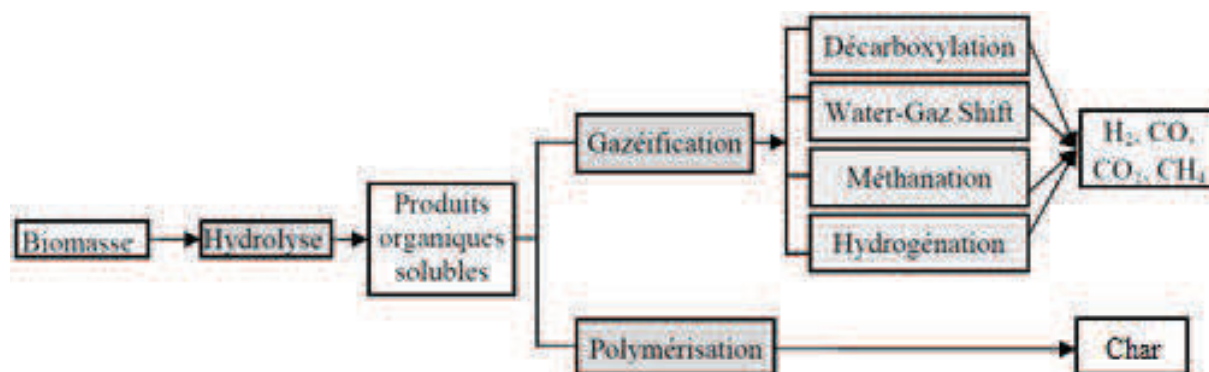


Figure A. 27. Schéma des mécanismes de la gazéification en eau supercritique de la biomasse [75]

2.3.3. Intérêts de la gazéification en eau supercritique sur la biomasse humide

Il a été montré que la gazéification en eau supercritique associée à un cycle combiné (gazéifieur associé à une turbine à vapeur) est le procédé de génération d'électricité à partir de biomasse le plus efficace quand la biomasse présente un fort taux d'humidité, c'est-à-dire quand celle-ci dépasse 40% [76] (voir Figure A. 28). Cela est dû à la nécessité de sécher la biomasse dans les autres procédés, c'est-à-dire d'évaporer l'eau présente dans la biomasse.

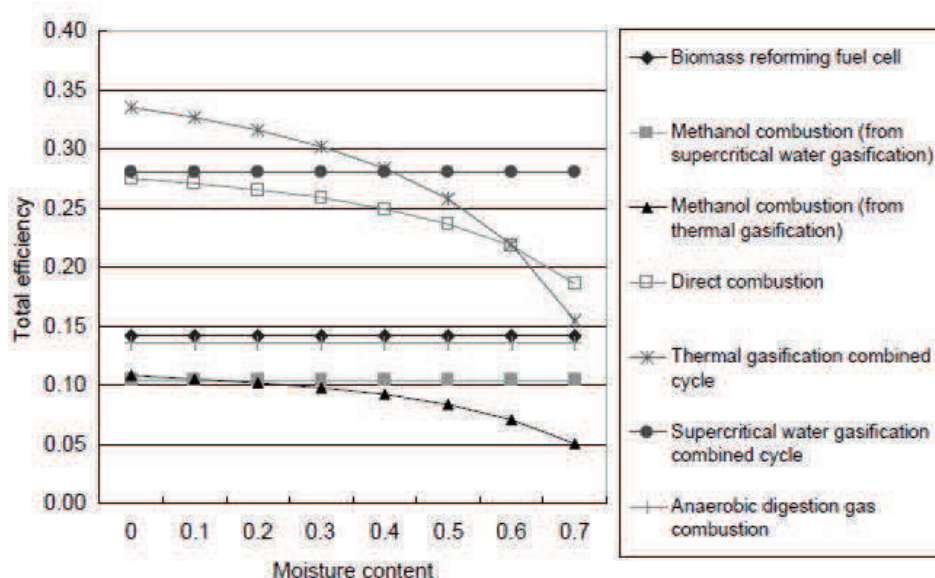


Figure A. 28. Efficacité de différents processus de génération d'électricité à partir de biomasse en fonction de l'humidité de celle-ci [76]

NB : l'efficacité énergétique (total efficiency) est ici définie comme la quantité d'électricité produite divisée par l'énergie totale apporté au procédé (PCS de la matière première et apport auxiliaire d'énergie).

De même, le gaz provenant de la gazéification en eau supercritique présente la plus haute efficacité pour la production de chaleur (efficacité se basant le PCS des bioproduits des différents procédés de conversion) au delà d'une humidité de 30% [76].

Cependant l'investissement initial (capital) est 4 fois plus élevé que celui d'un gazéifieur classique [76]. De plus de nombreux échangeurs sont nécessaires afin de préchauffer la grande quantité d'eau nécessaire à la réaction de manière économiquement viable [23, 76]. On estime qu'on peut récupérer jusqu'à 70% de l'énergie nécessaire au chauffage de ce procédé (résultats expérimentaux sur le pilote continu Verena [23]).

Ce procédé a été appliqué à de nombreuses biomasses humides : bois, plantes annuelles, paille de blé ou de sorgho, fleurs de tournesol, résidus agro-alimentaires, glycérol, micro algues, liqueur noire... [23, 26, 24]

2.3.4. Influence des paramètres de la gazéification en eau supercritique

Plusieurs paramètres vont influencer les 4 étapes de gazéification en eau supercritique (citées partie 2.3.2) :

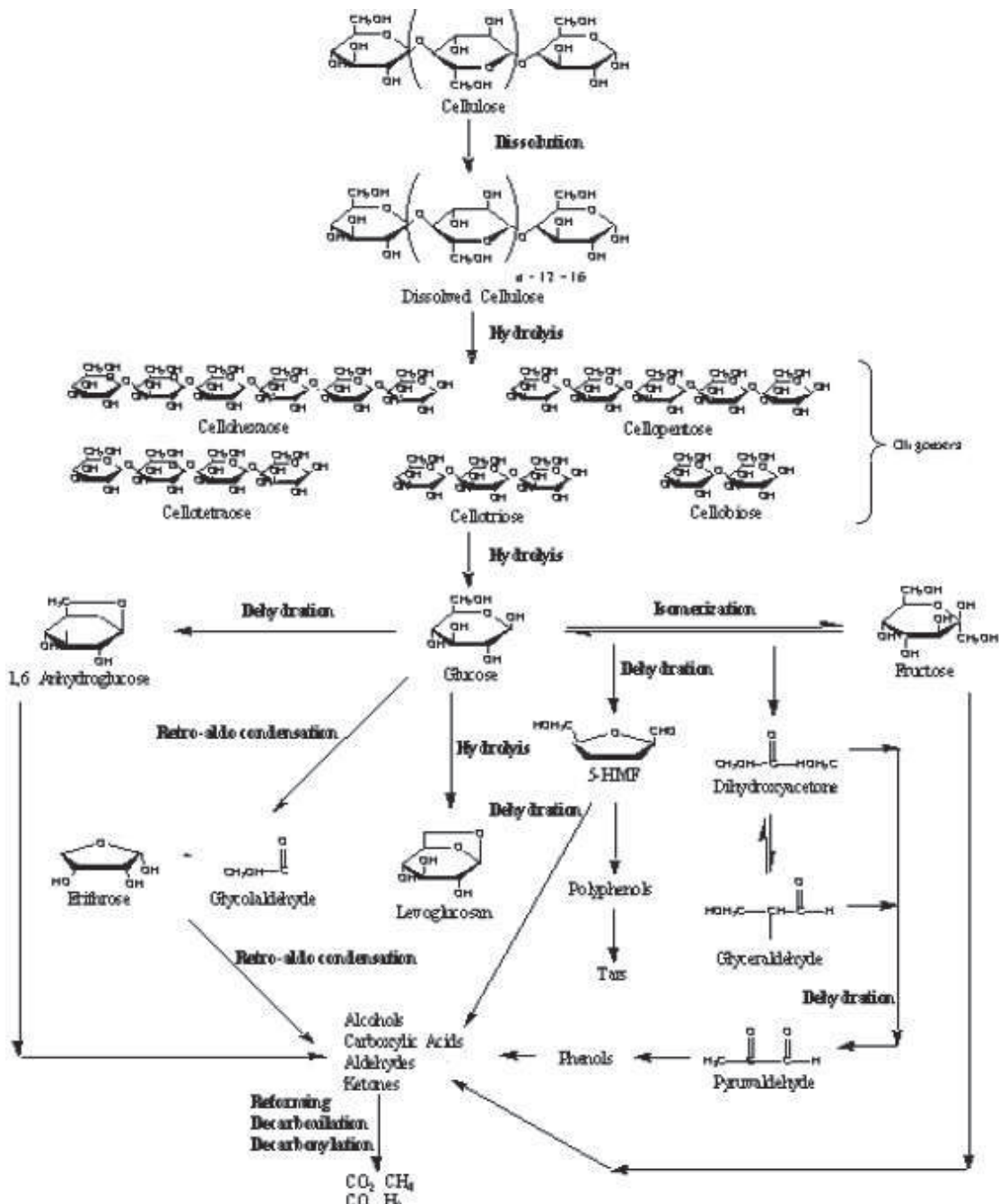
- **La température** : la matière organique se dégrade à partir de 200 °C, formant principalement du char et des composés restant en phase aqueuse. L'augmentation en température permet l'augmentation du taux de conversion du carbone en gaz, jusqu'à une température palier (environ 650 °C pour le glucose par exemple [77]). L'augmentation de la température au-delà de ce palier n'apporte pas de différence significative du taux de conversion [77].
- **La pression** : au-delà du point critique, la modification de la pression n'a aucune influence significative sur le taux de conversion et le rendement gaz, dans des gammes comprises entre 20 et 40 MPa [26].
- **Le temps de séjour** : la conversion peut être très rapide en conditions supercritiques : 100% de conversion du glucose peut être atteint à 700 °C en moins de 60 sec [77]. L'augmentation du temps de réaction permet l'augmentation du taux de conversion jusqu'à atteindre une asymptote. Cette asymptote apparaît plus vite à plus haute température.
- **Le temps de chauffe** : augmenter le temps de chauffe va augmenter la formation de goudrons et de char [22, 78]. En effet, le fait de passer un temps plus long à des températures basses pendant la chauffe va favoriser la formation de char qui ne sera pas dégradé à plus haute température.
- **La densité de l'eau** : l'augmentation de cette densité va, dans une certaine mesure, améliorer la gazéification [79]. Cependant, à forte densité, un effet de cage se produit : les molécules d'eau, en entourant les molécules de soluté vont former une cage qui isole les produits au sein de la cage, ralentissant la réaction chimique. Enfin la forte densité de l'eau favorise la réaction de water gas shift.
- **La concentration en biomasse** : la dilution de la biomasse permet d'améliorer le taux de conversion en limitant les réactions de condensation. Par exemple, à 700 °C, 30 MPa et 60s, le taux de conversion du glucose passe de 83% à 100% en le diluant de 17% à 1% [77]. Cependant, la dilution va entraîner une augmentation des dépenses énergétiques (plus d'eau est chauffée) et une augmentation de la taille des installations (à même débit de matière sèche), et un compromis devra être trouvé.

2.3.5. Gazéification en eau supercritique de la biomasse : composés modèles

Les mécanismes de gazéification des composants de la biomasse lignocellulosique (hydrates de carbone, lignine et leurs composés modèles) ont été largement étudiés. De même que précédemment, nous ne détaillerons que le comportement de ce type de biomasse.

2.3.5.1. Comportement des polysaccharides en eau supercritique

De même que pour la liquéfaction, le comportement des polysaccharides est nécessaire à la compréhension de la gazéification de la biomasse. Il est schématisé Figure A. 29 et détaillé ensuite.



Dépolymérisation des carbohydrates en conditions et supercritique.

Contrairement aux conditions sous-critiques, l'hydrolyse de la cellulose est plus rapide que la dégradation du glucose et du cellobiose en conditions supercritiques [50]. La cellulose est hydrolysée en quelques millisecondes en oligomères (oligomères de glucoses de DP 2 à 6) et en monomères (glucose et fructose) [50]. Des méthodes de dépolymérisation de la cellulose pour la chimie du sucre sont en cours de développement, notamment par une méthode d'hydrolyse ultra rapide. Ainsi à 400 °C / 0,03s : la cellulose est convertie en 20% de glucose, 8% de fructose, 15% de cellobiose et 50% d'oligosaccharides [81].

Les autres carbohydrates de la biomasse sont rapidement hydrolysés en monomères (par exemple les hémicelluloses vont se décomposer en xylose, mannose et glucose).

Les mécanismes de dégradation des différents sucres en eau supercritique sont similaires à celui du glucose [22, 32]. Le glucose est donc souvent utilisé comme **composé modèle** de la biomasse [32, 72, 82], dont la dégradation est détaillée ci-après.

Décomposition du glucose en conditions supercritiques.

Lors d'essais en conditions proche-critique (2% de glucose, 370-390 °C, 5 à 40min de palier, 25 MPa), environ 50% du carbone initial va se retrouver dans la phase aqueuse [78] :

- **Les acides carboxyliques** constituent une grande proportion de la partie aqueuse (de 10 à 50% du rendement masse total) et sont des intermédiaires de conversion du glucose en espèces gazeuses. Ils sont peu stables en conditions supercritiques et vont rapidement se dégrader (conversion totale au-dessus de 400 °C [83]).
- **Les composés phénoliques** sont des intermédiaires de réaction relativement stables dans ces conditions d'où une légère accumulation, et se dégradent à haute température ($T \geq 600$ °C).

Les réactions impliquées dans la décomposition du glucose en eau proche et supercritique sont principalement des réactions **d'isomérisation**, de **déshydratation** et de **ruptures de liaisons C-C ou C-O** [84]. Le glucose va s'isomériser en fructose et subir des déshydratations, ainsi que ses isomères. Il y a formation d'érythrose, glycoaldehydes, anhydroglucoses. D'autres réactions de fragmentation et de déshydratation vont conduire à des produits de faible masse moléculaire, comme les acides formique, acétique et lactique ainsi que des composés aromatiques (1,2,4-benzenetriol, ...) [32].

Ces molécules de faible masse vont être ensuite gazéifiées (réductions successives de taille jusqu'à l'obtention de produits gazeux). Les acides acétique et formique sont des composés modèles clés car ils sont les précurseurs directs des produits gazeux [82], en suivant notamment le chemin de dégradation suivant [75, 82] :

- Décarboxylation de l'acide acétique : $\text{CH}_3\text{-COOH} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}_2$
- Décarbonylation et décarboxylation de l'acide formique : $\text{HCOOH} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ et $\text{HCOOH} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$

Les gaz formés vont alors interagir avec l'eau [23] (réactions de WGS et de méthanation).

Formation du char.

Le char est un résidu solide riche en carbone dont la composition et les propriétés varient en fonction des paramètres opératoires. Il est formé par la réaction de produits de faible masse moléculaire entre eux produisant des molécules de haut poids moléculaire [78]. Ce phénomène d'« **indirect aromatization way** » est favorisé par les températures intermédiaires, appliquées pendant la chauffe [78]. Il y a par exemple plus de composés à haut poids moléculaire dans des essais batch que dans des essais avec injection ou en continu (même température, pression et temps de palier) [78].

Le **5-HMF** par exemple est considéré comme l'un des principaux intermédiaires de production du char [85]. Il interagit notamment avec d'autres intermédiaires de dégradation du glucose pour produire le char.

Conclusion.

Pour conclure, la décomposition en eau supercritique des hydrates de carbone (cellulose et hémicellulose) passe principalement par l'intermédiaire du glucose en phase aqueuse. Celui-ci se décompose par la suite en composés gazeux et résidus solide [22, 32]. Les paramètres opératoires, notamment la température, vont influencer la décomposition de la biomasse : cf. Figure A. 30.

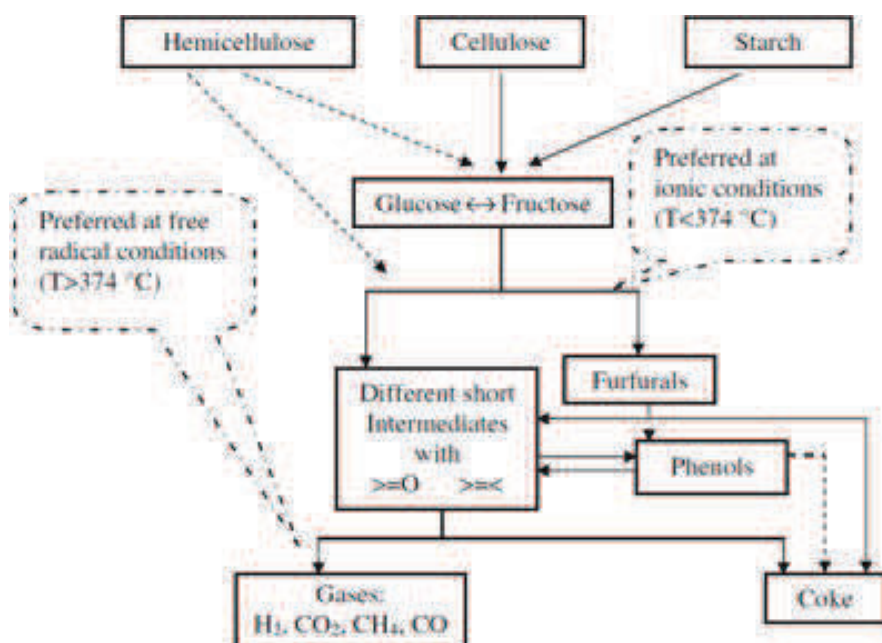


Figure A. 30. Mécanisme simplifié de dégradation des carbohydrates en conditions hydrothermales [32].

2.3.5.2. Décomposition de la lignine et des composés phénoliques

Nous avons vu partie A.1.1.3 que la lignine est composée de monomères phénoliques liés entre eux par des liaisons carbone-carbone et par des liaisons éther (C-O-C) [1, 86]. Il est important de noter que la lignine présente dans la liqueur noire contient une proportion de liaisons C-C plus importante que dans la lignine native car le procédé Kraft a détruit une grande partie des liaisons éther (C-O-C) [1].

Dépolymérisation de la lignine en conditions proche-critiques et supercritiques.

En conditions sub-critiques et proches critiques, la lignine de haut poids moléculaire se décompose rapidement en composés phénoliques, appelés souvent **alkylphénols** [87, 88, 89, 90] (gaïacol, catéchol, phénol, crésol...) et en **formaldéhyde**, par la **rupture des liaisons éther** puis par l'**hydrolyse** des groupements méthoxy et/ou déalkylation, à des températures inférieures à 400 °C (entre 280 et 390 °C) [32, 87, 57, 89, 91, 90, 92].

La **liaison éther se dégrade beaucoup plus facilement que la liaison carbone-carbone** : à 390 °C le monobenzène (2 unités phénoliques reliés par C-O-C) est converti à plus de 99% alors que le biphenol (2 phénols liés par C-C) est converti à environ 25% [57]. Les liaisons C-C sont plus facilement dégradées en conditions supercritiques qu'en conditions sous-critiques [57]. C'est pour cela que la lignine de bois de résineux se décompose moins facilement que celle de feuillus, plus riche en liaisons C-C [91].

Des réactions de décarboxylation, puis de déméthoxylation et d'hydrolyse des groupements hydroxyles vont alors se produire, formant du phénol et autres monomères aromatiques [46, 93, 94]. La décomposition du gaïacol en catéchol est favorisée par les hautes températures et les temps de séjour longs [57].

Décomposition des composés phénoliques simples en conditions supercritiques

Les phénols sont donc des **intermédiaires de conversion** de la lignine en milieu supercritique [72, 79, 95]. Ces intermédiaires sont relativement stables et peuvent se retrouver en phase aqueuse, même si aucun composé aromatique n'est initialement présent (c'est le cas lors de la gazéification du glucose en eau supercritique par exemple – cf. partie 2.2.5.1).

La décomposition du phénol en conditions supercritiques (entre 500 et 700 °C) se fait principalement par l'intermédiaire du **dibenzofurane** (produit par la dimérisation du phénol) et du **benzène** (déhydroxylation du phénol) [79, 96]. Ces produits vont ensuite réagir pour former des composés secondaires, jusqu'à la production de gaz et de composés stables (tar et char). Tous les composés intermédiaires ne sont pas connus aujourd'hui.

Formation du char.

Lors de la conversion de la biomasse lignocellulosique, celle-ci est dégradée en molécules aromatiques (composés phénoliques) et en des molécules de plus petite taille comme les aldéhydes. Celles-ci peuvent se condenser avec les composés phénoliques [87, 68, 88, 89] ainsi qu'avec la lignine non dégradée [57] pour former le char. Cette formation est une réaction compétitive de celle de gazéification [88] et est plus favorable pour la lignine que pour la cellulose [80]. La réaction de formation du char est favorisée à plus basse température (à 250 °C par exemple [97]) et peut intervenir pendant la chauffe.

Le char est alors difficile à dégrader lors de la gazéification, il est donc important de limiter sa formation, notamment en chauffant le plus rapidement possible ou en utilisant un catalyseur qui augmente la vitesse de décomposition des alkylphénols et donc limite leur recondensation [89]. Le char est insoluble dans l'eau et contient moins d'oxygène, plus d'insaturations et une plus grande proportion de liaisons C-C que la lignine originelle [57].

Conclusion.

En conclusion, la lignine est hydrolysée en composés monomériques et oligomériques. Ces composés vont ensuite être décomposés en gaïacol, catéchol puis en phénol. L'ouverture de cycle est trop coûteuse en énergie pour intervenir à basse température. La Figure A. 31 schématise la réactivité de la lignine en conditions supercritique : le chemin **1** sera favorisé en présence d'un catalyseur et/ou à haute température alors que le chemin **2** le sera à plus basse température.

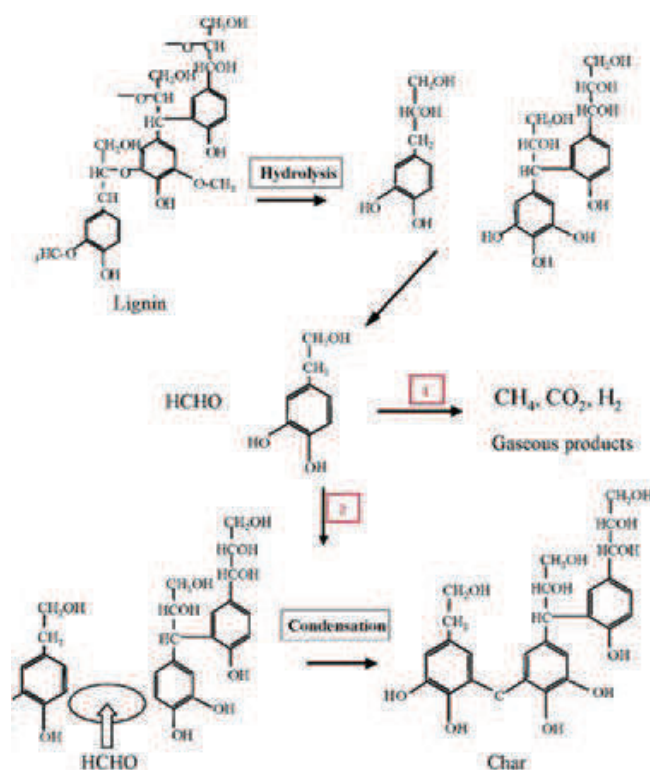


Figure A. 31. Mécanisme de dégradation de la lignine en eau supercritique en produits gazeux et char [89]

2.3.5.3. Interactions entre les composants

La gazéification de la lignine et de la cellulose présente des différences [98]:

- La **lignine est plus difficile à décomposer que la cellulose**, il faut opérer à plus haute température et le taux de conversion du carbone en gaz est souvent inférieur ;
- La proportion en CH₄ est plus importante lors de la SCWG de la lignine que lors de celle de la cellulose où CO₂ et H₂ sont favorisés (cela peut être dû au clivage direct des groupements méthyles des unités guaiacyles et syringyles de la lignine) ;
- Globalement, la lignine et la cellulose réagissent de la même manière aux variations de température, densité de l'eau et concentration massique.

De plus, **les composants interagissent entre eux** : la présence de lignine a tendance à inhiber la production de CH₄ et de H₂ [26, 99] (cf. Figure A. 32). En effet, s'il n'y avait aucune interaction entre la lignine et la cellulose ou le xylane, le rendement gaz suivrait une droite affine reliant les rendements à 100% lignine et à 100% cellulose/xylane (droite représentée sur le graphique par des tirets) ce qui n'est pas le cas. Le rendement gaz des mélanges est inférieure à la valeur théorique sans interactions. La **lignine a donc un impact négatif sur le rendement de gazéification**.

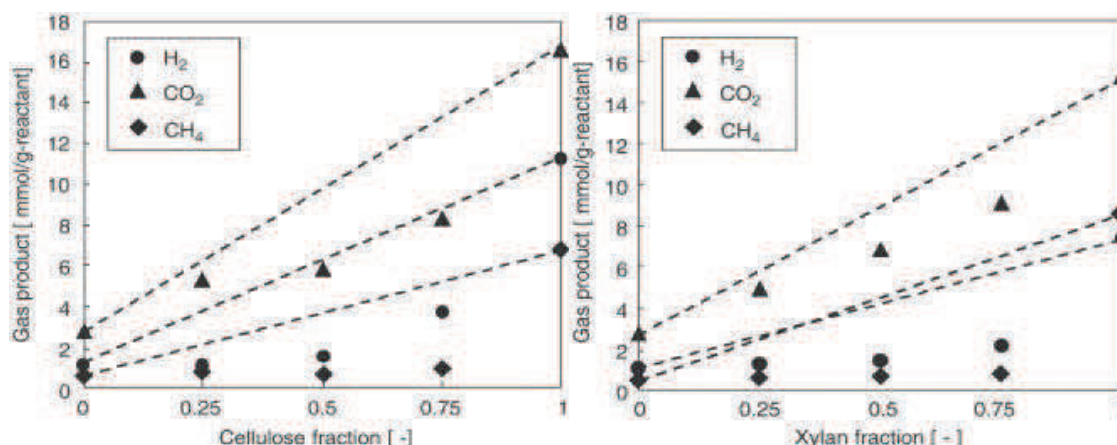


Figure A. 32. Évolution de la production de gaz d'un mélange cellulose/lignine (à gauche) et d'un mélange xylane/lignine (à droite) en fonction de la fraction de cellulose ou de xylane (350 °C / 20min) [99]

Cependant aucune interaction entre la cellulose et le xylane n'ont été observée [26, 99].

Afin de comprendre ces interactions, l'étude de l'influence du phénol (composé modèle de la lignine) sur la gazéification en eau supercritique du glucose (cellulose et hémicelluloses) a été effectuée. La présence simultanée des deux composés dans le mélange induit une production de gaz et une conversion du carbone organique plus faible que ceux de la somme théorique [100] (cf. Figure A. 33).

NB : s'il n'y avait pas d'interactions, la quantité de gaz produite – en volume – et de carbone organique restant en solution serait la somme des valeurs de chaque constituant : il y aurait additivité.

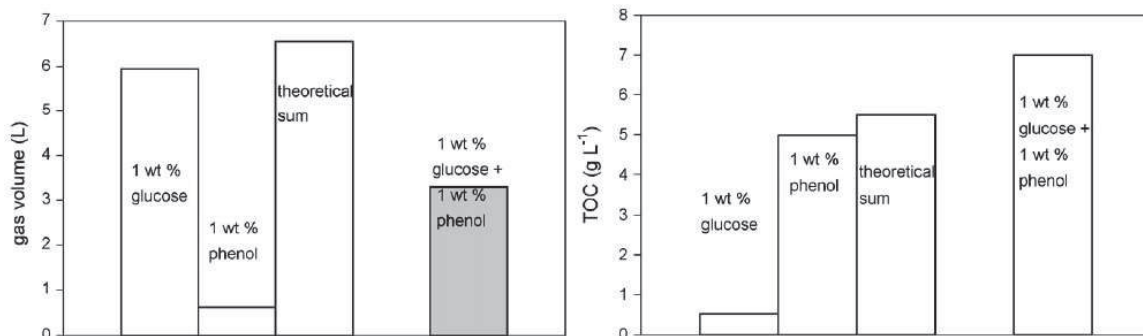


Figure A. 33. Influence du phénol sur la SCWG du glucose sur la production de gaz (à gauche) et la conversion du carbone organique (à droite) [100] (500 °C, 25 MPa)

Plus la proportion de phénol est grande dans le mélange, plus la conversion va être faible (à conditions similaires) [100]. Le phénol favoriserait les réactions de déshydratation et inhiberait les réactions d'hydratation [101]. L'influence du phénol sur les mécanismes de dégradation du glucose est schématisée sur la Figure A. 34.

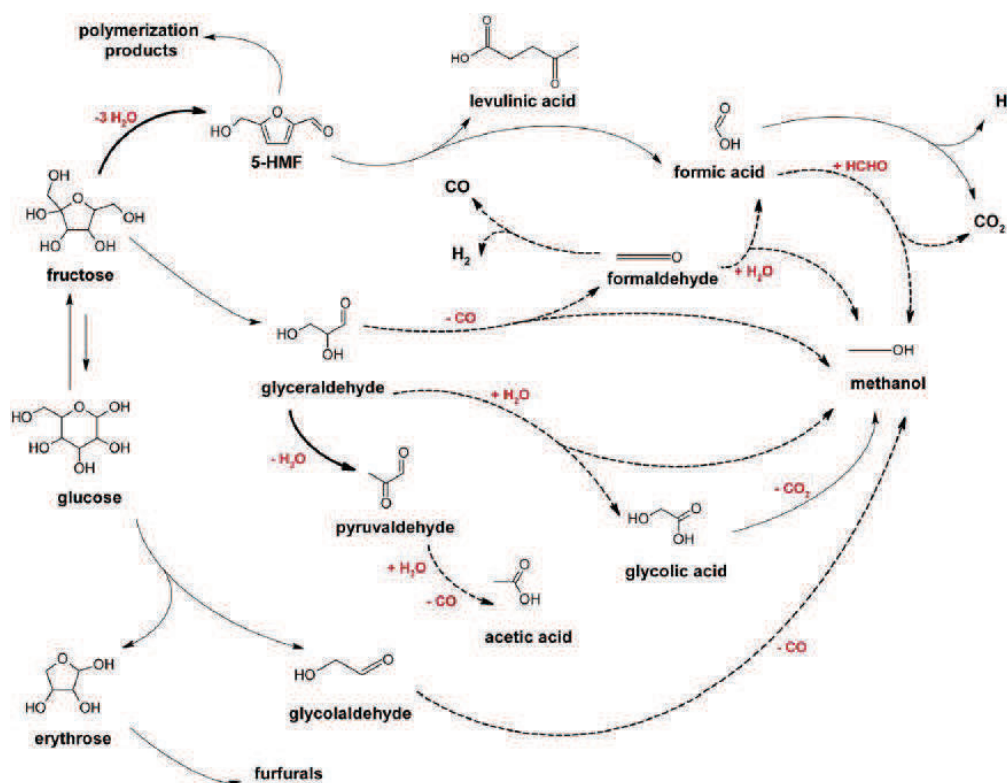


Figure A. 34. Influence du phénol sur les mécanismes de dégradation du glucose à 400 °C, 25 MPa (tirets : réactions inhibées par le phénol, gras : réactions favorisées par le phénol) [101]

L'influence du phénol est donc moins forte sur la production de gaz, qui dépend principalement de la quantité de glucose à dégrader [101], que que la composition de la phase aqueuse [97, 101].

En effet, le phénol favorise la production de char en stabilisant les intermédiaires de dégradation du glucose par des recombinaisons avec eux (il piège les radicaux) [42, 43].

2.3.6. Influence des catalyseurs

Les catalyseurs vont permettre d'accélérer les réactions et donc d'atteindre une certaine production de gaz à plus basses température et pression que sans catalyseur. Cela permet donc d'améliorer l'efficacité énergétique. Cependant les catalyseurs n'influencent pas la composition chimique à l'équilibre mais permettent seulement de s'en approcher [22]. La composition du gaz peut être impactée par la favorisation d'un gaz en particulier.

Les catalyseurs sont principalement utilisés en conditions proche-critique (entre 350 et 500 °C) afin d'augmenter les rendements en gaz. L'efficacité d'un catalyseur dépend de 3 paramètres [22] :

- Leur capacité à gazéifier les intermédiaires formés lors de l'hydrolyse et la déshydratation du substrat. Cette gazéification doit être suffisamment rapide afin d'éviter les réactions de recondensation et de formation de char ;
- Leur capacité à permettre la coupure des liaisons C-C et/ou la formation d'espèces radicalaires à partir de l'eau (H• et HO•) ;
- Leur capacité à faciliter la réaction de water gas shift et de méthanation afin de favoriser le CH₄ ou le H₂ en fonction du mélange gazeux désiré.

Cependant, certains composés peuvent empoisonner les catalyseurs. C'est le cas du soufre, l'azote et le phosphore [22]. **L'empoisonnement au soufre** est un problème majeur de la gazéification en eau supercritique, bien que les mécanismes ne soient pas encore explicités [22]. Il est probable que le soufre soit adsorbé sur le site actif du catalyseur, diminuant son efficacité [102].

Les **sels alcalins** (de type Na₂CO₃, K₂CO₃, KOH, NaCl, Na₂SO₄, K₃PO₄, Na₂SO₄) vont catalyser la réaction de Water Gas Shift [22, 25, 73, 72]. Cependant, ceux-ci inhibent la méthanation [90]. Par exemple, voici l'action de Na₂CO₃ (décrite dans la référence [32]) :

- $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NaHCO}_3 + \text{NaOH}$;
- $\text{NaOH} + \text{CO} \rightarrow \text{HCOONa}$;
- $\text{HCOONa} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NaHCO}_3 + \text{H}_2$;
- $2 \text{NaHCO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2$;

Ce qui donne la réaction : $\text{H}_2\text{O} + \text{CO} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2$.

Les **catalyseurs hétérogènes métalliques** permettent d'améliorer la gazéification en eau supercritique de la biomasse [42].

Les catalyseurs à base de **Ruthénium** (Ru/TiO₂, Ru/C et Ru/Al₂O₃) permettent d'accélérer la vitesse de méthanation donc de favoriser la formation de CH₄ [90, 56, 80]. De plus, ils favorisent la rupture des liaisons C-C ce qui rend possible la gazéification directe du formaldéhyde et limite ainsi la formation de char [80].

Cependant la conversion de la lignine n'est pas sensible à la présence de RuO₂. L'ajout de RuO₂ permet d'augmenter la décomposition de la cellulose [103] (le taux de conversion du carbone passe de 32% à 97% à 450 °C, 44 MPa, 2 h), mais pas celle de la lignine (le ratio diminue légèrement : de 8,5 à 7,9%). En effet, le catalyseur semble être capturé par la structure flexible de la lignine [103].

De plus, le choix du support du catalyseur est très important car celui-ci doit résister aux conditions hydrothermales [22]. A 400 °C, des supports tels que le titane et le carbone activé sont considérés comme très stables [102, 80]. De plus, la sélectivité de production de méthane est meilleure avec des catalyseurs à base de Ru et de Pd supportés par du charbon actif que quand ils sont supportés par de l'alumine (Al₂O₃) [102].

Enfin, les parois des réacteurs de gazéification en eau supercritique sont souvent en alliages à base de Nickel. Il a été prouvé qu'elles peuvent agir comme un catalyseur lors de leur oxydation au cours de la gazéification [23]. L'utilisation d'un réacteur « passivé » (ayant déjà fonctionné de nombreuses heures pour avoir un effet catalytique constant et plus bas qu'un réacteur à la paroi « neuve ») [80], et l'utilisation de réacteurs en quartz permet de s'affranchir de cet effet [22].

2.3.7. Récupération des composés inorganiques

La constante diélectrique de l'eau diminue fortement entre 300 et 400 °C (elle passe de 20 à 5). Ainsi la solubilité des composés inorganiques diminue fortement autour du point critique (cf. partie 2.3.1) et vont précipiter. Ils ont alors deux types de comportement [104, 105] :

- Type 1 : Formation d'une saumure (**hydrothermal brine**) constituée par une phase aqueuse saturée par des sels comme KHCO₃ et K₂CO₃ ;
- Type 2 : Formation d'un **précipité solide**, observé avec Na₂CO₃ et NaHCO₃.

La précipitation des espèces inorganique peut entraîner le colmatage, l'encrassement du réacteur ou l'empoisonnement des catalyseurs [22]. Il est donc nécessaire de mettre en place un système de gestion de ces composés inorganiques. Une étape de refroidissement peut permettre d'enlever les matières inorganiques précipitées, qui vont se dissoudre dans cette zone froide [106, 104]. Les sels de type 2 peuvent capturer ceux de type 1 et éviter les colmatages [105] mais ont cependant tendance à précipiter sur les parois [107].

Certaines espèces inorganiques pourront ainsi être récupérées et valorisées [22], ce qui permet notamment la régénération du catalyseur, la réutilisation des sels dans un procédé complémentaire ou comme produit pouvant être valorisé commercialement. La géométrie du réacteur va être déterminante pour leur récupération: la récupération du Na ne dépasse pas 81% quand la biomasse est injectée par le bas, la gravité entraînant leur chute [108].

2.3.8. Etudes cinétiques de la SCWG de la biomasse

Deux mécanismes réactionnels distincts existent : un premier, prédominant en conditions sous-critiques (ionique), un second, prédominant en conditions supercritiques (radicalaire). Il y aura donc une discontinuité des diagrammes d'Arrhenius au point critique.

De nombreux modèles cinétiques de gazéification en eau supercritique de la biomasse sont présents dans la littérature [109, 98, 80, 110] et reposent sur les mêmes hypothèses :

- L'hydrolyse des polymères mène directement aux monomères ;
- Le char se forme à partir de la recondensation d'intermédiaires de réaction et il n'y a pas de formation de gaz à partir du char ;
- Les équations de cinétique chimique sont du premier ordre.

Ces modèles mettent en évidence deux régions temporelles [109, 98, 80] distinctes, qui sont en accord avec les autres références de la littérature [22, 109, 77] (cf. Figure A. 35). Lors des premières minutes, les principales réactions sont celles de formation de gaz par la dégradation de la matière première et de ses intermédiaires de réaction. Puis à des temps plus longs, les réactions inter-gaz deviennent prépondérantes (WGS et méthanation).

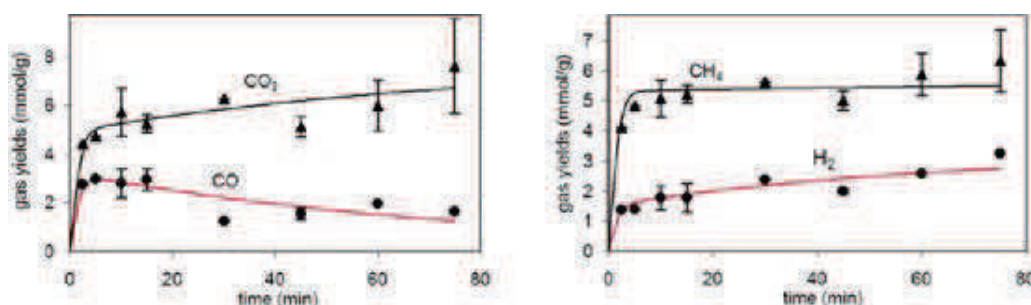


Figure A. 35. Rendement en gaz (modèle et expérimental) lors de la gazéification de la lignine à 600°C [98]

De plus, ces modèles mettent en exergue que :

- Les réactions d'hydrolyse des polymères sont prépondérantes [98, 50] suivies par la décomposition des intermédiaires en CO, CO₂, CH₄ et H₂.
- La dégradation des intermédiaires va être la source principale de monoxyde de carbone, qui va être ensuite consommé par la méthanation et le WGS [109, 98] ;
- L'atome H dans H₂ peut provenir de la biomasse mais aussi de l'eau qui agit comme un réactif [109]. Le rendement gaz en H peut donc dépasser les 100%, car la définition de ce rendement se réfère à la quantité de H dans la biomasse sèche.
- Les deux principales sources de la formation du méthane sont la dégradation des intermédiaires et la méthanation du CO [109]. A des longs temps de séjour, la méthanation est prépondérante mais atteint un palier.
- L'importance de WGS varie selon les conditions expérimentales [109] cependant son action est visible sur les temps longs et intermédiaires ;
- Le CO₂ provient de la dégradation de la matière première et des intermédiaires de réaction [109] ainsi que de la réaction de WGS à des temps plus longs.

2.3.9. Avancées technologiques et pilotes en fonctionnement

De nombreuses unités de recherches ont installé des unités de gazéification en eau supercritique afin d'étudier plus en détail le procédé. La plupart sont des installations batch de petite taille, que nous allons décrire. Peu d'installations de taille semi-industrielle existent. Les installations les plus avancées dans ce domaine sont l'installation pilote allemande VERENA (en Allemagne), le réacteur tubulaire du PDU de Twente (Pays-Bas) et le réacteur catalytique du PSI (Suisse) qui sont tous trois continus. Nous ne décrivons donc que ceux-ci.

2.3.9.1. Réacteurs batch

Ce type de réacteurs est utilisé notamment par les universités d'Hawaï, d'Hiroshima et d'Osaka. Ces réacteurs peuvent être regroupés en 2 familles de réacteurs :

- **Réacteurs batch métalliques** [40, 111] : à base d'alliages de Nickel (Inconel) ou acier inoxydable avec une tenue mécanique résistant aux hautes pressions (30 à 40 MPa) mais sont souvent sensibles à certains composés corrosifs (Cl et S). Ce type d'unité est très flexible mais leur temps de chauffe est généralement supérieur à 1 h. La pression et la température au sein du réacteur sont mesurées in situ.
- **Micro capillaires en quartz** [98, 112, 88] : très flexibles, ils permettent d'effectuer de nombreux essais en un temps limité et d'observer les phénomènes lors de la réaction. De plus les effets catalytiques de la paroi peuvent être négligés car le quartz est inerte dans les conditions étudiées. Le temps de chauffe est très court (< 10 s) et la pression est calculée par le couple température/quantité de matière première. Cependant, du fait de leur petit volume, il est impossible de quantifier et d'analyser les produits condensés de la réaction : seule la composition du gaz est analysable.

2.3.9.2. Pilote Verena (Karlsruhe Institute of Technology)

Premier pilote continu de cette taille [113], il a été construit en 2003 pour traiter les résidus de la production de vin [26]. Pilote à flux continu de capacité 100 kg/h, il peut atteindre les **700 °C** et **35 MPa** [22]. Les rendements gaz atteints sont de 90 à 98%, obtenus à partir de diverses matières premières (résidus agricoles ou agroalimentaires, boues d'industries...). Le réacteur est de type **down flow**, de dimension 0,11x3,7m, et est constitué **d'Inconel**.

L'humidité de la biomasse est ajustée par ajout d'eau puis celle-ci est éventuellement broyée dans le « *colloidal mill* ». La pression est augmentée par une pompe haute pression puis la température est augmentée dans un échangeur de chaleur tubulaire (*economizer*) puis dans le *pre-heater* et enfin dans le réacteur (chauffage au propane). Après la réaction, l'effluent est refroidi à travers l'échangeur puis dans le *cooler*. Les phases gazeuses et liquides sont séparées sous pression : le CO₂ est extrait dans le *CO₂ scrubber* (cf. Figure A. 36).

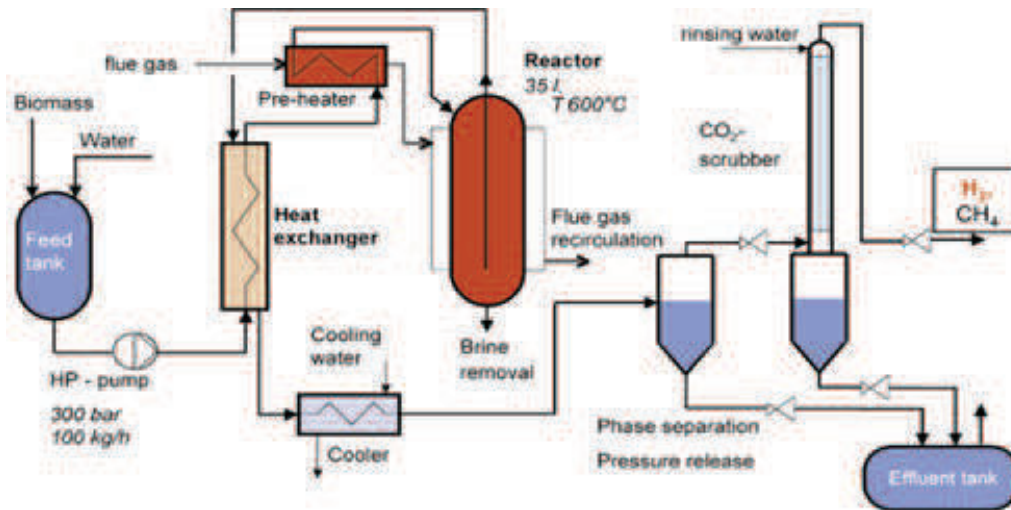


Figure A. 36. Schéma du pilote Verena (source : KIT)

2.3.9.3. Réacteur tubulaire du PDU (Process Development Unit)

Ce pilote a été construit par l'université de Twente (Pays-Bas) et est de capacité comprise entre **5 et 30 L/h**. Il peut atteindre **650 °C** et **30 MPa** [73, 26]. Il permet la production d'un biogaz à partir de plusieurs biomasses humides (bois, glycérol...). Le réacteur, de dimension 14mmx15m, est constitué d'**Incoloy 825** [73].

La biomasse est préchauffée dans un échangeur de chaleur (*heat exchanger*) puis est envoyée au réacteur. Le complément de chaleur est apporté par un brûleur au gaz naturel (de 20kW). Après un temps de séjour de 0,5 à 2 minutes, l'effluent est refroidi dans l'échangeur puis est envoyé dans un séparateur gaz-liquide à haute pression (30 MPa, 25-100 °C). La phase liquide est envoyée dans un séparateur basse pression (0,1 MPa ; 20 °C) [26]. Le gaz récupéré au niveau du séparateur haute pression est riche en hydrogène, celui au niveau du séparateur basse pression est riche en dioxyde de carbone [26] (Figure A. 37).

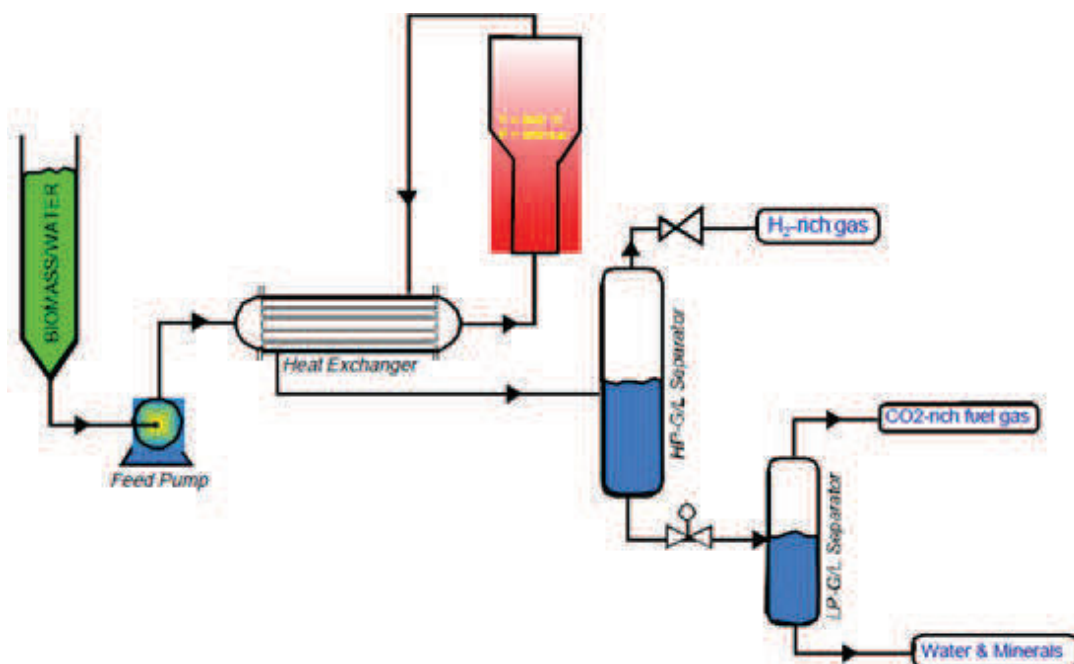


Figure A. 37. Schéma simplifié du pilote PDU [26] (un seul des 4 réservoirs est ici représenté)

L'échangeur de chaleur (tubulaire à double enveloppe) a été installé afin d'augmenter l'efficacité thermique : l'effluent sortant du réacteur circule dans le tube interne de l'échangeur alors que la biomasse à préchauffer circule dans le tube externe de cet échangeur. Cette installation permet d'échanger jusqu'à 7kW de chaleur [73].

2.3.9.4. Réacteur catalytique du PSI (Paul Scherrer Institute)

Construit par le PSI, il permet la production de méthane par gazéification catalytique de déchets d'origine animale ou végétale, de déchets industriels ou de micro-algues, avec un rendement compris entre 60 et 70%. Le réacteur en inox 316 L fait 250 mm de long et 5,2 ou 12 mm de diamètre interne (variation possible en fonction de la concentration du flux). Le lit est constitué de perles de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ et le catalyseur majoritairement utilisé est du Ru/C.

De l'eau est amenée en conditions supercritiques via un *preheater* avant d'être mélangée au flux de biomasse (permet la chauffe rapide de la matière organique mais la dilue fortement). Une chauffe complémentaire suivie d'une séparation des sels sont effectuées avant d'injecter le fluide dans le réacteur à lit fixe tubulaire (380 °C, 30 MPa). En sortie du réacteur, le fluide est refroidi à 40 °C par un *cooler* puis les phases liquides et solides sont séparées. La chaleur générée par le refroidissement est récupérée pour le pré-chauffage de l'eau. La figure suivante explicite le fonctionnement du pilote (voir Figure A. 38) :

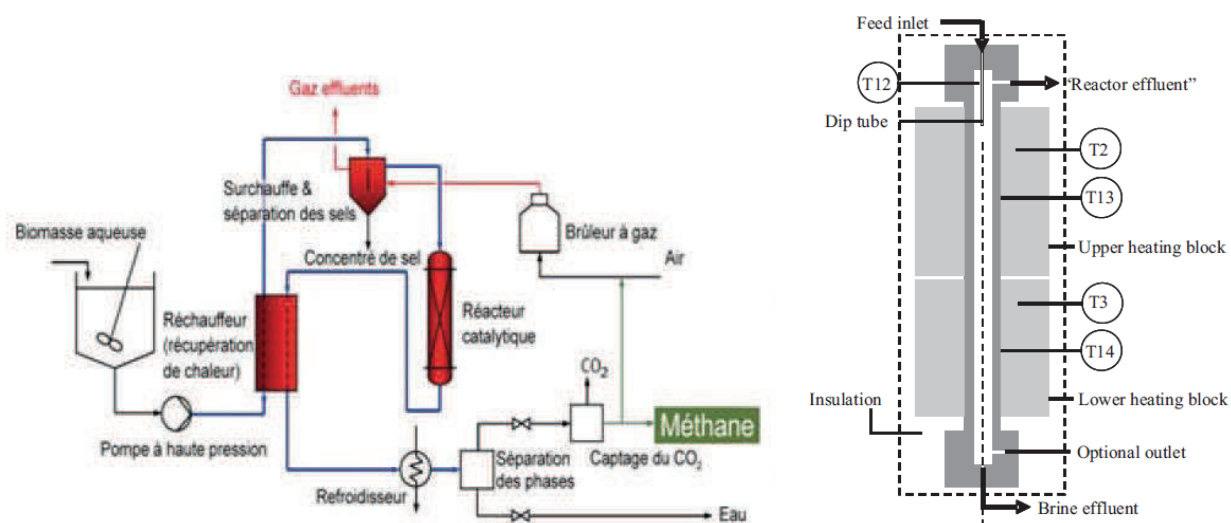


Figure A. 38. Schéma du pilote à lit fixe du PSI (gauche) et système de séparation des sels (droite)

La particularité de ce réacteur est le système de séparation des sels (*salt separator vessel*) [107] (brevet pour la SCWO en 1989 par MODEL). Le fluide est introduit sous pression au sommet du séparateur et est chauffé au-dessus du point critique. Les sels vont soit former une saumure, soit précipiter, et vont être entraînés vers le bas. Ils vont se resolubiliser dans la partie basse, froide car non calorifugée. Le fluide supercritique va quant-à-lui être dirigé vers le réacteur directement depuis le haut du séparateur.

2.3.10. Gazéification en eau supercritique de la liqueur noire

La liqueur noire sortant de l'étape de lavage (ou weak black liquor) peut être directement gazéifiée en eau supercritique [112, 114], car elle a une concentration en matière sèche comprise entre 15 et 20%. L'avantage principal de substituer une chaudière de type Tomlinson (ou des procédés classiques de gazéification par voie sèche) par un procédé en eau supercritique est d'éliminer l'étape d'évaporation de l'eau qui consomme beaucoup d'énergie [112] (environ un tiers de la demande en chaleur d'une usine de pâte). De plus, elle contient une forte proportion de matière organique (environ 60% de la masse sèche), ce qui devrait permettre de bons rendements énergétiques [112].

Peu d'études ont été réalisées sur la gazéification en eau supercritiques de la liqueur noire. Aucun essai à échelle semi industrielle n'a été réalisé à ce jour à notre connaissance et seulement quatre équipes ont travaillé sur ce sujet, à l'échelle laboratoire (cf. Tableau A. 11) :

| Equipe | Liqueur noire | Concentration | Réacteur | Conditions | Résultats |
|---|------------------------------------|--|--|--|--|
| Sricharoenchaikul [112] (Thaïlande, 2009) | LN kraft (essence non communiquée) | 10 et 20% _{WT} | microréacteurs en quartz | 365-650 °C, 5-120 s 21,7 -39,5 MPa | - conversion C ≤ 85% - ER ≤ 120% - Présence de CO (réacteur quartz) |
| Cao et al. [106] (Chine, 2011) | LN soude de paille | 0,6 % - 1,9 % (dilution pour chauffe) | réacteur capillaire continu en Hastelloy C-276 | chauffe rapide (dilution) 400-600 °C, 4,94-13,71 s, 25 MPa. | - conversion C ≤ 84% - ER ≤ 105% |
| Rönnlund et al. [115] (Finlande, 2011) | LN Kraft (essence non communiquée) | 10 et 20% _{WT} | semi-batch, Inconel 625 | chauffe rapide 600 °C, 25 MPa | - ER 50-70% |
| Boucard [68] (France, 2014) | LN kraft de pin | 2% _{WT} (1-6% _{WT}) | micro réacteurs (5 mL) et réacteur (500 mL) batchs en inox 316Ti | chauffe/refroidissement lents, palier 0-30min nanocatalyseur : CeO ₂ 350-600 °C, ≈ 25 MPa | - Conversion C ≤ 95% - A 500 °C / 30min : 40% du C dans le gaz / 30% liquide / 30% solide - CeO ₂ favorise H ₂ et inhibe le char |

Tableau A. 11. Résumé des études de gazéification de la liqueur noire en eau supercritique

2.3.10.1. Influence des paramètres expérimentaux sur la gazéification de la liqueur noire

Les différentes études convergent pour donner les tendances suivantes :

- La haute concentration en alcali va catalyser la réaction de WGS et améliorer les rendements gaz [112, 106]. De plus, il n'y a pas de CO dans le gaz si le réacteur a des parois contenant du Nickel qui favorise la réaction de WGS [114, 116].
- La variation de pression (entre 21,7 et 39,5 MPa) n'a pas d'influence significative sur le taux de conversion du carbone en gaz ni sur la composition du gaz [112, 116]
- La température est un facteur clé : son augmentation (entre 375 et 650 °C) permet d'augmenter le taux de conversion du carbone, le rendement en gaz et le PCI du gaz formé [112, 106, 114, 68, 116] (le rendement en gaz passe de 28% à 400°C à 68% à 600 °C [106]). De plus, la production de char est diminuée [112].
- L'augmentation du temps de séjour (entre 5s et 4min) permet d'augmenter le taux de conversion du carbone, le rendement en gaz et le PCI du gaz formé [112, 106, 114].
- La dilution de la liqueur noire permet d'augmenter la production de gaz ainsi que le ER [112]. Cependant cet effet est peu visible à des températures inférieures à 500 °C [112] (en diluant la liqueur noire de 1,9% à 0,6%, le taux de conversion en CH₄ passe de 5,1 à 5,7% à 500 °C alors qu'il passe de 10,5 à 13,7% à 600 °C).
- A partir d'une certaine température et un certain temps de séjour, on consomme de l'eau pour former du H₂ (il y a plus de H dans le H₂ formé que dans la liqueur noire), ce qui prouve que l'eau agit comme un réactif [106]. Par exemple, pour une liqueur noire diluée à 5% de matière sèche, gazéifiée à 550 °C, 25 MPa et 7 s, le taux de conversion de H en gaz est proche de 160% [106].
- En présence de soufre, il y a formation de H₂S à partir de 500 °C et le soufre neutralise l'effet catalytique des sels alcalins (présence de CO malgré un réacteur métallique) [68, 112, 114].
- Une étude cinétique a été effectuée sur la diminution de la DCO (demande chimique en oxygène, proportionnelle au COT pour un même procédé) de la liqueur noire en eau supercritique [106], en supposant la cinétique de 1^{er} ordre. L'énergie d'activation apparente mesurée est de 74 kJ/mol et le facteur pré-exponentiel apparent est de 10^{4,05} s⁻¹.
- Des catalyseurs comme le CeO₂ vont oxyder les molécules dont les aldéhydes, et donc inhiber la production de char et favoriser la production de H₂ (450 °C, 15min [68]).
- Le GGGE (guaïacylglycerol-β-guaiacyl ether) a été considéré comme molécule modèle et son mécanisme de conversion a été établi [68]. Cependant ce dimère aromatique n'est pas le meilleur modèle de la lignine dans la liqueur noire qui contient peu de liaisons C-O-C (coupées lors de la cuisson Kraft).

2.3.10.2. Gestion des inorganiques et régénération du Na

La récupération des inorganiques (principalement le Na) va être fondamentale afin que le procédé de cuisson du bois reste viable économiquement et écologiquement (régénération de la soude). A notre connaissance aucune technique de récupération des sels n'a été mise en place pour la liqueur noire lors de sa gazéification en eau supercritique.

Dans le cas d'une liqueur noire sans soufre, les sels présents sont de type 2 : NaOH et Na₂CO₃ (cf. partie A.2.3.7). Lors de la chauffe, ils vont précipiter entre 300 et 360 °C [106] et vont être à nouveau dissous dans l'effluent liquide lors du refroidissement, permettant leur récupération. Le Na se retrouvera sous forme de NaOH, NaHCO₃ et Na₂CO₃ [104] qui pourront être convertis en soude lors de l'étape de caustification. Cependant une légère perte peut être observée en début de réaction : les alcalis vont précipiter sur les parois du réacteur, et ce jusqu'à la saturation des parois (précipitation négligeable lors d'un procédé en continu [104] due aux fortes concentrations en sels).

Enfin, le Na risque d'être « piégé » dans le char dans un procédé continu [68], l'optimisation du procédé pour diminuer le char permettra de diminuer ce phénomène.

2.3.10.3. Utilisation de la liqueur noire comme catalyseur

La liqueur noire peut également être utilisée comme source de catalyseur alcalin à faible coût pour les procédés de gazéification en eau supercritique [115, 117]. Son effet a été testé expérimentalement sur deux ressources : sur une boue primaire papetière (primary paper sludge [115] d'un procédé mécanique de pâte à papier, contenant principalement de la cellulose et de la lignine et très peu de matière inorganique) et sur du charbon (coal [117]) :

- L'effet de l'ajout de liqueur noire est similaire à celui d'ajout de soude [115] (à rapport sodium / matière organique équivalent) sur la composition du gaz, du ER et du rendement en gaz (cf. Figure A. 39).

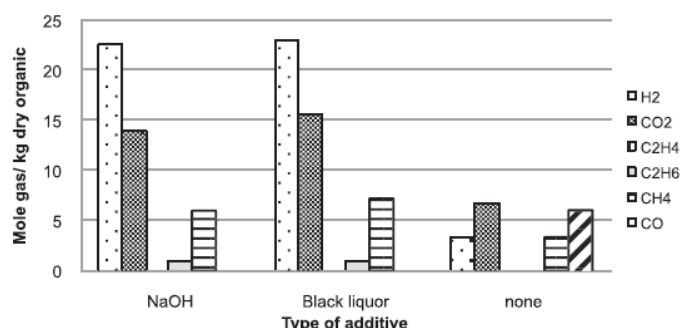


Figure A. 39. Rendement en gaz en fonction du catalyseur de gazéification de la boue papetière (600 °C et 2min) [115]

- L'ajout de 25% de liqueur noire permet l'augmentation de l'efficacité de gazéification à partir du charbon (celle-ci augmente de 15 à 27 %), avec une plus grande proportion de H₂ à 550 °C. Cependant la corrosion est augmentée.

2.3.10.4. Brevets déposés sur la gazéification en eau supercritique de la liqueur noire

Les brevets que nous avons trouvés portant sur la gazéification en eau supercritique de la liqueur noire sont les suivants :

| Numéro de brevet | Nom | Affiliation | Année | Revendications |
|------------------------------|---|--|-------|---|
| CN103289750A CN203359973U | Supercritical water low temperature gasification device and gasification method of black liquor | Southeast University Nanjing (Chine) | 2013 | - Serpentin capillaire en quartz dans lit fluidisé - Production d'un gaz combustible - 380-650 °C, 22-45 MPa, 5-200 s |
| JP2006257577A JP4105171B2 | Method for gasifying kraft BL and method for producing hydrogen | Tomogawa paper Shizuoka university (Japon) | 2005 | - Production de H ₂ , 500-800 °C, 1,5-50 MPa - Echangeur de chaleur - Récupération des sels pour caustification |
| WO2010070195 | Method for heat exchange, system and use | UPM | 2008 | - Echangeur de chaleur avec mélange eau-KNO ₃ /NaNO ₃ /NaNO ₂ - Gazéification de la LN (T> 374 °C, P> 22,1 MPa) |
| WO2010046538A2 | Method for treatment; apparatus and use | UPM | 2008 | - Utilisation de LN comme catalyseur |

Tableau A. 12. Brevets concernant la gazéification en eau supercritique de la liqueur noire

2.4. « Conseils opératoires » :

Nous avons vu que de nombreux paramètres autres que la matière première et la température de gazéification vont impacter le résultat de la gazéification en eau supercritique. La liste suivante regroupe les principaux points auxquels il faut porter intérêt :

- La **chauffe rapide** du réactif dans l'eau supercritique va limiter la formation de char [22, 78]. Ainsi l'injection directe de la biomasse dans un réacteur à température de réaction permettra de diminuer le temps de chauffe [73].
- L'**agitation** permet d'augmenter le taux de conversion en gaz et de diminuer la quantité de char formée [40] en facilitant les transferts.
- La **concentration optimale en matière sèche** est comprise entre 15 et 20 % [22] : au-dessous, l'énergie utilisée pour chauffer l'eau est trop importante même en présence d'échangeurs de chaleur ; au-dessus la solution est difficilement pompable.
- La **récupération de chaleur** entre le fluide entrant et les fluides sortants est impérative et déterminera la viabilité du procédé [22]. Il est estimé qu'on peut récupérer jusqu'à 70-75% de la chaleur d'un fluide par échange thermique [73]. Il faudra cependant être vigilant lors de ces échanges de chaleur où la biomasse pourra commencer à se décomposer, pouvant entraîner la formation de goudron ou de char [73].
- Le **matériau du réacteur** doit être stable en conditions supercritiques et résister à la corrosion. Certains métaux auront une influence sur la réaction : par exemple l'Inconel contient une grande proportion de Nickel qui favorise la réaction de water gas shift.

3. Autres procédés de valorisation de la liqueur noire

3.1. Réacteur à flux entraîné Chemrec

Dans ce procédé, la liqueur noire est d'abord évaporée afin d'atteindre moins de 30% d'humidité puis est injectée dans le gazéifieur. Elle est atomisée à haute température (1000 °C) et sous pression (2,9 MPa) et forme alors de fines gouttelettes. Les composés organiques sont convertis en gaz combustibles (43% H₂, 30% CO, 27% CO₂, 1% CH₄), et les composés inorganiques sont convertis en petites gouttelettes fondues de Na₂S et de Na₂CO₃. Le gaz et les sels fondus vont subir une trempe, baissant leur température jusqu'à 95 °C et vont ainsi être séparés : les composés inorganiques vont se dissoudre, formant la liqueur verte qui sera envoyée à l'étape de caustification [118, 119].

Le gaz pourra ensuite être converti par synthèse catalytique en composé chimique à plus haute valeur ajoutée, comme le DME pouvant servir de carburant liquide.

La figure suivante explicite ce procédé (cf. Figure A. 40) :

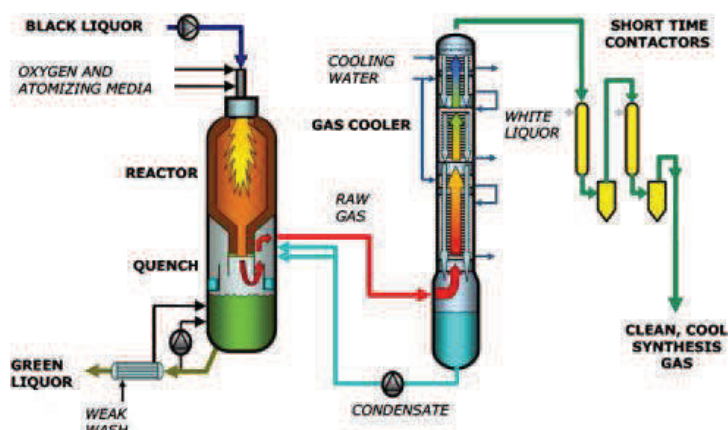


Figure A. 40. Schéma de fonctionnement du procédé Chemrec

Il est possible d'associer cette technologie avec des technologies de cogénération, comme un cycle combiné, permettant l'augmentation du ratio énergétique de la chaudière (prenant en compte l'électricité, la vapeur et les carburants liquides) de 57 à 74 % [17] (ce ratio ne prend pas en compte l'évaporation avant l'entrée du gazéifieur).

De plus, pour des usines dont la capacité est limitée à cause de la chaudière, de petites unités sont installées afin de traiter le 'surplus' de liqueur noire, produite par une augmentation de capacité de l'usine. Ce procédé a été exploité commercialement (principalement en Suède et aux Etats Unis) mais reste marginal. Notamment, une installation de capacité 330t_{LNS}/jour en Caroline du Nord a permis une augmentation de 15% de la capacité de l'usine [119].

En 2013 il a été cédé à l'université de Pitea pour 1€ symbolique.

3.2. Oxydation en voie humide Zimpro

Le traitement de la liqueur noire par un procédé d'oxydation en voie humide (OVH) en conditions sous-critiques a été appliqué à la liqueur noire dès 1911 en Suède. Il a été commercialisé par Zimmermann dans les années 1930 et permettait notamment la synthèse de vanilline [120]. Il a été appliqué à l'échelle industrielle dans les années 1970 sur des liqueurs noires de cuisson à la soude aux Etats Unis.

La liqueur noire faible est mise en pression à environ 20 MPa grâce à une pompe et chauffée via des échangeurs. L'oxydant est de l'air comprimé, en léger excès stœchiométrique. La réaction d'oxydation va détruire la matière organique et produire du CO_2 , de l' H_2O , ainsi que de la chaleur (réaction exothermique) [121]. Le sodium est récupéré par un mélange de Na_2CO_3 et NaHCO_3 , compatible avec le procédé de caustification avec un rendement proche de 100% [122, 121]. L'oxydation convertit l'énergie chimique en chaleur qui pourra être ensuite directement utilisée ou convertie en électricité.

Le procédé est schématisé Figure A. 41.

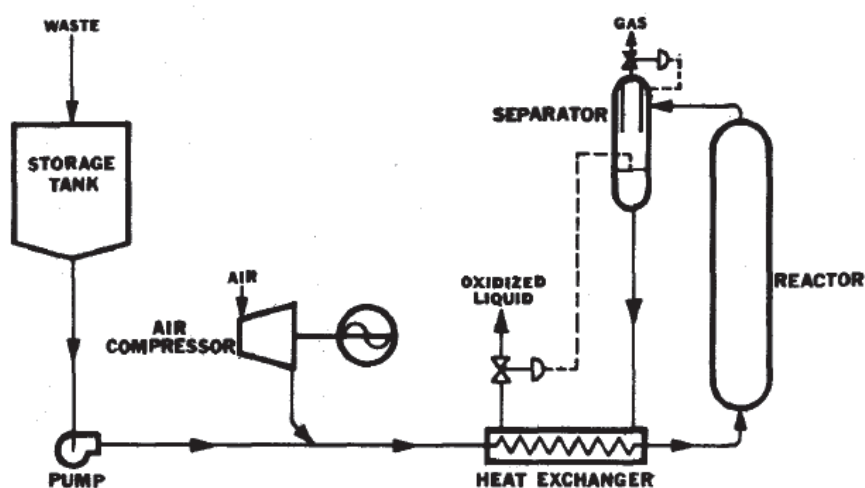


Figure A. 41. Flowsheet d'une unité d'OVH appliquée à la liqueur noire [122]

Ce procédé est plutôt adapté aux procédés sans soufre, qui restent peu développés actuellement (le procédé Kraft prédomine). En effet, s'il est présent, il sera oxydé sous forme de sulfate et devra être réduit [122].

Cependant dans certaines usines avec des chaudières Tomlinson sous-dimensionnées, une partie de la liqueur noire peut être oxydée. [120] L'effluent est alors remélangé après le lavage de la pâte, ce qui permet de diminuer la charge à traiter et de désengorger la chaudière [123].

Une oxydation partielle peut permettre de produire de la vanilline [120].

Conclusion

Les principaux points à retenir de cette étude bibliographique sont :

- Le procédé kraft permet à l'usine d'être autosuffisante d'un point de vue énergétique et de régénérer les réactifs de cuisson. Cependant le rendement énergétique est faible à cause de la grande quantité d'eau à évaporer et la chaudière est complexe. Des procédés sans soufre sont en cours de développement, notamment une cuisson soude précédée par une préhydrolyse permettant l'extraction d'hémicelluloses.
- La liquéfaction hydrothermale permet de dépolymériser les polymères présents dans la biomasse et d'envisager une valorisation chimique de ces produits. La production simultanée d'un biocrude permet une valorisation énergétique complémentaire. Par exemple, la production de phénols à partir de lignine est étudiée. L'utilisation directe de liqueur noire, dont la lignine est souvent extraite, pourrait permettre de valoriser énergétiquement et chimiquement celle-ci, et d'intégrer ce procédé aux usines de pâte à papier. La liquéfaction de la liqueur noire a peu été étudiée, excepté pour la production de biohuile.
- La gazéification en eau supercritique est un procédé adapté à la biomasse très humide (> 30% d'eau, ce qui est le cas de la liqueur noire). Son rendement énergétique est notamment plus élevé que pour les autres procédés thermochimiques sur une biomasse très humide, car celle-ci ne doit pas être séchée au préalable. Avec ce procédé, la biomasse peut être convertie en gaz avec des taux de conversion proches de 100% et des rendements énergétiques intéressants. Cependant la conversion de la matière organique en gaz est en compétition avec la formation de char, et limiter ce dernier sera un challenge.
- L'intérêt de la gazéification en eau supercritique de la liqueur noire a été montré. Cependant son intégration dans le procédé papetier n'a pas été abordée.
- Aucune installation de taille industrielle n'existe pour les procédés hydrothermaux de la biomasse. A l'heure actuelle, les pilotes ne dépassent pas 100 kg/h.

Le but de ce travail de thèse est donc de comparer les procédés de gazéification en eau supercritique et de liquéfaction hydrothermale de la liqueur noire sans soufre, et d'évaluer si ces procédés peuvent s'intégrer au procédé papetier (notamment la récupération des composés inorganiques), pour obtenir un rendement énergétique supérieur à celui du procédé actuel, et produire des composés aromatiques d'intérêt pour la chimie verte.

Enfin, nous avons vu que la liqueur noire n'a pas une composition définie et constante. Le procédé de mise en pâte va influencer sa composition et donc son comportement en conditions hydrothermales. Il faudra donc pouvoir tenir compte de ces modifications.

CHAPITRE B

MATERIEL ET METHODES

1. Caractéristiques des liqueurs noires utilisées

1.1. Paramètres de cuisson du bois

Le tableau suivant résume les conditions de cuisson du bois. Cette cuisson a été effectuée dans les installations de Grenoble INP-Pagora. Les différences entre les paramètres de cuisson vont induire les différences de propriété entre les liqueurs noires. Par exemple, augmenter la concentration en NaOH va accroître la dépolymérisation et la recondensation de la lignine dans la liqueur noire et donc augmenter la proportion de liaisons C-C.

Les paramètres de cuisson sont indiqués Tableau B. 1.

| LN | | 6 | 7A | 7B | 8 | 9 | 10 |
|--------------------------------|---------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| type de copeaux | | FS | FS | FS | FS | RX | FS |
| Préhydrolyse du bois | | Na | oui | oui | oui | oui | non |
| liqueur/bois (en masse) | | 4 | 3,5 | 3,5 | 4 | 4 | 4 |
| température de palier | | 175 °C | 175 °C | 175 °C | 175 °C | 175 °C | 175 °C |
| temps de palier | minutes | 45 | 45 | 45 | 45 | 45 | 45 |
| NaOH | % bois | 19% | 20% | 20% | 25% | 25% | 25% |
| AQ | %bois | 0,1% | 0 | 0 | 0,05% | 0,05% | 0,05% |
| rendement pâte | % bois | 49% | 49,4% | 49,4% | 50,9% | 47,2% | 37,9% |

Tableau B. 1. Paramètres de cuisson du bois pour les différentes liqueurs noires utilisées.

1.2. Caractéristiques de la liqueur noire humide

Les caractéristiques des liqueurs noires utilisées sont indiquées Tableau B. 2.

| LN | | 6 | 7A | 7B | 8 | 9 | 10 |
|----------------------|-----|------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|--------------------|
| Densité | | 1,065 | 1,09 | 1,09 | 1,09 | 1,087 | 1,078 |
| Matière sèche | % | 13,7 (±0,06%) | 19,05 (±0,03%) | 19,24 (±0,01%) | 17,98 (±0,02%) | 18,49 (±0,01%) | 16,98% (±0,02%) |
| pH | | 13 | 13 | 12,4 | 13,4 | 13,8 | 13,6 |
| TC | g/L | 61,1 | 79,0 | 73,3 | 71,8 | 67,6 | 61,7 |
| COT | g/L | 60,0 | 76,1 | 70,6 | 70,6 | 67,1 | 60,3 |
| IC | g/L | 1,1 | 2,9 | 2,7 | 1,2 | 0,5 | 1,4 |
| [Na] | g/L | 15,880 | 22,994 | 25,746 | 26,477 | 26,052 | 24,592 |

Tableau B. 2. Propriétés des liqueurs noires utilisées

La concentration en phénol, catéchol, gaïacol et syringol n'ont pas pu être mesurées par HPLC car elles sont trop faibles.

1.3. Caractéristiques de la liqueur noire sèche

Les analyses ont été effectuées sur de la liqueur noire séchée à l'étuve au moins 24h à 105 °C. La composition élémentaire de la liqueur noire a été déterminée par un organisme extérieur et nous avons mesuré le taux de matière sèche. Son PCS a été mesuré par bombe calorimétrique sur matière sèche, son PCI en a été déduit (par calcul de son enthalpie de formation H_f° (298K) et équation de combustion).

NB : Pour la liqueur noire LN6, la composition massique a été mesurée sur la liqueur noire humide : 0,19%_{WT} de N, 5,8 %_{WT} de C, 10,36 %_{WT} de H. La concentration massique sèche n'a pas été recalculée, ces pourcentages prennent en compte le H et le O de l'eau.

Le tableau ci-dessous indique les valeurs mesurées et calculées sur les liqueurs noires séchées à l'étuve.

| LN | | 6 | 7A | 7B | 8 | 9 | 10 |
|--|----------------------|--|--|--|--|--|--|
| N | % _{WT} | X | 0,21 | 0,18 | 0,15 | < 0,1 | < 0,1 |
| C | % _{WT} | X | 31,2 | 36,2 | 38,6 | 27,9 | 34,2 |
| H | % _{WT} | X | 2,90 | 3,03 | 3,66 | 3,84 | 3,10 |
| O | % _{WT} | X | 24,4 | 19,8 | 12,4 | 22,5 | 18,3 |
| cendres | % _{WT} | X | 41,2 | 40,8 | 45,2 | 45,4 | 44,4 |
| Cl | mg/kg _{sec} | X | 278 | 98 | 96 | 57 | 152 |
| S | mg/kg _{sec} | X | 264 | 209 | 161 | <20 | 177 |
| molécule de LN_{sèche} (base C₆) | | C₆H_{9,56}O_{1,54}N_{0,17} | C₆H_{6,69}O_{3,52}N_{0,03} | C₆H_{6,03}O_{2,46}N_{0,03} | C₆H_{8,93}O_{1,81}N_{0,03} | C₆H_{9,91}O_{3,63}N_{0,01} | C₆H_{6,53}O_{2,38}N_{0,01} |
| PCS | MJ/kg | 15,1 | 14,3 (±0,3) | 14,6 (±0,1) | 14,4 | 14,0 | 11,9 |
| H_f° (298K) | kJ/mol | - 2122 | - 1514 | - 1658 | -2052 | -1814 | -1904 |
| PCI | MJ/kg | 13,1 (±0,1) | 12,3 (±0,1) | 12,2 (±0,1) | 12,6 (±0,1) | 12,5 (±0,1) | 10,7 (±0,1) |

Tableau B. 3. Caractéristiques de la liqueur noire après séchage à l'étuve.

L'enthalpie standard de formation calculée est beaucoup plus élevée que celle du bois qui est comprise entre - 1150 et - 725 kJ/mol [124]. La liqueur noire serait donc beaucoup plus stable chimiquement que le bois.

1.4. Analyse GC-MS de la liqueur noire

NB : détails de la procédure du GC-MS dans la partie 2.3.3.2.

Une analyse **GC-MS** a été effectuée afin de mieux connaître la composition de cette liqueur noire. Cette méthode permet d'identifier des espèces peu polaires et de petite taille. Comme elle n'est pas étalonnée, elle n'est pas quantitative. Les extractions étant toujours faites de la même manière, les ordres de grandeur peuvent être comparés entre eux.

Le tableau suivant donne les espèces identifiées par cette analyse :

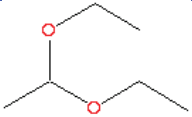
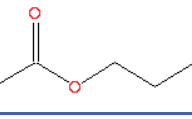
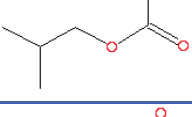
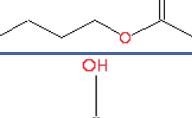
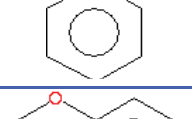
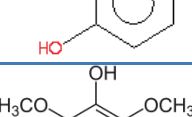
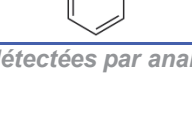
| Nom | Formule | aire LN6 | aire LN7A | aire LN7B | aire LN8 | aire LN9 | aire LN10 |
|---|---|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| 1,1-diéthoxyéthane C ₆ H ₁₄ O ₂ |  | 1,4 x 10 ⁶ | 5,3 x 10 ⁵ | 5,4 x 10 ⁵ | 4,3 x 10 ⁶ | nd | nd |
| acétate de propyle C ₅ H ₁₀ O ₂ |  | 4,2 x 10 ⁶ | 1,4 x 10 ⁶ | 1,4 x 10 ⁶ | nd | 5,3 x 10 ⁴ | 5,1 x 10 ⁴ |
| acétate d'isobutyle C ₆ H ₁₂ O ₂ |  | 5,4 x 10 ⁵ | 1,7 x 10 ⁵ | 1,7 x 10 ⁵ | nd | nd | nd |
| Acétate de butyle C ₆ H ₁₂ O ₂ |  | 4,9 x 10 ⁶ | 2,0 x 10 ⁶ | 2,0 x 10 ⁶ | nd | nd | nd |
| Phénol C ₆ H ₆ O |  | 5,2 x 10 ⁵ | 1,5 x 10 ⁵ | 1,3 x 10 ⁵ | 3,2 x 10 ⁴ | nd | 9,4 x 10 ⁴ |
| Gaïacol C ₇ H ₈ O ₂ |  | 8,8 x 10 ⁵ | 5,5 x 10 ⁵ | 3,2 x 10 ⁵ | 1,7 x 10 ⁵ | 2,6 x 10 ⁵ | 2,0 x 10 ⁵ |
| Syringol C ₈ H ₁₀ O ₃ |  | nd | 1,2 x 10 ⁶ | nd | 3,4 x 10 ⁵ | nd | 2,3 x 10 ⁵ |

Tableau B. 4. Espèces détectées par analyse GC-MS des extraits à l'acétate d'éthyle des liqueurs noires.

Nous n'avons pas pu comparer ces analyses à une mesure de la concentration en phénol, gaïacol et syringol dans la liqueur noire par HPLC. En effet, leur concentration est trop faible pour être mesurée dans les liqueurs noires LN8, LN9 et LN10.

2. Essais sur autoclaves batch

Les essais ont été réalisés sur les réacteurs batch du laboratoire. Les deux réacteurs n'ayant pas la même limitation en pression, les essais en gazéification sont effectués dans le réacteur Top ($P_{\max} = 30$ MPa) alors que ceux en liquéfaction dans le réacteur Parr ($P_{\max} = 13$ MPa), qui est plus maniable et dont la chauffe est plus rapide.

2.1. Essais en mode batch sur l'autoclave Top

Les essais ont été effectués dans un réacteur batch de 500 mL, fourni par Top Industrie. Il s'agit d'un autoclave à brides, composé d'inox 1,4571 (contient notamment entre 16 et 18 % de Cr et entre 10,5 et 13% de Ni). La température maximum d'utilisation du réacteur est de 500 °C, et sa pression maximum est de 30 MPa. La température au sein du réacteur est mesurée par un thermocouple de type K, la pression par un capteur et un manomètre.

Une masse connue de liqueur noire est introduite dans le réacteur avec, éventuellement, de l'eau déminéralisée afin d'ajuster sa concentration. Le réacteur est ensuite fermé et l'étanchéité testée (30 minutes à 7 MPa d'azote). Après un balayage à l'azote pour inerte l'atmosphère, la pression est ajustée à 1-1,2 MPa avec de l'azote. Le réacteur est alors mis en chauffe (5 °C/min) et l'agitateur réglé à 500 tours par minutes.

Au bout de 90 minutes environ, quand le réacteur atteint la température de consigne, le palier commence. A la fin de ce dernier, la consigne de température est baissée à 20 °C afin de permettre le refroidissement qui va durer environ 90min (cf. Figure B. 1).

Quand le milieu réactionnel est à température ambiante, trois phases sont présentes dans le réacteur : une phase gazeuse, une phase aqueuse (comprenant la matière organique et les inorganiques) ainsi qu'une phase solide. La composition du gaz est analysée (μ GC) puis le gaz restant est purgé. Le réacteur est alors ouvert et les phases aqueuses et solides sont récupérées, séparées (filtration Buchner), pesées et analysées.

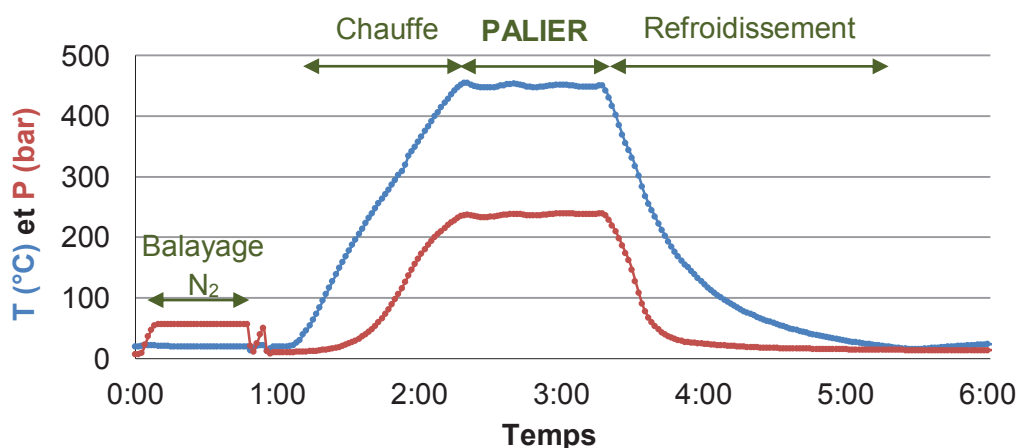


Figure B. 1. Conditions opératoires (température et pression) lors d'un essai en mode batch

2.2. Essais en mode semi-continu sur l'autoclave Top

Le réacteur est mis en chauffe à $T_{\text{consigne}} + 10\text{ }^{\circ}\text{C}$ avec un volume d'eau déminéralisée d'environ 9 mL et une pression en azote comprise entre 1 et 1,2 MPa. Une fois le réacteur à la température de consigne, 49 mL de liqueur noire est injectée (début du palier). La liqueur noire atteint les conditions supercritiques en moins de 1min, contre plus de 60min en batch. La température prend ensuite moins de 5min pour se stabiliser à la valeur de consigne.

Au bout du palier, le prélèvement est effectué en haut du réacteur. Les sels et le char sont précipités au fond du réacteur et ne sont pas prélevés. Les couples pression/température avant et après prélèvement permettent de calculer le *pourcentage de quantité de matière prélevée* (liquide et gaz). Entre 10 et 12% de la matière non précipitée est prélevée.

Le volume prélevé est refroidit rapidement (par une trempe dans un seau rempli de glace et d'eau en équilibre) puis l'analyse de la composition du gaz est effectuée. Le gaz résiduel est purgé puis la phase liquide est récupérée, pesée, puis analysée. La quantité de char ne peut pas être mesurée car celui-ci précipité et ne peut être prélevé. *La formation de char* est estimée à partir des taux de conversion du carbone en phases aqueuse et gazeuse. Les figures suivantes présentent l'installation expérimentale :

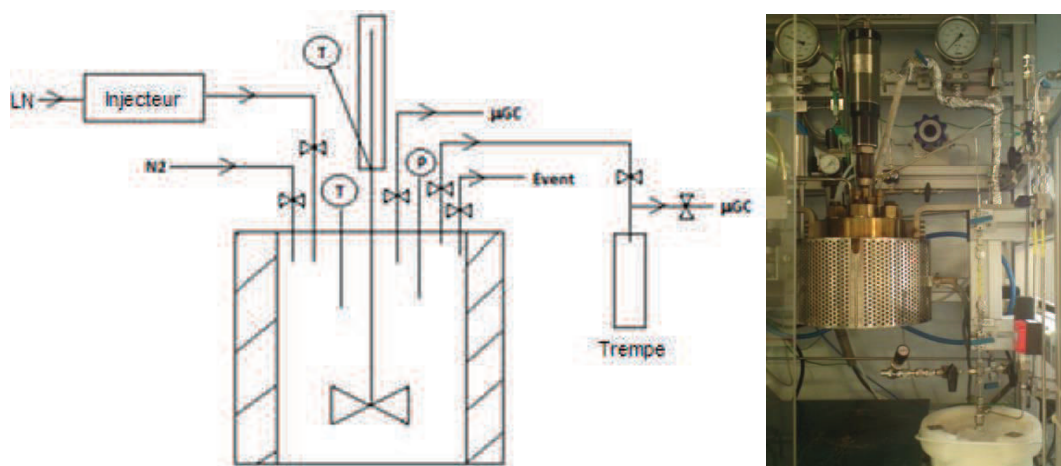


Figure B. 2. Schéma (gauche) et photo (droite) du réacteur Top Industrie

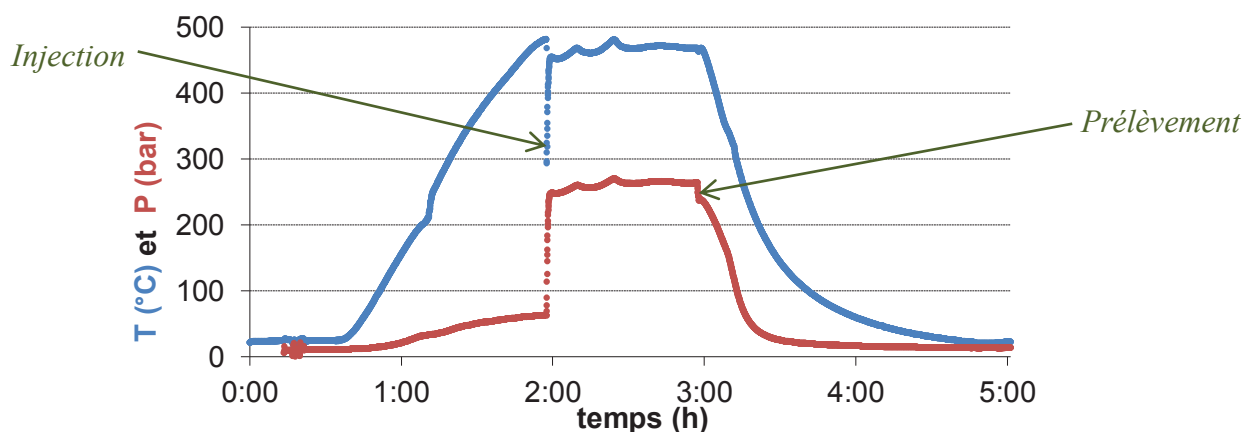


Figure B. 3. Conditions opératoires (température et pression) lors d'un essai en semi-continu

2.3. Essai de liquéfaction sur l'autoclave Parr

L'essai a été effectué sur l'autoclave batch Parr mini 4560 de 600 mL en inox 316 (C : 0,02 %, Cr : 16-18 %, Ni : 11-13 %, Mo: 2 %). Sa température maximale d'utilisation est de 315 °C, et sa pression maximale est de 13 MPa.

200,0 g de LN est introduite dans le réacteur. Après fermeture du réacteur et test d'étanchéité, un balayage à l'azote est effectué pour chasser l'oxygène du réacteur et une atmosphère de 1 MPa d'azote est appliquée. Le réacteur est alors mis en chauffe et l'agitation fixée à 500 tours par minute.

Au bout de 30 minutes environ, le palier commence quand le réacteur atteint la température de consigne. Cependant la chauffe n'est pas linéaire : elle est très rapide au début (environ 15 °C/min) puis ralentie à l'approche du palier : par exemple, lorsque la consigne est à 280 °C, il faut 32min pour passer de 20 à 280 °C dont 15 pour atteindre 250 °C.

A la fin du palier, la consigne de température est baissée à 20 °C afin de permettre le refroidissement (qui va durer environ 30 minutes). De même qu'à la chauffe, le refroidissement jusqu'à 50 °C est rapide (environ 15min), ce qui permet une relative stabilisation de la composition du réacteur.

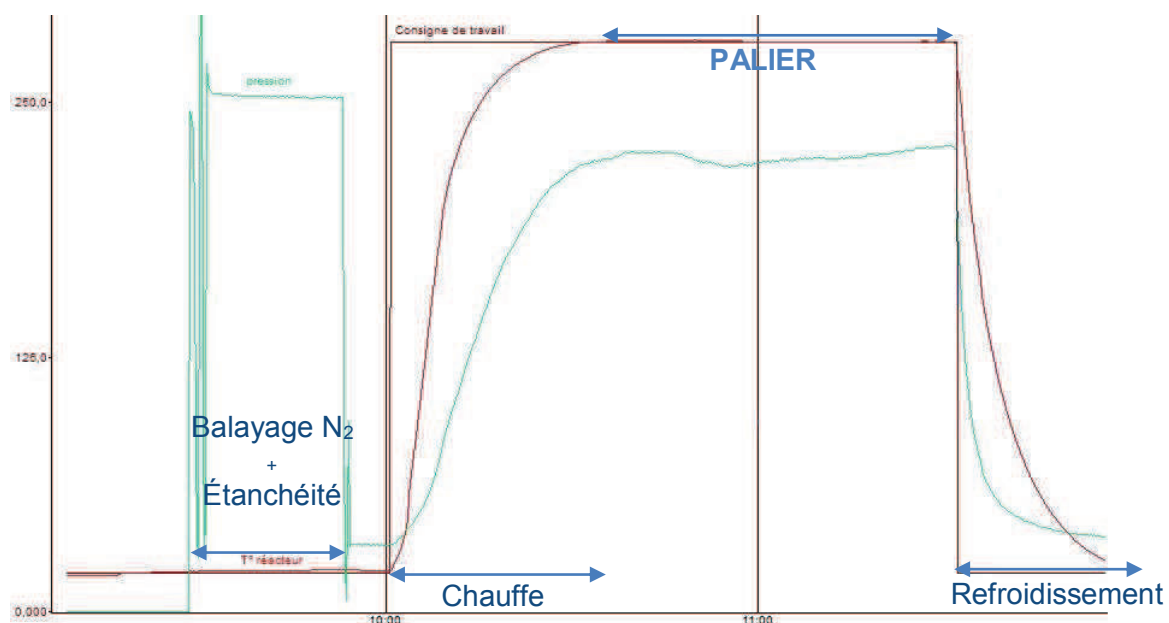


Figure B. 4. Évolution de la température (rouge-marron) et de la pression (vert) au cours de l'essai

De même que précédemment, trois phases sont présentes dans le réacteur à température ambiante : une phase gazeuse, une aqueuse (comprenant la matière organique et les inorganiques) ainsi qu'une phase pâteuse. La composition du gaz est analysée puis le gaz restant est purgé. Le réacteur est alors ouvert et les phases aqueuses et pâteuses sont récupérées, séparées par filtration Buchner, puis pesées et analysées.

3. Analyses

Après les essais de gazéification ou de liquéfaction 3 phases sont récupérées :

- Une phase gazeuse ;
- Une phase aqueuse liquide ;
- Une phase solide (gazéification) ou pâteuse (liquéfaction).

3.1. Analyse de la phase gazeuse par micro-chromatographie en phase gaz (μ GC)

Cette technique permet de quantifier rapidement la composition du gaz étudié avec une précision de $\pm 10\%$.

L'analyse est effectuée (10 répétitions, variation de 10% environ) sur un μ -GC (Varian CP 4900) étalonné au moins une fois par an et équipé de 4 colonnes dont les caractéristiques sont détaillées dans le Tableau B. 5 :

| Canal | Colonne | Gaz porteur | Conditions | Gaz analysés (par ordre de sortie) |
|-------|-----------------------------------|-------------|------------------|---|
| 1 | Tamis moléculaire Molsieve 5A 10m | He | 75 kPa 130 °C | Ar + O ₂ , N ₂ , CH ₄ , CO |
| 2 | Paraplot U 10m | He | 150 kPa 70 °C | paquet inquantifiable (Ar + O ₂ , N ₂ , CH ₄) puis CO ₂ , C ₂ H ₄ , C ₂ H ₆ , C ₂ H ₂ , H ₂ S, COS, C ₃ H ₈ |
| 3 | Tamis moléculaire Molsieve 5A 10m | Ar | 75 kPa 130 °C | H ₂ , O ₂ , N ₂ , CH ₄ , CO (3 derniers moins bien identifiés que canal 1 à cause du gaz porteur) |
| 4 | CP wax 52 CB | He | 175 kPa 40 °C | Paquet inquantifiable puis : benzène, toluène, eau, xylène |

Tableau B. 5. Colonnes du μ GC

3.2. Analyses de la phase aqueuse

3.2.1. Mesure de la concentration en carbone

Le COT-mètre (TOC-L CSH/CSN 638-94599 de Shimadzu) permet de mesurer la quantité de carbone contenue dans un échantillon liquide. Le carbone total (TC) est la somme du carbone total organique (COT) et du carbone total inorganique (IC). A noter que l'appareil ne considère pour l'IC que les carbonates (HCO₃ et H₂CO₃), le CO₂ étant purgé de l'échantillon.

Pour mesurer le TC, l'échantillon à analyser est dilué avec de l'eau déminéralisée puis injecté sur un catalyseur de platine dans un four à 780 °C, où il est totalement oxydé, formant du CO₂.

Le gaz formé est refroidi, séché et transporté via un gaz vecteur (air) jusqu'au capteur infrarouge (NDIR) où le CO₂ est détecté par un capteur infrarouge à 4,26 µm.

Pour mesurer l'IC, le carbone inorganique réagit avec du H₃PO₄ libérant du CO₂ ensuite mesuré de la même manière que pour le TC.

Le COT est calculé par la formule : $COT = TC - IC$

Une courbe d'étalonnage est effectuée avec une solution en carbone organique (phtalate de potassium) à 1 000 mg/L et une solution en carbone inorganique (carbonate et bicarbonate de sodium) à 1 000 mg/L. Les valeurs d'étalonnage (TC et IC) sont vérifiées chaque jour de mesures.

3.2.2. Identification d'espèces en solution par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse (GC-MS)

Cette technique est utilisée pour identifier une partie des composés présents dans la phase aqueuse. Une extraction par l'acétate d'éthyle est effectuée sur la phase aqueuse (rapport de volume 1 :1). La phase solvant est ensuite analysée.

Les analyses sont effectuées sur un appareil GC-MS Perkin Elmer Clarus 500/Clarus 600S équipé avec une colonne capillaire 1701 (60m x 0,25mm), d'épaisseur de film 0,25µm et d'un injecteur split-splitless. Le gaz porteur est de l'hélium utilisé avec un débit de 1,0 mL/min. La température du four est initialement programmée à 45 °C (maintenue 10min), puis s'accroît jusqu'à 230 °C (palier de 9min) avec une vitesse de chauffe de 6 °C/min. L'analyse dure 50min.

L'identification des espèces est basée sur une comparaison du chromatogramme obtenu avec ceux des bases de données NIST et des temps de rétention (RT) de composés connus. La probabilité d'adéquation est notée par une valeur « RMatch » allant de 1 à 1000. Nous considérerons les molécules dont la valeur est supérieure à 900 comme fiables. Celles dont le RMatch est compris entre 800 et 900 sont vérifiées individuellement par comparaison de spectres. Celles en dessous de 800 ne sont pas considérées.

Cependant, tous les composés présents dans la phase liquide ne sont pas extraits par l'acétate et ne peuvent donc pas être analysés. De plus, cet équipement est adapté pour les composés un peu polaires et de taille faible. Enfin tous les pics ne seront pas identifiés de manière fiable. Ainsi tous les composés présents dans la phase aqueuse analysée ne sont pas identifiés.

NB : une analyse GC-MS de l'acétate d'éthyle seul montre la présence de 1,1-diéthoxyéthane, d'acétate de propyle, d'acétate de propyle et de formiate de butyle.

3.2.3. Mesure de la concentration en sodium par chromatographie cationique

La mesure de la concentration en sodium se fait par chromatographie ionique. Cette technique fournit une mesure de la concentration massique en anions et cations. Nous ne détaillons ici que l'analyse des cations, utilisée pour l'analyse du sodium.

La phase liquide est diluée 2000 fois dans de l'eau déionisée. Le diluat est ensuite analysé par l'analyseur DIONEX ICS 3000, équipé d'une colonne Dionex Ionpac CS16 (à Résine Echangeuse d'Ions) qui fait 5 mm (diamètre interne) x 250 mm (longueur) réglée à 32,5 °C. L'éluant est du MSA (méthane sulfonique) à 48 mmol/L dans de l'eau déionisée en mode isocratique (même éluant et concentration tout au long de l'analyse). Un suppresseur CSR-300 permet d'enlever le bruit de fond.

Les cations sortent toujours dans le même ordre: Li^+ , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} et sont détectés par un conductimètre (P/N 061830). Une gamme de cations à concentrations connues est passée pour chaque séquence de mesures, avant les échantillons à analyser, afin de créer une droite d'étalonnage pour chaque élément, ce qui nous permet ensuite de quantifier les échantillons. Pour le Sodium, l'étalonnage est effectué de 0,05 à 25 mg/ml. Nous diluons donc notre phase aqueuse liquide avec de l'eau déionisée pour être dans la gamme d'étalonnage (généralement entre 1000 et 2000 fois).

NB : lors des essais de gazéification en semi continu, la concentration en Na n'est pas mesurée dans les volumes prélevés (les sels inorganiques étant précipités). Nous avons vérifié cela sur plusieurs essais : dans le volume prélevé $[\text{Na}]_{\text{prélèvement}} \leq 0,5 \text{ g/L}$ alors que dans la phase aqueuse restante dans le réacteur $[\text{Na}]_{\text{réacteur}} > 20 \text{ g/L}$

3.2.4. Estimation de la masse molaire moyenne des molécules en phase aqueuse par GPC (Gel Permeation Chromatography - chromatographie d'exclusion stérique)

Ces analyses sont effectuées à Pagora par David Dallérac et Gérard Mortha sur SEC - LALS-RALS-RI, MALVERN Viscotek, GPC Max.

La GPC est un système de séparation basé sur la taille des molécules (plus précisément sur leur volume hydrodynamique en solution). La phase mobile contient un solvant organique (éluant 0,5 mL/min, DMAC 0,5% LiCl) et la phase stationnaire (2 colonnes Varian *PolarGel-M column 300x7,5mm* avec précolonne *PolarGel-M Guard*) des pores distribués en tailles. Les molécules les plus grandes ne peuvent pas pénétrer les pores et vont être éluées à des volumes de rétention (V_r) courts. Ainsi, plus la molécule sera grande, plus son V_r sera faible. Le V_r maximal pour lequel la colonne est précise est de 16,5 mL, ce qui correspond à un $DP_{\text{min}} = 1200 \text{ g/mol}$.

L'échantillon à traiter est évaporé dans une étuve à 105 °C pendant 24h puis est transmis à Pagora où il n'est pas à nouveau séché (il aura donc repris un peu d'humidité). Il est ensuite dissous dans un mélange de DMAC avec 0,5% de LiCl pendant au moins 2 semaines et analysé. L'échantillon n'est pas entièrement dissout, l'analyse est donc partielle.

Les conditions d'injection sont : $Q = 1 \text{ mL/min}$, T° (Colonnes) = 75 °C, T° (RI) = 35 °C, V (injection) = 100 μL , éluant: DMAC avec 0,5% de LiCl.

Le signal du réfractomètre (Viscotek VE3580 RI Detector) est utilisé comme signal de concentration (proportionnel à C). La ligne de base n'est pas assez 'lisse' rendant la quantification difficile, nous nous servons de cette analyse pour comparer des échantillons.

Un étalonnage avec du polystyrène a été effectué afin de retrouver la masse molaire correspondant à un volume de rétention donné : $\log M = -0,5702 \times V_r + 12,49288$. Cependant cet étalonnage entraîne une légère imprécision due à la différence d'interaction entre la molécule et la lumière. Cette méthode permet plutôt de déterminer une évolution et un ordre de grandeur des masses molaires et non une valeur très précise.

3.2.5. Quantification des molécules d'intérêt par HPLC (chromatographie en phase liquide à haute performance)

Dans notre cas on utilise une colonne en silice C18 apolaire (hypersil gold, de dimension 150x4,6mm, et taille de particule 5 μm) en phase stationnaire et un éluant polaire en phase mobile (mélange eau/acétonitrile).

L'échantillon à analyser est injecté à l'entrée de la colonne où il se dilue avec la phase mobile qui l'entraîne. Les composés de l'échantillon sont inégalement retenus par la phase stationnaire (en fonction de leurs affinités respectives, de la phase stationnaire et de la phase mobile) et donc le temps de rétention plus ou moins long en fonction de ces affinités. Ils sont ainsi élués de la colonne séparément. Un détecteur UV couplé à un intégrateur permet de tracer le chromatogramme qui sera ensuite analysé.



Différents gradients d'éluant ont été testés afin d'optimiser la séparation des constituants de la liqueur noire et des phases aqueuses. Le débit est constant à 1 mL/min. Celui retenu est donné Tableau B. 6 :

| temps | %ACN | %eau |
|-------|------|------|
| 0 | 5% | 95% |
| 10 | 10% | 90% |
| 20 | 20% | 80% |
| 22 | 30% | 70% |
| 24 | 5% | 95% |
| 26 | 5% | 95% |

Tableau B. 6. Gradient d'éluant pour l'analyse HPLC

Compte tenu de la grande variété des espèces présentes dans la liqueur noire et dans les phases aqueuses après traitement hydrothermal, seulement 4 molécules ont été étalonnées : phénol, catéchol, gaïacol, syringol. Elles sont étalonnées en mélange entre 10 mg/L et 1 g/L dans de l'eau déminéralisée, ce qui donne une précision à la mesure de $\pm 5\%$.

Ces quatre composés ont été ajoutés à des concentrations connues dans des échantillons aqueux de liquéfaction afin de vérifier l'étalonnage. Le résultat est correct (précision à $\pm 10\%$) sauf pour le catéchol, pour lequel la valeur mesurée est très inférieure à celle théorique.

En effet, en condition basique, le catéchol s'oxyde en orthobenzoquinone (cf. Figure B. 6) dont le temps d'élution est très court et donc confondu avec le volume mort. La quinone est colorée (orange-marron).

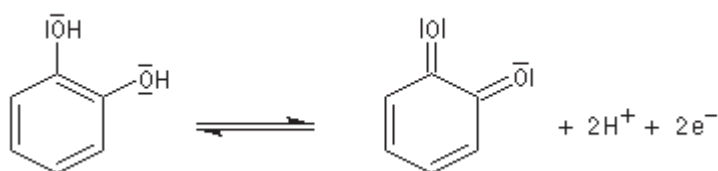


Figure B. 6. Oxydation du catéchol en orthoquinone

Ainsi la quantité mesurée de catéchol est celle présente en solution mais est inférieure à celle produite. Dans des conditions continues où l'extraction se fait juste après la liquéfaction, la quantité de catéchol pourra être supérieure à celle des résultats expérimentaux présentés dans cette thèse.

3.3. Analyses du solide et de la pâte

3.3.1. Concentration en carbone par appareil SSM-5000A (Shimadzu)

L'analyse de la concentration en carbone dans la phase solide suit le même principe et utilise la même ligne d'analyse gaz que la mesure de COT liquide. Le four est alors sous atmosphère d'O₂ pur et à une température de 900 °C, ce qui permet une combustion complète de l'échantillon. Le gaz formé par la combustion passe ensuite dans des catalyseurs (oxyde de platine). Ils ont pour but d'accélérer l'oxydation du CO afin de transformer les éventuelles molécules de CO créées, en molécule de CO₂. La concentration en CO₂ est mesurée par infrarouge et exprimée en % (g_C/g_{échantillon}).

3.3.2. Mesure du Pouvoir Calorifique Supérieur par bombe calorimétrique

Pour mesurer le PCS d'un échantillon, une combustion dans l'oxygène est effectuée dans le calorimètre (Parr 6200) couplé avec une bombe à combustion oxygène (Parr 1108). Il s'agit d'un calorimètre dit isopéribolique (il possède une enceinte extérieure maintenue à une température constante de 30 °C limitant l'impact des changements de température de l'extérieur).

Le calorimètre permet donc de mesurer la quantité de chaleur dégagée par une combustion en mesurant l'écart de température avant et après la combustion. La valeur du PCS est donc calculée à partir de la connaissance de la variation de température de l'ensemble (eau + seau + bombe), de leur capacité calorifique et de la quantité de matière introduite.

NB : des essais à l'acide benzoïque ont été effectués pour déterminer la capacité calorifique du seau et de la bombe. Le PCS de l'acide benzoïque (étalon de référence) est mesuré chaque jour d'essai afin d'identifier d'éventuelles dérives de l'appareil.

3.4. Bilan carbone

La connaissance de la quantité introduite de liqueur noire (masse) ainsi que sa concentration en carbone (mesurée par COT mètre) et sa densité permettent de connaître la quantité de carbone introduit dans le réacteur.

Le bilan carbone permet de quantifier le transfert du carbone dans les différentes phases et de vérifier que de la matière n'a pas été perdue ou négligée. Le bilan en hydrogène n'est pas possible à cause de la forte quantité d'eau.

NB : les différents rendements sont rappelés en annexe (p. 225).

3.4.1. Bilan carbone des essais batch (gazéification et liquéfaction)

La variation du couple Pression /Température dans le réacteur avant et après l'essai permet de calculer la quantité de gaz formé. La composition du gaz est alors mesurée avec le μ GC et permet de calculer la quantité de gaz formé (CH_4 , H_2 , CO_2 principalement).

Le rendement individuel du gaz i (η_i) est calculé (i étant H_2 , CH_4 , CO_2 , CO ...) :

$$\eta_i = \frac{W_{c_i} \text{ ou } W_{h_i}}{W_c \text{ ou } W_h} * 100 = \frac{\text{quantité (en moles) de carbone ou d'hydrogène dans le gaz } i}{\text{quantité (en moles) de carbone ou d'hydrogène dans la liqueur noire introduite}} * 100$$

La quantité de carbone dans le gaz est ainsi calculée (en moles). Le *taux de conversion du carbone en gaz* est alors déterminé (X_c) :

$$X_c = \frac{\text{quantité (en moles) de carbone dans le gaz}}{\text{quantité (en moles) de carbone dans la liqueur noire}}$$

NB : La conservation de l'azote dans le gaz permet de vérifier cette mesure. La déviation est inférieure à 5 %.

Les concentrations en carbone dans les phases liquide et solide sont mesurées suivant les méthodes décrites parties B.3.2.1 et B.3.3.1. Elles permettent de calculer le taux de conversion du carbone en liquide et en solide (appelé char).

En sommant les trois taux de conversion, on obtient un bilan carbone compris entre 80% et 98% pour la gazéification et entre 85 et 107% en liquéfaction, ce qui est satisfaisant. La principale perte en gazéification provient du char qui reste « accroché » à la paroi du réacteur, qui n'est pas récupérable et est perdu lors du lavage du réacteur.

3.4.2. Bilan carbone des essais en semi continu (gazéification)

Pour effectuer les calculs nous supposons que le milieu supercritique dans le réacteur est homogène et que le char ainsi que les espèces inorganiques sont précipitées au fond du réacteur et donc non prélevées. De plus, nous négligeons le volume occupé par le char et les inorganiques, ainsi, le volume du milieu supercritique est estimé égal à celui du réacteur.

Avec la variation de la pression et de la température avant et après prélèvement, nous pouvons estimer la quantité de matière prélevée (environ 10% de la phase supercritique). Seul le milieu supercritique est prélevé. Après trempe, il n'y a pas de char dans l'échantillon (observation visuelle) et très peu d'espèces inorganiques (mesure par chromatographie cationique).

La composition du gaz prélevé est mesurée par μ GC. Nous pouvons calculer la quantité de gaz produit à partir de la conservation de l'azote et donc calculer le taux de conversion du carbone en gaz.

La concentration en carbone dans la phase liquide est mesurée par la méthode décrite partie B. 3.2.1. Le taux de conversion du carbone dans la phase liquide est calculé ainsi :

$$\frac{\text{masse de liquide prélevé} * \text{densité du liquide} * \text{concentration en carbone dans le liquide}}{\% \text{ de la masse prélevé}}$$

Le taux de conversion en solide est mesuré par la formule : 1- conversion liquide – X_C.

3.4.3. Bilan des analyses

Afin de clarifier les explications précédentes, le schéma suivant montre les analyses effectuées sur chaque phase :

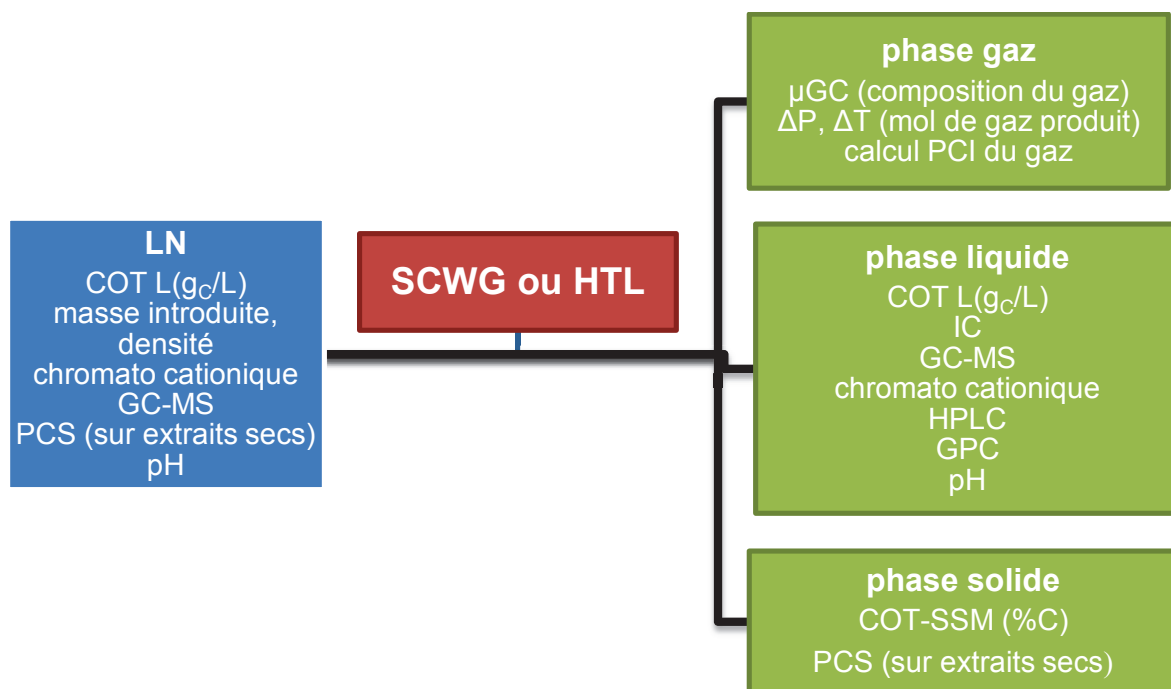


Figure B. 7. Analyses effectuées sur chaque phase

3.4.4. Calcul des bilans énergétiques

L'efficacité énergétique de la gazéification est décrite par le rapport du PCI du gaz et celui de la liqueur noire, ou ER (Energy Recovery) :

$$ER_G = \frac{\text{énergie dans le gaz}}{\text{énergie dans la LN}} \times 100 = \frac{\sum_i \eta_i * PCI_i}{m_{LN} * PCI_{LN}} \times 100$$

Pour la liquéfaction, le calcul de l'efficacité énergétique ou ER (Energy Recovery) se fait par le rapport du PCS du biocrude sur celui de la liqueur noire :

$$ER_L = \frac{\text{énergie dans le biocrude}}{\text{énergie dans la LN}} \times 100 = \frac{m_{biocrude} * PCS_{biocrude}}{m_{LN} * PCS_{LN}} \times 100$$

Cette efficacité énergétique ne peut pas être calculée en utilisant le PCI du biocrude car la composition élémentaire de celui-ci devrait être connue pour chaque essai, ce qui n'est pas le cas.

4. Description des calculs utilisés dans les études d'intégration procédé

4.1. Calcul des rendements à l'équilibre thermodynamique

Les rendements à l'équilibre ont été calculés à 430 °C, 450 °C, 470 °C et 700 °C. Les réactions bilans ont été déterminées grâce au logiciel Gemini. Il possède une bibliothèque de données thermodynamiques d'un grand nombre d'espèces chimiques. La base de données utilisée est la base CHON tirée de la banque COACH de Thermodata.

Ce logiciel permet de déterminer la composition à l'équilibre thermodynamique (en minimisant l'énergie de Gibbs), à partir de la composition atomique (nombres de moles en C, H, N et O), de la température et de la pression. Les valeurs inférieures à 0,0001 moles ont été négligées dans les bilans.

4.2. Calculs procédés sous Prosim+

Nous avons utilisé le logiciel Prosim + pour simuler les procédés de gazéification en eau supercritique et de liquéfaction hydrothermale en continu de la liqueur noire. Ce logiciel permet d'effectuer des bilans matière et énergie en régime permanent.

Le schéma du procédé a été construit par Vivien Deloule lors d'un stage de deuxième année d'école d'ingénieur (2013) et a été légèrement modifié depuis (principalement la boucle d'échangeur). Il a notamment vérifié que le logiciel prend en compte la supercriticalité.

Les espèces inorganiques sont négligées dans ces calculs.

4.2.1. Schéma du procédé

Un schéma du procédé (ou flowsheet) est construit à partir d'une bibliothèque d'opérations unitaires à partir duquel le logiciel calcule la composition et les caractéristiques des fluides (T, P, H, débit) à chaque instant (étiquettes 1 à 18). Le flowsheet utilisé pour la gazéification est donné par la Figure B. 8, celui de la liquéfaction par la Figure B. 9.

La liqueur noire sèche (courant 1 : 20 °C, 0,1 MPa) et l'eau (courant 13 : 20 °C, 0,1 MPa) sont introduites et mélangées puis montées en pression par une pompe centrifuge (courant 2 : 20 °C, 25 MPa). La liqueur noire est chauffée à la température de réaction dans le consignateur de température puis est injectée dans le réacteur où elle réagit (réaction imposée par l'opérateur : équation et avancement). L'effluent est ensuite refroidi dans le consignateur de température 2 jusqu'à une température de 20 °C. L'échangeur permet de récupérer 70 % de l'énergie du refroidissement qui participera à la chauffe et à la réaction (ce rendement a été atteint sur le pilote VERENA [23]).

Pour la gazéification, les gaz et le liquide sont séparés à haute pression (séparateur liquide-vapeur HP). Le liquide est ensuite détendu à 0,5 MPa puis une nouvelle séparation est effectuée entre la phase liquide et les gaz.

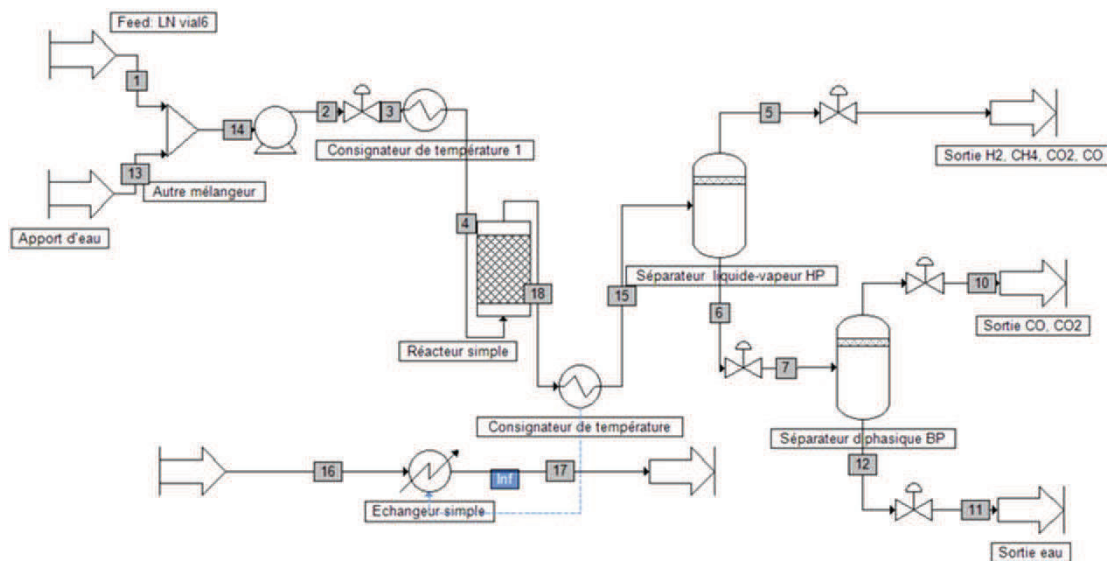


Figure B. 8. Flowsheet du procédé de gazéification en eau supercritique sous Prosim

Pour la liquéfaction, le fluide est détendu puis le gaz est séparé de la phase aqueuse et du biocrude, qui seront récupérés et filtrés.

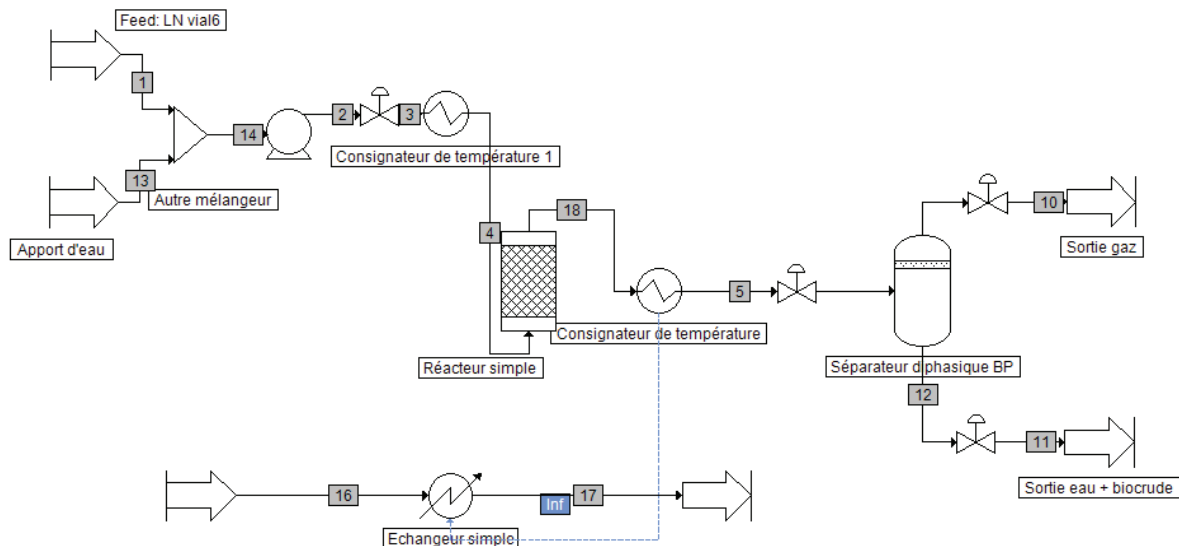


Figure B. 9. Flowsheet du procédé de liquéfaction sous Prosim

NB : la séparation de la chauffe (consignateur de température) et de la réaction (réacteur) est une hypothèse de calcul. En effet, bien que des réactions vont se passer pendant la chauffe, le calcul enthalpique se fait indépendamment du chemin suivi (bilan enthalpique = sortie – entrée), ce qui n'impactera pas le bilan final.

4.2.2. Hypothèses de calcul

Le modèle utilisé est celui de Soave Redlich Kwong (SRK), qui est adapté à l'étude de mélanges en phase liquide car les interactions physiques entre les composés sont prises en compte [125]. De plus, ce modèle est efficace au-dessus du point critique et donne de meilleurs résultats que l'équation de Peng-Robinson, notamment sur la mesure de la densité en phase liquide [126]. Pour les calculs enthalpiques, il est fixé que $H^* = 0$ pour les gaz parfaits à 25 °C / 0,1 MPa. L'équation d'état de Lee-Kesler-Plöcker (LKP) est utilisée car elle fournit une meilleure représentation des enthalpies de la phase liquide que les autres équations d'état (SRK, PR,...) [125].

4.2.3. Représentation de la liqueur noire

La molécule de liqueur noire introduite a été symbolisée par une molécule en C_{600} dont le PCS correspond à celui mesuré et le PCI et l'enthalpie standard de formation ont été calculés à partir de l'équation de combustion et du bilan enthalpique. Leurs valeurs sont données Tableau B. 1 (voir p. 76).

Les valeurs de certains paramètres qui nous sont inconnues ont été choisies égales à celles du gäïacol (décomposition UNIFAC, température d'ébullition, facteur acentrique, température critique, pression critique et volume critique, facteur de compressibilité).

4.3. Méthode de calcul des rendements énergétiques

Les équations des rendements énergétiques peuvent maintenant être dressées. Elles se présentent sous la forme :

Energie récupérable par le gaz ou le biocrude

Energie nécessaire à la chauffe + Enthalpie de réaction + Energie contenue dans la liqueur noire

De plus une partie de l'énergie de refroidissement est récupérée par le biais de l'échangeur. Cette récupération sera déduite des dépenses énergétiques. Chaque poste de dépenses et d'apports énergétiques sont détaillés Tableau B. 7 :

| | poste | liquéfaction | gazéification |
|--------|-----------------------|--|---|
| entrée | chauffe + compression | $\Delta H_{14 \rightarrow 4} = H_4 - H_{14}$ | $\Delta H_{14 \rightarrow 4}$ |
| | réaction | $\Delta H_{4 \rightarrow 18} = H_{18} - H_4$ | $\Delta H_{4 \rightarrow 18}$ |
| | refroidissement | $\Delta H_{18 \rightarrow 15} = H_{15} - H_{18}$ | $\Delta H_{18 \rightarrow 5}$ |
| | Energie dans LN | $m_{\text{sec}}(\text{LN}) \times \text{PCI}(\text{LN})$ | $m_{\text{sec}}(\text{LN}) \times \text{PCI}(\text{LN})$ |
| | séchage du biocrude | $m(\text{biocrude}) \times (1 - S_{\text{biocrude}}) \times H^{\text{evap}}(\text{eau})$ | non applicable |
| sortie | énergie valorisable | $m_{\text{sec}}(\text{biocrude}) \times \text{PCI}(\text{biocrude})$ | $\sum_{\text{gaz}} n(\text{gaz}) \times \text{PCI}(\text{gaz})$ |

Tableau B. 7. Postes de dépenses énergétique et apport énergétique (les chiffres confèrent aux étiquettes de la Figure B. 8)

Cependant le « coût » de l'énergie utilisé dépend de la technologie employée et il n'est pas possible d'utiliser toute l'énergie des gaz et du biocrude. Les hypothèses du coût de l'énergie sont les suivantes :

- L'énergie de refroidissement est récupérée à 70 % pour participer à la chauffe [23];
- Le restant de l'énergie nécessaire à la chauffe et à la réaction est apportée par une chaudière à écorce d'efficacité égale à 80 % ;
- Le biocrude est encore relativement humide et bien qu'il puisse directement être brûlé, son humidité va impacter le bilan. Afin de représenter cela, nous considérerons que nous évaporons cette eau avant la combustion du biocrude.
- La récupération de l'énergie du gaz ou du biocrude se fait par cogénération avec un rendement de 80 % (proche de la valeur moyenne d'efficacité des usines italiennes du secteur papetier en 2010 [19]).

Ainsi nous pouvons dresser les équations du bilan :

- Calcul du rendement pondéré pour la gazéification :

$$\frac{0,8 \times \sum_{gaz} n(gaz) \times PCI(gaz)}{\frac{1}{0,8} \times [H_{14 \rightarrow 4} + \Delta H_{4 \rightarrow 18} + 0,7 \times \Delta H_{18 \rightarrow 15}] + MS_{LN} \times PCI(LN)}$$

- Calcul du rendement pondéré pour la liquéfaction :

$$\frac{0,8 \times m(\text{biocrude}) \times PCI(\text{biocrude})}{\frac{1}{0,8} \times [H_{14 \rightarrow 4} + \Delta H_{4 \rightarrow 18} + 0,7 \Delta H_{18 \rightarrow 15} + m(\text{biocrude}) \times (1 - MS_{\text{biocrude}}) \times (H^{\text{evap}}_{\text{eau}})] + MS_{LN} \times PCI(LN)}$$

CHAPITRE C

**ETUDE DE LA GAZEIFICATION EN EAU
SUPERCRITIQUE DE LIQUEUR NOIRE EN
REACTEUR BATCH**

Introduction

Ce chapitre est consacré aux résultats expérimentaux obtenus en gazéifiant la liqueur noire décrite précédemment en conditions supercritiques et en variant de nombreux paramètres. Ceux-ci permettront d'étudier la faisabilité de l'intégration du procédé de gazéification dans une usine de pâte à papier et de proposer un mécanisme réactionnel.

Nous avons vu que la gazéification en eau supercritique de la liqueur noire va donner trois phases :

- Une phase gazeuse, comprenant principalement du CH_4 , du H_2 et du CO_2 ainsi que des hydrocarbures légers dans de plus faibles proportions (C_2H_4 , C_2H_6 et C_3H_8) ;
- Une phase aqueuse comprenant de la matière organique et des carbonates, ainsi que les composés inorganiques (Na) dans des proportions variables ;
- Un résidu solide riche en carbone ou char.

Les images suivantes montrent l'aspect de la phase aqueuse et du char lors d'un essai batch (cf. Figure C. 1).



Figure C. 1. Image de la phase aqueuse (à gauche) et du char (à droite)

Quelques études de la littérature ont démontré l'intérêt de la gazéification en eau supercritique de la liqueur noire [68, 106, 115, 112]. Cependant de nombreux points n'ont pas été abordés :

- La régénération des réactifs de cuisson n'a pas été étudiée alors qu'il est un facteur clé de la rentabilité du procédé Kraft. La régénération du Na sera étudiée partie A.2.1.
- La liqueur noire utilisée provient de procédés kraft de pin [68, 115, 112] ou soude de paille [106] et non de liqueur noire provenant d'un procédé soude préhydrolysé. Dans le cadre du développement d'une bioraffinerie papetière avec extraction des hémicelluloses, cette liqueur noire doit être considérée ;
- L'influence du type de bois et de la préhydrolyse sur la gazéification n'a pas été examinée. Ceci sera fait parties dans les parties A.1.7 et A.1.8. ;
- L'intégration de ce procédé dans une usine de production de cellulose à partir de bois n'a pas été étudiée. L'intégration a été étudiée dans la partie A.2, notamment la comparaison du bilan énergétique du procédé avec le procédé actuel sera faite.

1. Etude paramétrique expérimentale

L'influence de différents paramètres a été étudiée dans la littérature :

- **La température** : entre 350 et 600 °C [68], entre 400 et 600 °C [106] et entre 375 et 650 °C [112].
- **La pression** : entre 21,7 et 39,5 MPa [112].
- **Le temps de palier ou de séjour** : entre 0 et 30min [68], 5,2 et 12,4s [106] et 5 et 120s [112].
- **La concentration** : entre 1 et 6% [68], 0,6 et 1,9% [106] et 10 ou 20% [112].
- L'ajout d'un **catalyseur** : CeO₂ [68].

Ces études sont cependant incomplètes : même si plusieurs liqueurs noires ont été étudiées (liqueur noire kraft de pin [68] ou de ressource inconnue [115, 112], soude de paille [106]), l'influence des propriétés de la liqueur noire (type de bois, paramètres de cuisson, préhydrolyse) n'a pas été abordée. De plus, de nombreux paramètres comme le temps de chauffe et de refroidissement n'ont pas été pris en compte pour la production de gaz.

Ainsi, l'objectif de cette partie est d'étudier expérimentalement l'influence des paramètres pression, température, temps de séjour, concentration, temps de chauffe et de refroidissement, sur une même liqueur noire soude de feuillus préhydrolysé. Cependant le réacteur étant limité en température et pression, les variations sont limitées dans la gamme décrite Figure C. 2. Par exemple, comme nous le verrons plus loin, le taux de conversion du carbone en gaz est toujours inférieur à 34% car le réacteur ne peut dépasser les 500 °C.

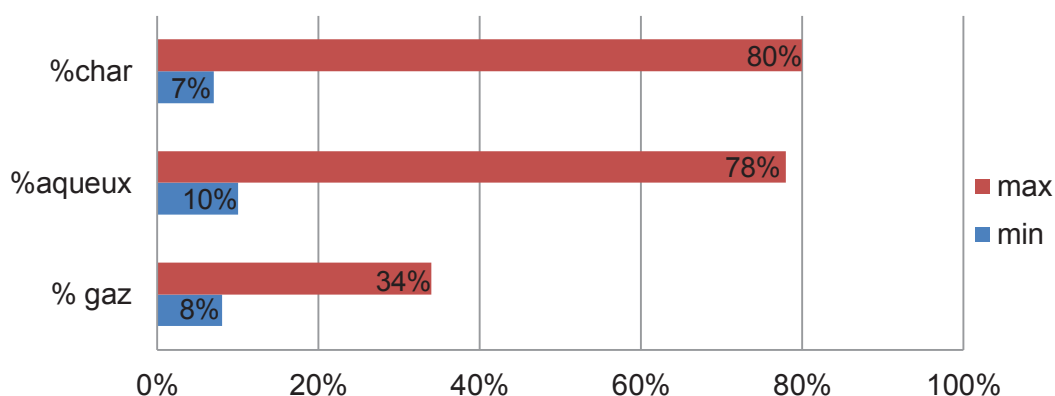


Figure C. 2. Bornes du bilan carbone en fonction de nos conditions expérimentales (essais batch ou semi-continu)

Le comportement de cette liqueur noire sera comparé à celui d'une liqueur noire soude de résineux préhydrolysé et de feuillus non préhydrolysé. Ensuite, l'avancement de la gazéification de la liqueur noire sera comparé à l'équilibre thermodynamique. L'effet d'un catalyseur (Ru/C) sera aussi étudié.

Enfin, la densité de l'eau pour chaque expérience est fixée à 100 g/L pour que sa variation n'influe pas sur les autres résultats.

1.1. Influence de la pression

Les expériences sur l'influence de la pression ont été effectuées par Julien Alonso lors de son projet de fin d'études au CEA de Grenoble en 2012 [116].

Afin d'étudier l'influence de la pression indépendamment de l'influence de la densité de l'eau, la pression initiale en azote a été modifiée pour atteindre 28,3 MPa à 400 et à 450 °C lors d'essais batch (sans injection ni trempe). Les résultats de ces expériences ont été comparés à ceux d'essais dont la pression était imposée par la quantité d'eau introduite dans le réacteur (20,3 MPa à 400 °C et 23,6 MPa à 450 °C).

La Figure C. 3 montre la composition des gaz à ces 2 températures et pressions. Il n'y a pas de différences significatives dans la composition du gaz entre les 2 pressions à la même température. Cette observation est cohérente avec la répartition du carbone (cf. Figure C. 4) et les résultats de la littérature [26, 112].

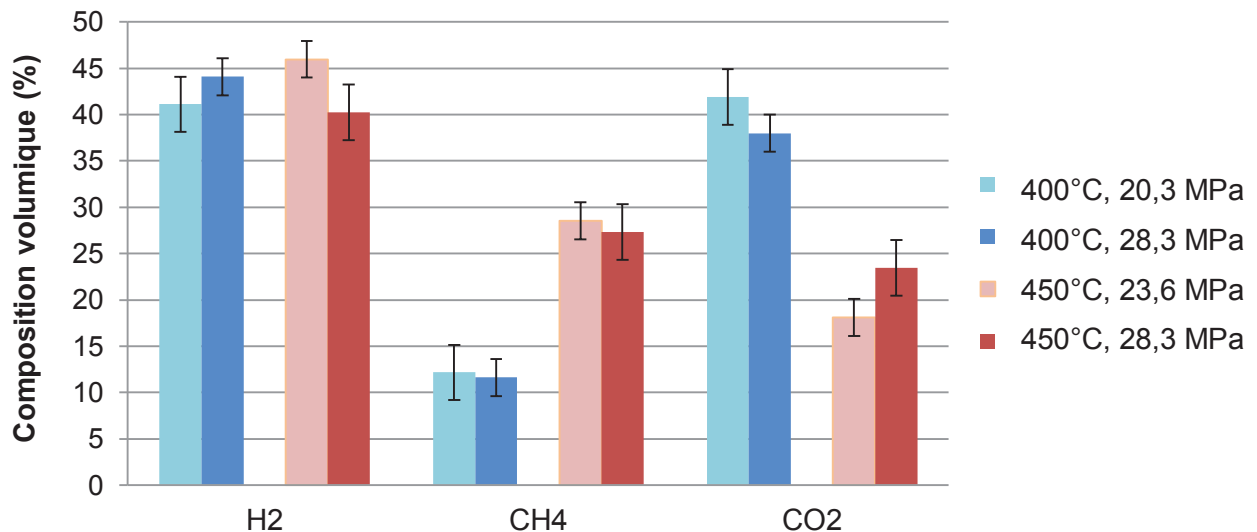


Figure C. 3. Influence de la pression sur la composition du gaz à 400 et à 450 °C (palier 1h)

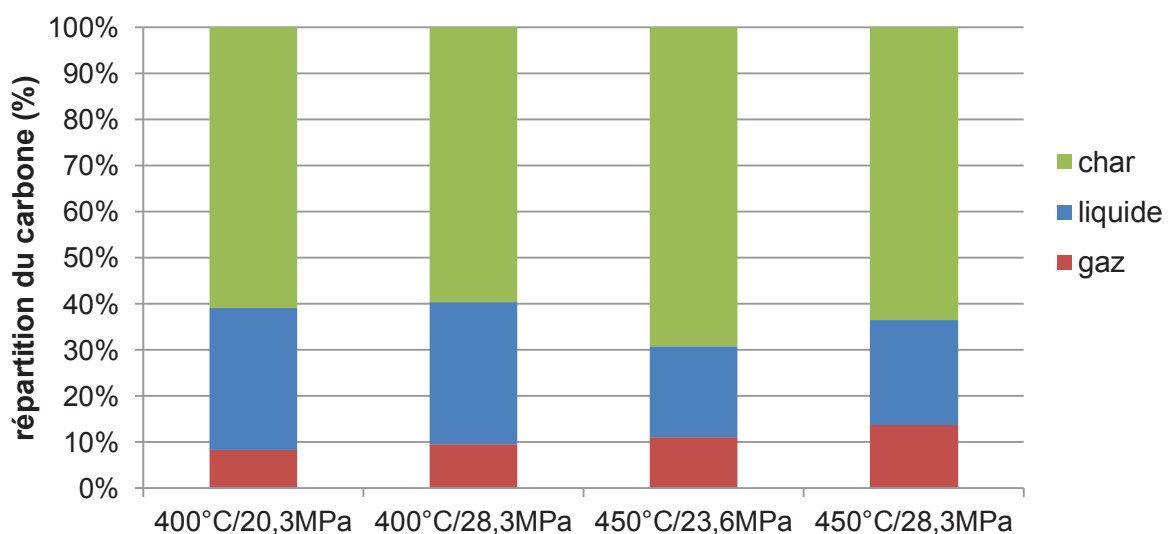


Figure C. 4. Influence de la pression sur le bilan carbone à 400 et à 450 °C (palier 1h)

1.2. Influence de la température

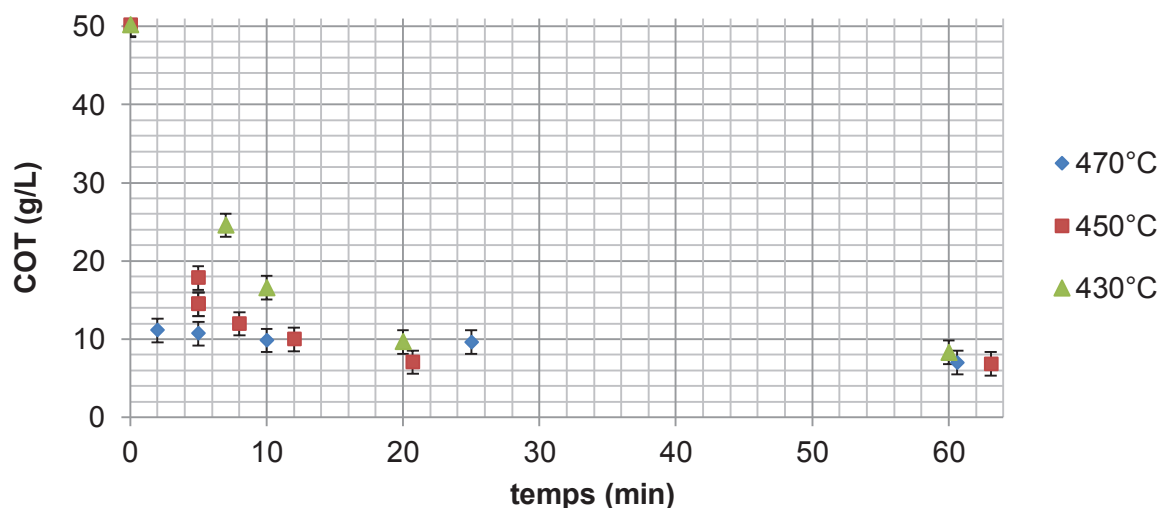
L'influence de la température a été étudiée lors d'essais en semi-continu (avec injection et prélèvement). La liqueur noire utilisée est la LN6 et sa concentration est de 11,5 % en prenant en compte l'injection.

Afin de donner un aperçu de la dispersion des résultats, l'essai à 450 °C / 5min a été répété 3 fois.

1.2.1. Evolution de la phase aqueuse

Dans la phase aqueuse, la valeur de COT (concentration en carbone organique) a été choisie comme indicateur de la dégradation de la liqueur noire et de ses intermédiaires. En effet, comme la liqueur noire est un mélange de nombreuses molécules, il n'est pas possible de suivre directement l'évolution de sa concentration.

L'évolution du COT en fonction du temps de séjour est donnée à 3 températures (430, 450 et 470 °C) Figure C. 5. Lors des premières minutes, le COT diminue jusqu'à atteindre un plateau à environ 15% de la valeur initiale du COT. Cette diminution est d'autant plus rapide que la température est élevée : il ne faut que 2 minutes pour atteindre ce palier à 470 °C alors qu'il en faut plus de 10 pour l'atteindre à 430 °C.



Cependant la valeur du plateau ne semble pas être affectée par la variation de température, ce qui suggère la présence de composés stables dans cette gamme de température. Pour vérifier cette hypothèse, l'analyse GC-MS des phases aqueuses a été comparée à celle de la liqueur noire.

De nombreux composés sont détectables après gazéification. La Figure C. 6 donne un aperçu de la diversité des espèces : le spectre indique les différents composés détectés en

fonction du temps de rétention (RT). Les espèces détectées sont des composés aromatiques, dérivés de la lignine, principalement du toluène (à 10,47min), le xylène (à 14,15min), le phénol (à 23,06min) ainsi que des méthyl-phénols (à 24,30, 25,18 et 25,23min), éthyl-phenol (à 26,16, 27,26 et 27,32min) et des diméthylphénols (à 26,33, 27,20 et 27,58min).

Ces composés phénoliques sont difficiles à gazéifier à des températures inférieures à 600°C car ils forment des radicaux phenoxy stables à ces températures [79].

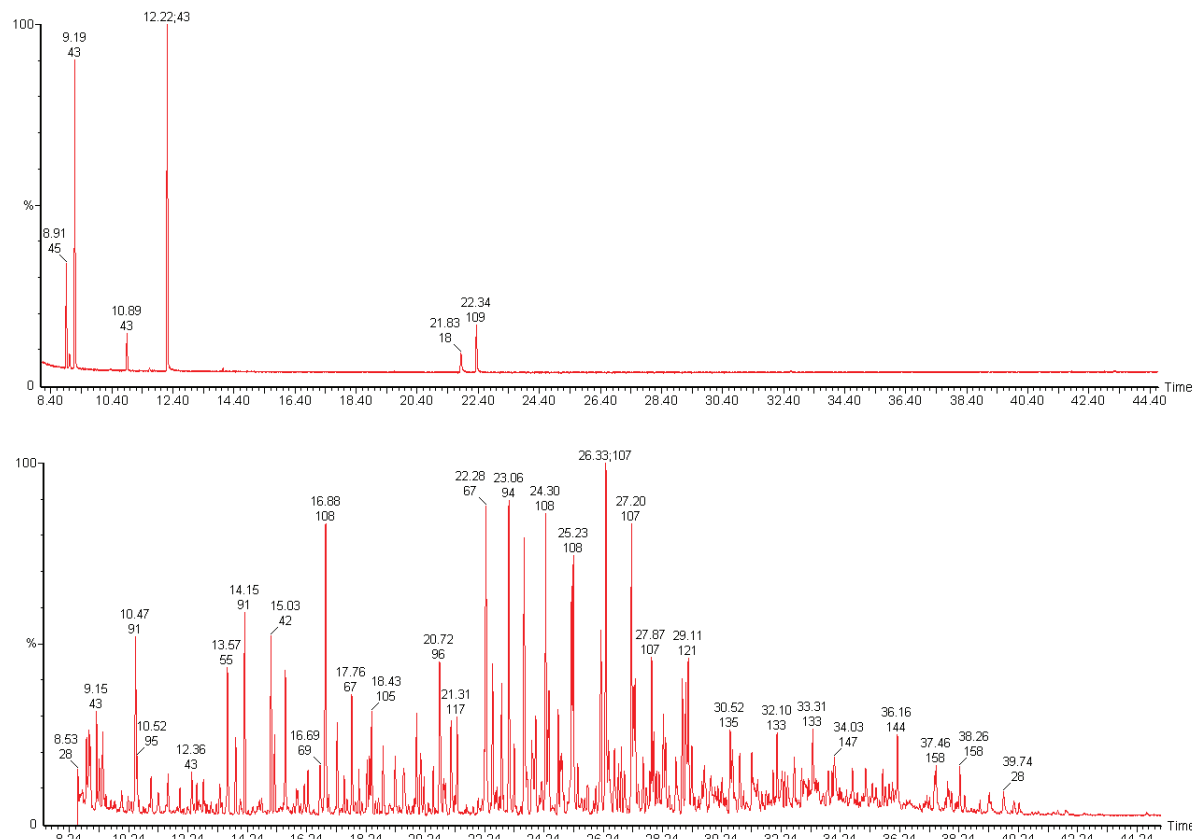


Figure C. 6. Chromatogramme de la LN (haut) et de la phase aqueuse à 450 °C et 12min (bas)

1.2.2. Production de gaz

Le gaz produit est principalement composé de CH₄, H₂, CO₂ et d'hydrocarbures légers (C₂H₄, C₂H₆ et C₃H₈). Aucun CO n'a été mesuré : sa concentration est trop faible pour être mesurée car celui-ci se transforme rapidement en CO₂ ou en CH₄ lors des réactions de Water Gas Shift (WGS) et de méthanation du CO (l'équilibre de la réaction de WGS est déplacé à cause de la forte concentration en eau du milieu). De plus, cette réaction de WGS est ici catalysée par la haute concentration en sels alcalins de la liqueur noire [23].

La composition des gaz à 430, 450 et 470 °C ainsi que les taux de conversion de C et de H en gaz sont donnés Tableau C. 1.

| T (°C) | Temps de séjour (min) | Composition du gaz (% molaire) | | | | | | Taux de conversion en gaz (%molaire) | |
|-----------|--------------------------|--------------------------------|-----------------|-----------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|--------------------------------------|---------|
| | | H ₂ | CO ₂ | CH ₄ | C ₂ H ₆ | C ₂ H ₈ | C ₂ H ₄ | C yield | H yield |
| 430 | 60 | 31,8 | 48,5 | 15,4 | 2,7 | 1,3 | 0,3 | 21,5 | 27,9 |
| 450 | 63 | 30,2 | 44,8 | 20,1 | 3,0 | 1,5 | 0,4 | 31,0 | 43,9 |
| 470 | 61 | 38,7 | 35,5 | 21,5 | 2,8 | 1,3 | 0,2 | 33,8 | 52,9 |

Tableau C. 1. Composition molaire du gaz et rendements C et H, à 430, 450 et 470 °C, 25 MPa et 1h

Une augmentation de la température entraîne une augmentation de la proportion de CH₄ et H₂, ainsi qu'une diminution de celle de CO₂. L'augmentation de température permet aussi la hausse significative du taux de conversion en gaz : entre 430 à 470, le taux de conversion du C passe 21 à 33,4% alors que celui du H passe de 28 à 53%.

Les rendements individuels de CH₄ et de H₂ doublent entre 430 et 470 °C : il passe de 4,5 à 8,9% pour le CH₄, 11,6 à 20,2% pour H₂. La proportion de CO₂ dans le gaz diminue de 48,5 à 35,5% entre 430 et 470 °C car son rendement individuel n'augmente pas de manière significative (de 14,1 à 14,7%).

L'efficacité énergétique (ER) suit les mêmes tendances que le rendement gaz : il double entre 430 et 470 °C (de 21 à 46%). Ceci est dû à la meilleure conversion de la liqueur noire (plus de gaz), ainsi qu'à la plus grande proportion de CH₄ et H₂ (leurs rendements individuels doublent) par rapport à CO₂ : le gaz est plus riche énergétiquement à 470 °C (il passe de 10,6 MJ/kg_{gaz} à 15,9 MJ/kg_{gaz} entre 430 et 470 °C).

Ce résultat est cohérent avec la littérature : le rendement énergétique à partir d'une liqueur noire kraft à 10% passe de 47% à 375 °C à 60% à 500 °C [112].

Ainsi l'augmentation de la température permet d'améliorer le rendement gaz et de diminuer la formation de char : le rendement en char passe de 58,5 à 50,8% entre 430 et 470 °C.

1.3. Influence du temps de séjour

La Figure C. 5 montre que le COT de la phase aqueuse chute dans les premières minutes avant d'atteindre un plateau à environ 15% de sa valeur initiale. Plus la température est élevée, plus ce plateau est rapidement atteint (moins de 2min à 470 °C au lieu de plus de 10min à 430 °C). La valeur du palier ne semble pas affectée par la température entre 430 et 470 °C.

Le COT est stable à de plus longs temps de séjour (jusqu'à 1h), ce qui signifie qu'il n'y a plus de variations du carbone organique dans la phase aqueuse très rapidement. Pour comprendre ce phénomène, les analyses GC-MS des phases aqueuses à 450 °C, 2 et 12min, ont été comparées à celle de la liqueur noire.

Le Tableau C. 2 présente l'évolution des principaux composés et montre l'augmentation du nombre et de la concentration de composés aromatiques (principalement toluène, xylène, plusieurs méthyl-phénols et éthyl-phénols). Ces composés sont stables à cette gamme de température : par exemple le phénol n'est pas converti à 500 °C [96] (en 30min, 26 MPa).

| Composé | RT (min) | Aire du pic | | |
|-------------------------------------|----------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| | | Phase aqueuse 450 °C | | |
| | | LN | 2min | 12min |
| Toluène | 10,47 | nd | nd | 1,6 . 10 ⁶ |
| ^{106p} -Xylène | 14,15 | nd | nd | 1,7 . 10 ⁶ |
| Benzène, methoxy- | 16,88 | nd | nd | 3,2 . 10 ⁶ |
| phénol | 23,06 | 5,2 . 10 ⁵ | nd | 3,2 . 10 ⁶ |
| Phénol, 2-methoxy- | 23,57 | 8,8 . 10 ⁵ | 1,2 . 10 ⁶ | 3,3 . 10 ⁶ |
| Benzène, 2-ethenyl-1,3,5-trimethyl- | 13,96 | nd | nd | 1,2 . 10 ⁶ |
| Phénol, 2-methyl- | 24,30 | nd | nd | 2,7 . 10 ⁶ |
| Benzène, 1,2-dimethoxy- | 24,72 | nd | 5,5 . 10 ⁵ | 1,6 . 10 ⁶ |
| Phénol, 4-methyl- | 25,18 | nd | nd | 2,1 . 10 ⁶ |
| Phénol, 3-methyl- | 25,23 | nd | nd | 2,1 . 10 ⁶ |
| Phénol, 2-ethyl- | 26,16 | nd | nd | 2,1 . 10 ⁶ |
| Phénol, 2,4-dimethyl- | 26,33 | nd | nd | 3,8 . 10 ⁶ |
| Phénol, 3,5-dimethyl- | 27,20 | nd | nd | 2,9 . 10 ⁶ |
| Phénol, 4-ethyl- | 27,26 | nd | nd | 1,1 . 10 ⁶ |
| Phénol, 3-ethyl- | 27,32 | nd | nd | 1,5 . 10 ⁶ |
| Phénol, 3,4-dimethyl- | 27,58 | nd | nd | 1,4 . 10 ⁶ |
| Phénol, 2,4,6-trimethyl- | 26,85 | nd | nd | 1,3 . 10 ⁶ |
| Phénol, 2-ethyl-4-methyl- | 29,11 | nd | nd | 1,6 . 10 ⁶ |

Tableau C. 2. Evolution de l'analyse GC-MS de la phase aqueuse de la liqueur noire et après gazéification à 450 °C à 2 et à 12min. Les aires < 5.10⁵ ne sont pas prises en compte.

Ces composés proviennent principalement de la dépolymérisation de la lignine résiduelle de la liqueur noire (coupure des liaisons C-O-C et C-C suivie de la déalkylation et déméthoxylation des fragments réactifs [57]). La rupture de la liaison C-C est moins favorable que celle de C-O-C à basse température [57]. Comme la lignine de la liqueur noire est plus riche en liaisons C-C que la lignine du bois, la conversion sera plus difficile.

La Figure C. 7 donne les rendements en CH₄ (a), CO₂ (b) et H₂ (c), calculés à partir des résultats expérimentaux. La formation du gaz suit également une évolution en deux étapes : une hausse rapide du rendement des gaz dans les premières minutes, suivi d'une relative stabilisation à des temps plus longs.

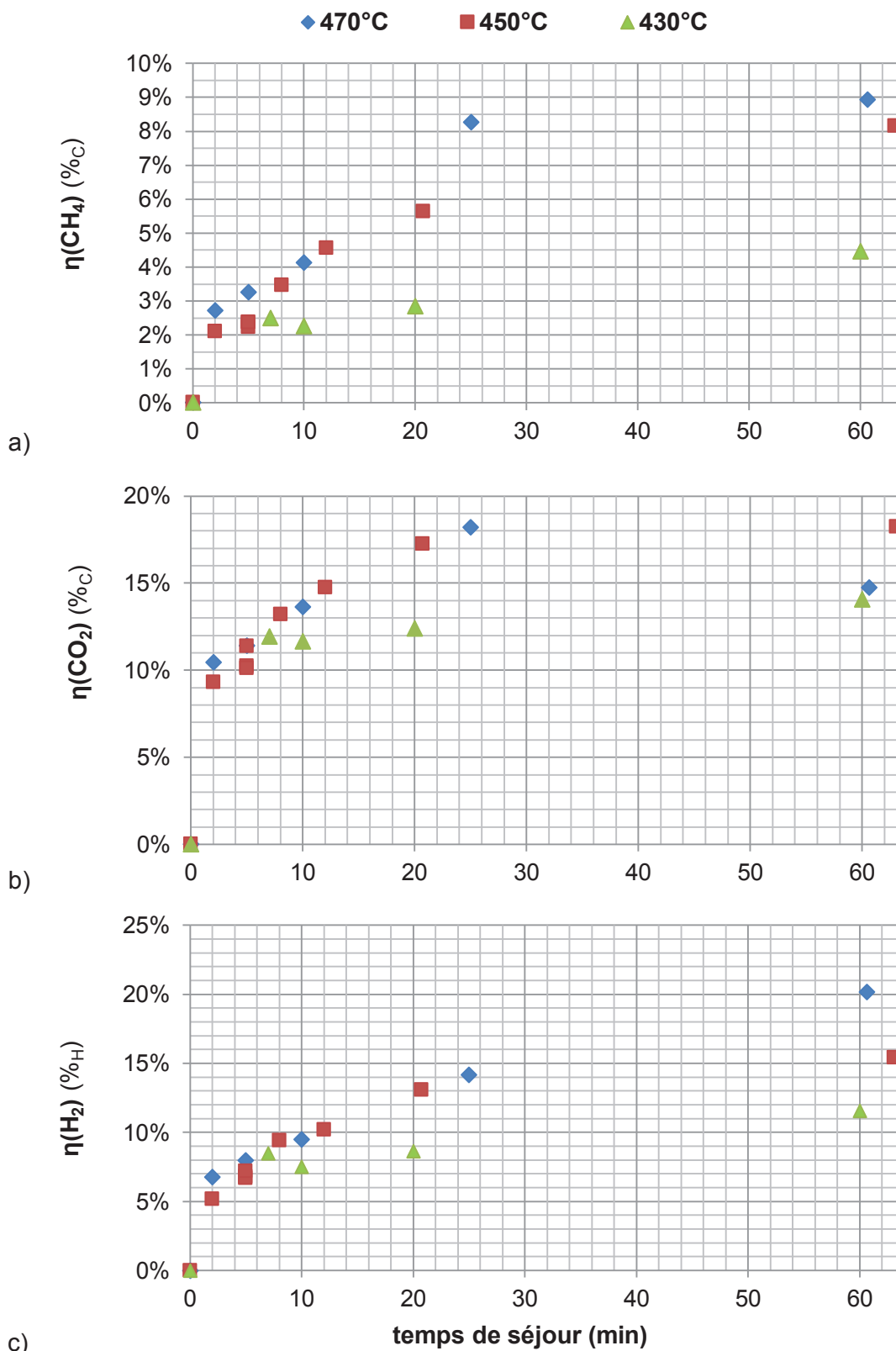


Figure C. 7. Rendements CH₄, CO₂ et H₂ entre 430-470 °C / 2-63min (LN6 à 11,5%, injection et prélèvement)

La stabilisation des rendements arrive à des temps de séjour plus courts quand on augmente la température. Par exemple, le rendement en CH₄ double (de 2,8 à 4,5%) entre 20 et 60min à 430 °C alors qu'il n'augmente que de 8,3 à 8,9% entre 25 et 61min à 470 °C.

De même, le plateau est atteint plus rapidement pour le CH₄ que pour le H₂. En effet, le rendement en CH₄ n'augmente que de 8,3 à 8,9% entre 25 et 61min à 470 °C alors qu'il augmente de 14,2 à 20,2% pour le H₂. Ainsi la proportion de H₂ augmente avec le temps au détriment du CO₂ (cf. Figure C. 8), ce qui est dû à la réaction de Water Gas Shift.

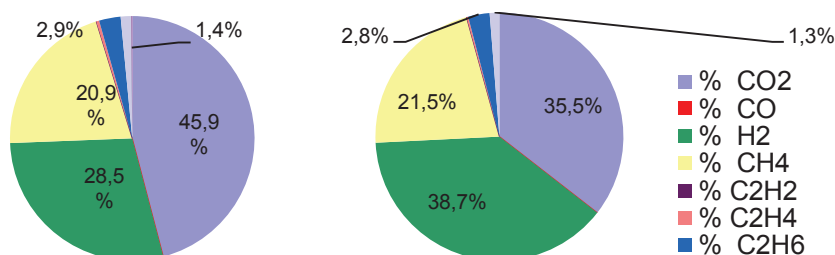


Figure C. 8. Composition des gaz à 470 °C / 25min (gauche) et 61min (droite)

Des résultats similaires ont été observés lors de la modélisation cinétique de la gazéification en eau supercritique de la lignine à des températures inférieures à 600 °C [98]. Deux régions temporelles ont été identifiées :

- A des temps courts (0-10min), les réactions de production de gaz à partir de la dégradation de la lignine et de ses intermédiaires dominant (c'est-à-dire que les vitesses de réactions sont les plus grandes).
- A des temps plus longs (10-80min) les réactions inter-gaz dominant. La réaction de Water Gas Shift (WGS) est alors la plus grande productrice de H₂ alors que celle de méthanation n'a pas d'effet visible sur la production de CH₄.

La prépondérance de la réaction de WGS dans nos conditions est confirmée ici par le rendement individuel de H₂ qui est deux fois supérieur à celui de CH₄ (par exemple à 470 °C, 61min, $\eta_{CH_4} = 8,9\%$ alors que $\eta_{H_2} = 20,2\%$). Ici la réaction de WGS, favorisée par la haute concentration en eau, est catalysée par la présence des sels alcalins dans la liqueur noire [72]. Or comme les réactions de WGS et de méthanation du CO sont compétitives et consomment toutes deux le CO, favoriser la réaction de WGS va défavoriser la méthanation. Le rendement individuel CH₄ est donc relativement faible, bien qu'il soit thermodynamiquement favorisé dans cette gamme de température par rapport à celui de H₂.

Enfin, l'évolution de l'efficacité énergétique (ER) suit celle des gaz. En particulier, la production de H₂ continuant à des temps de réactions plus longs, l'ER augmente après 20 minutes de temps de séjour. Par exemple, à 470 °C, l'ER augmente de 33,6% à 25min jusqu'à 45,9% à 61min. Cependant l'évolution est plus rapide dans les premières minutes : dans les 2 premières minutes, un quart de l'énergie est déjà produite (ER de 12% à 2min / 470 °C).

1.4. Influence de la concentration

La concentration de la liqueur noire va être déterminante pour l'efficacité du procédé. Celle-ci dépend fortement de l'efficacité du lavage de la pâte dans l'usine, et est typiquement comprise entre 15 et 20% de matière sèche.

Nous avons vu dans la partie bibliographique que plus la liqueur noire sera diluée, meilleure sera la conversion. Cependant plus la dilution sera forte, plus il faudra apporter d'énergie afin de chauffer l'eau accompagnant cette matière organique.

La Figure C. 9 présente l'influence de la concentration de la liqueur noire sur l'efficacité de gazéification à 450 °C. Nous les comparons pour 3 valeurs différentes de concentration : 13 % de matière sèche, 8 % et 3,5%. Cette influence est étudiée sur des temps de chauffe long (batch - en bleu foncé) et court (essais avec injection – en bleu clair) :

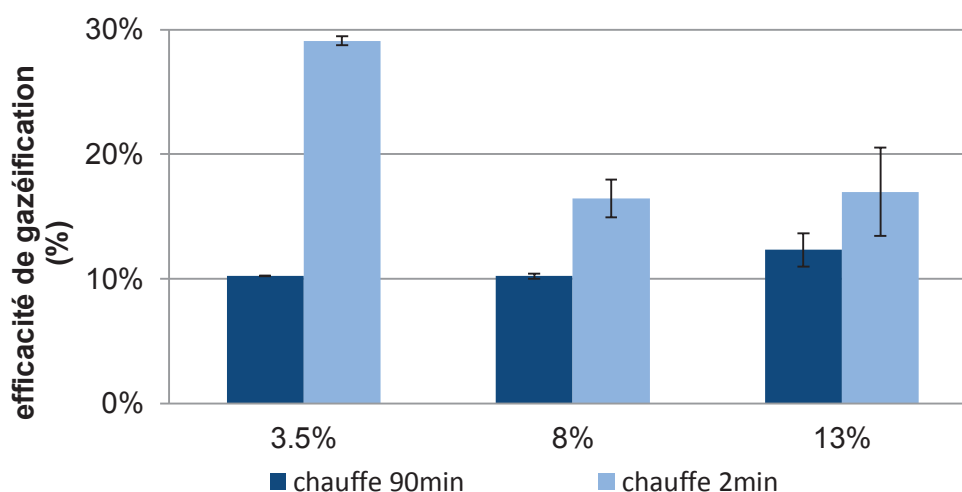


Figure C. 9. Effet de la concentration sur le rendement gaz (450 °C, 25 MPa, 1 h)

Lorsque la chauffe est lente (essais batch), la concentration va peu influencer l'efficacité de gazéification. En effet, lors d'un temps de chauffe long, du char va être formé lors de la chauffe. Celui-ci sera peu réactif, entraînant une conversion du carbone en gaz plus faible quelle que soit la concentration (cf. partie 1.6).

De plus, lorsque le temps de chauffe est court, et plus la liqueur noire est diluée, plus le rendement gaz et l'énergie contenue dans les gaz sont importants : le taux de conversion passe de 17 à 29 % quand on passe d'une concentration de 13 à 3,5%. L'injection permet de passer plus rapidement à des températures élevées de gazéification (moins de 1min passée en conditions sous-critiques) et de favoriser la formation de gaz.

Cependant, lorsque la chauffe est rapide, l'influence est plus visible à faibles concentrations (on passe de 16 à 29% de rendement gaz quand la concentration passe de 8 à 3,5%) qu'à

de plus hautes concentrations (pas de différences significatives entre 8 et 13% de concentration). Ce résultat est cohérent avec la littérature : l'efficacité de gazéification reste à 46-47% quand la liqueur noire est diluée de 20 à 10% (à 500 °C, 23M Pa et 60s [112]) alors qu'elle passe de 55,7 à 68,7% quand la liqueur noire est diluée de 1,9 à 1% (550 °C, 25 MPa, 7,42s [106]).

Inversement, la formation de char va être favorisée par les hautes concentrations : le rendement en char augmente de 39,4 à 56,6% quand la liqueur noire passe de 3,5 à 13% de concentration. L'augmentation de la concentration va avantager la collision entre les intermédiaires et donc favoriser la recombinaison entre ces fragments réactifs, entraînant la formation de composés à plus haut poids moléculaire, c'est-à-dire du char.

Enfin, la composition des gaz va être peut impactée par la concentration de la liqueur noire : il sera composé de 22,5 % de CO₂ (± 3 %), 42,7 % de H₂ (± 1,9 %) et 28 % de CH₄ (± 1,4 %) à 450 °C, quelle que soit la concentration.

1.5. Influence de la vitesse de chauffe

Lors des essais batch, la liqueur noire chauffe en même temps que le réacteur métallique. Cette chauffe est limitée par le transfert thermique du métal du réacteur et dure environ 90min. Les composés organiques passent environ 1h à des températures sous-critiques où les réactions de formation de char sont favorisées [22, 78]. Le char va être relativement stable et difficilement converti en gaz. Par contre, lorsque la liqueur noire est directement injectée dans le réacteur chaud, sa chauffe n'est limitée que par le coefficient de transfert de l'eau. La chauffe dure en moyenne 2 minutes, dont moins de 1 minute à des conditions sous-critiques.

La Figure C. 9 (p. 104) est utilisée pour étudier l'effet du temps de chauffe sur le taux de conversion du carbone en gaz. Celui-ci triple quand le temps de chauffe est court (moins de 1min en sous-critique) : de 10 à 29% (450 °C, 3,5%). La réaction de gazéification est favorisée par rapport à la chauffe lente, le rendement gaz est meilleur. Le rendement en char est quant à lui diminué par 2 avec l'injection (de 79,6 à 39,4%).

Cependant, quand la liqueur noire est plus concentrée, l'impact de la diminution du temps de chauffe est moins visible. En effet, quand la concentration de liqueur noire est de 13%, la diminution du temps de chauffe ne permet d'augmenter le taux de conversion que de 12 à 17%. En effet, les réactions de formations de char sont aussi favorisées par les hautes concentrations, diminuant la formation de gaz.

1.6. Influence du temps de refroidissement

Lors d'un essai batch, l'ensemble [réacteur + liqueur noire] met entre 1,5 à 2h pour retourner à la température ambiante, alors que lors d'un prélèvement, le volume extrait est refroidi par une trempe. Ce refroidissement presque instantané permet une analyse plus proche de la composition du réacteur à l'instant du prélèvement, puisqu'on évite ainsi les réactions possibles lors du refroidissement.

De plus, comme le prélèvement est effectué dans la partie supérieure du réacteur, les sels alcalins et le char qui ont précipité ne sont donc pas prélevés : la concentration en sodium de la phase liquide du prélèvement est de 0,5 g/L alors qu'elle est de 15,9 g/L dans la liqueur noire initiale.

Afin de comprendre l'influence du temps de refroidissement, nous avons effectué un essai avec prélèvement puis analysé le volume prélevé (trempe) et le volume restant dans le réacteur (refroidissement lent). Les conditions de l'essai sont : LN6 à 430 °C avec injection, 25 MPa. Les rendements individuels en gaz et la concentration du carbone dans la phase aqueuse sont ainsi comparés dans le Tableau C. 3 (pour le calcul du rendement gaz, la conservation de N₂ a été utilisée) :

| | Phase aqueuse | | Rendements individuels gaz | | |
|-----------------------------|---------------|----------|----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| | COT (g/L) | IC (g/L) | H ₂ (% _H) | CH ₄ (% _C) | CO ₂ (% _C) |
| Trempe | 6,8 | 1,3 | 7,7 | 8,2 | 18,2 |
| Refroidissement lent | 5,8 | 13,1 | 4,0 | 4,2 | 1,5 |

Tableau C. 3. Influence du temps de refroidissement sur les phases liquide et gazeuses

Tout d'abord, on observe que la concentration en carbone organique dans le liquide refroidi lentement est plus basse que celle du prélèvement : la conversion continue lors du refroidissement. La formation du char étant favorisée à plus basse température, le carbone organique a été partiellement converti en char.

De plus, la concentration en carbone inorganique (carbonates) est dix fois plus faible dans le liquide prélevé que dans le réacteur. Parallèlement, la quantité de CO₂ est deux fois plus élevée dans le gaz prélevé que dans le volume restant dans le réacteur. En effet, lors d'un refroidissement lent, le CO₂ formé va être redissous dans la phase liquide et se retrouver sous la forme de carbonates (CO₃²⁻, HCO₃⁻ et CO₂). Deux paramètres vont influencer cette dissolution : la faible présence en sels alcalins de la phase supercritique prélevée présente un pH proche de la neutralité alors que la phase liquide refroidie est très basique (pH>10) et l'équilibre chimique des carbonates est déplacé. De plus, un temps de refroidissement long permet d'avoir un avancement de la dissolution du CO₂ plus élevé.

On a également deux fois plus de H₂ et CH₄ dans le gaz prélevé que dans le réacteur refroidi lentement, ce qui peut s'expliquer par une solubilisation partielle de ces gaz lors du refroidissement.

1.7. Influence de la préhydrolyse du bois sur la gazéification

La préhydrolyse du bois permet d'extraire les hémicelluloses du bois avant la cuisson de celui-ci. Une liqueur noire de bois préhydrolysé va donc contenir moins de composés provenant de la dégradation des hémicelluloses qu'une de bois non préhydrolysé.

La Figure C. 10 permet de comparer le bilan carbone de la gazéification en eau supercritique d'une liqueur noire de feuillus préhydrolysé (PH) ou LN8 à celui d'une liqueur noire de feuillus non préhydrolysé (non PH) ou LN10. La concentration en matière sèche de ces deux liqueurs noires est très proche (15,1% et 14,6%).

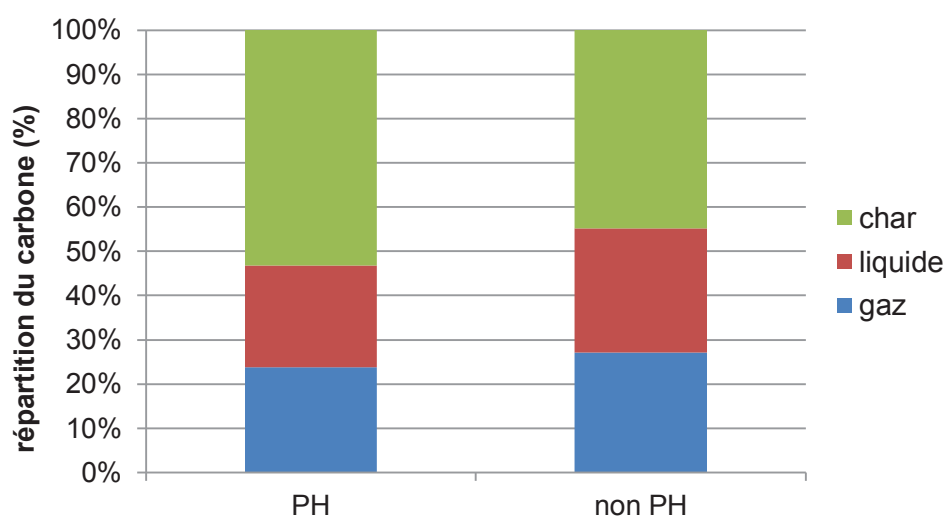


Figure C. 10. Bilan C de la gazéification de LN PH et non PH (470 °C, 1h, injection et trempé)

Lorsque la liqueur noire provient d'un bois non préhydrolysé le rendement gaz est supérieur (il est de 27% au lieu de 24%). En effet, les composés provenant des carbohydrates sont plus faciles à dégrader que ceux provenant de la lignine [99]. Or la préhydrolyse augmente la concentration en lignine dégradée dans la liqueur noire, la formation de gaz sera donc moins importante pour la liqueur noire préhydrolysée.

De même, le rendement en phase aqueuse est plus élevé quand la liqueur noire provient d'un bois non préhydrolysé (28% au lieu de 23%). Inversement, la production de char est plus faible (45% au lieu de 53%). Il est possible que comme la liqueur noire non préhydrolysée est moins riche en lignine dégradée et que les dérivés des sucres sont facilement gazéifiés, moins d'aldéhydes permettant de connecter les composés phénoliques sont présents, ainsi la formation de char serait plus faible. Les composés aromatiques vont davantage rester en phase aqueuse.

Afin de confirmer cette hypothèse, l'analyse GC-MS des phases aqueuses a été effectuée (Figure C. 11). Elle montre, dans les deux cas, la présence de nombreux composés aromatiques dans des proportions similaires (phénol à 26,72min, guaiacol à 27,28min, crésols à 27,95/28,85/28,90min, diméthylphénols à 29,99/30,88min).

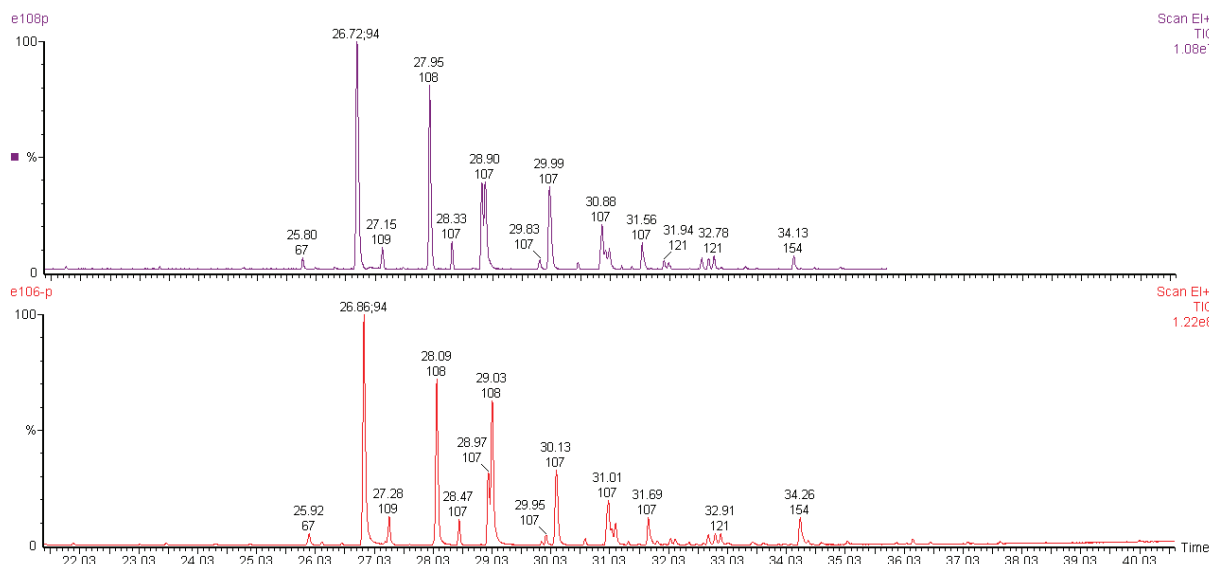


Figure C. 11. Analyse GC-MS de la phase aqueuse dans le cas d'une LN PH (bas) et non PH (haut)

NB : le léger décalage des pics des deux chromatogrammes vient d'une maintenance de l'appareil de GC-MS entre les deux analyses.

La quantification par HPLC montre que les rendements en phénol et en catéchol sont similaires entre la liqueur noire de bois préhydrolysée et celle de bois non préhydrolysé (respectivement 3,2 mg/g_{LN} et 0 mg/g_{LN} au lieu de 3,4 mg/g_{LN} et 0,2 mg/g_{LN}), ce qui ne confirme pas la théorie précédente.

Cependant, l'analyse GC-MS ne permet d'identifier que des composés de petite taille, principalement des monomères aromatiques dans notre cas. Ainsi des oligomères aromatiques provenant de la lignine de la liqueur noire peuvent être présents en phase aqueuse sans être identifiés. La liqueur noire de bois préhydrolysé étant plus riche en ces composés provenant de la lignine que celle de bois préhydrolysé, la quantité de carbone restant en phase aqueuse est plus élevée.

Enfin, l'analyse des gaz a montré que les rendements individuels de CH₄, H₂ et CO₂ sont plus élevés quand la liqueur noire provient d'un bois non préhydrolysé (cf. Tableau C. 4). La hausse la plus significative concerne le CO₂, ce qui n'apporte pas de gain énergétique.

L'efficacité énergétique est elle beaucoup plus élevée (x1,5 environ) ne traduisant pas un meilleur contenu énergétique du gaz : en effet l'énergie du gaz produite est similaire (611 kJ/kg_{LNhumide} pour la liqueur noire préhydrolysée au lieu de 615 kJ/kg_{LNhumide} pour la liqueur noire non préhydrolysée) mais le PCI de la liqueur noire non préhydrolysée est beaucoup plus faible, augmentant l'ER.

| | $\eta(\text{CH}_4)$ (% _C) | $\eta(\text{H}_2)$ (% _C) | $\eta(\text{CO}_2)$ (% _C) | ER |
|---------------|---------------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------------|-------|
| PH | 7,4% | 10,7% | 11,8% | 26,6% |
| non PH | 9,0% | 11,2% | 14,6% | 33,6% |

Tableau C. 4. Rendements en CH₄, H₂ et CO₂ et efficacité énergétique (ER) pour les LN PH et non PH (470 °C, 1j, injection et trempe)

1.8. Influence du type de bois (feuillus et résineux)

A notre connaissance, il y a eu très peu d'études sur la différence de comportement entre le bois de feuillus et de résineux en conditions supercritiques. La gazéification en eau supercritique de Buna (type de bouleau japonais, feuillus) et de Sugi (cèdre Japonais, résineux) a cependant montré que la plus grande proportion de liaison C-O-C entre les unités phénylpropane de la lignine de feuillus entraîne une meilleure réactivité de ce bois [91]. Cependant l'étude a été faite à 400 °C (115 MPa, 8 s) où aucun gaz n'a été analysé.

La cuisson du bois entraîne une coupure de ces liaisons C-O-C et diminue leur proportion dans la liqueur noire. Cependant le résineux est plus riche en lignine entraînant une proportion de composés aromatiques plus grande. Ainsi la liqueur noire de résineux contient plus de lignine et a une proportion de liaisons C-C plus importante que celle de feuillus.

La Figure C. 12 permet de comparer le bilan carbone de la gazéification en eau supercritique d'une liqueur noire de feuillus préhydrolysé (FS) ou LN8 à celui d'une liqueur noire de résineux préhydrolysé (RX) ou LN9. La concentration entre les deux liqueurs noires est très proche (15,1% et 15,7%).

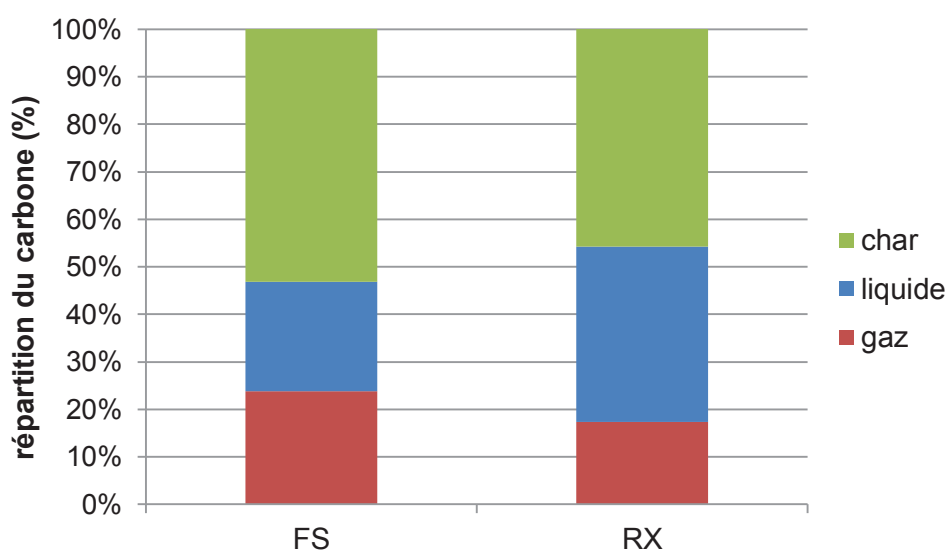


Figure C. 12. Influence du type de bois sur la répartition du Carbone (470 °C, 1h, injection et trempe)

Le rendement gaz est supérieur pour la liqueur noire de feuillus (24%) à celui de liqueur noire de résineux (17%). En effet, les composés aromatiques provenant de la lignine dégradée ne sont pas convertis en gaz à 470 °C, entraînant un rendement gaz inférieur pour la liqueur noire de résineux, plus riche en lignine.

De plus, la proportion de carbone dans la phase aqueuse est plus élevée pour le bois de résineux (37% au lieu de 23%) et inversement le rendement en char est plus faible (46% au lieu de 53%).

Or, le bois de feuillus étant plus riche en hémicelluloses que celui de résineux, et leurs cuissons ayant des rendements pâte assez proches (cf. chapitre B, partie 1.1), la liqueur noire de feuillus est plus riche en acides carboxyliques provenant des hémicelluloses. Or les aldéhydes sont des intermédiaires de dégradation des acides carboxyliques, comme le montre la formation de formaldéhyde à partir d'acide formique et d'acétaldéhyde à partir d'acide acétique [127]. Ces aldéhydes vont pouvoir reconnecter les composés phénoliques entre eux et favoriser la formation de char. Ainsi plus de char serait formé à partir de liqueur noire de feuillus.

L'analyse GC-MS de la phase aqueuse (Figure C. 13) montre que les composés aromatiques sont dans des proportions similaires (phénol, crésols et diméthylphénols principalement). Du syringol est identifié pour la liqueur noire de feuillus contrairement à celle de résineux (à 34,27min) ce qui est facilement explicable par la prédominance des groupements guaiacyls du bois de résineux.

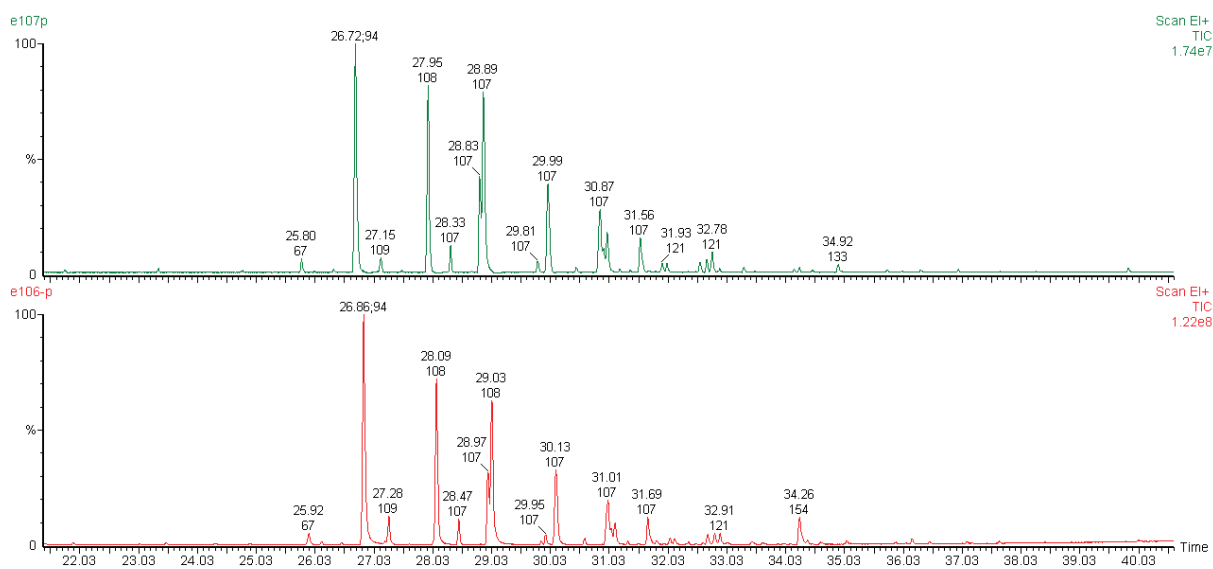


Figure C. 13. Analyse GC-MS de la phase aqueuse dans le cas d'une LN de FS (bas) et de RX (haut)

Enfin, l'analyse des gaz a montré que les rendements individuels de CH₄, H₂ et CO₂ sont plus faibles pour la liqueur noire de résineux (cf. Tableau C. 5). La différence la plus significative concerne le H₂ dont le rendement est deux fois plus faible.

L'ER est aussi plus faible dans le cas du résineux. En effet, l'énergie du gaz produite est plus faible (532 kJ/kg_{LNhumide} pour le résineux au lieu de 611 kJ/kg_{LNhumide} pour le feuillus) et le PCI des deux liqueurs noires sont similaires. Ainsi l'efficacité énergétique, étant le rapport entre le PCI du gaz et de celui de la liqueur noire, est plus faible.

| | $\eta(\text{CH}_4)$ (%C) | $\eta(\text{H}_2)$ (%C) | $\eta(\text{CO}_2)$ (%C) | ER |
|-----------|--------------------------|-------------------------|--------------------------|-------|
| FS | 7,4% | 10,7% | 11,8% | 26,6% |
| RX | 5,9% | 4,9% | 7,3% | 22,3% |

Tableau C. 5. Rendements en CH₄, H₂ et CO₂ et efficacité énergétique (ER) pour les LN de FS et de RX (470 °C, 1j, injection et trempé)

1.9. Comparaison des résultats expérimentaux et de l'équilibre thermodynamique

Le calcul pour la composition à l'équilibre a été effectué grâce au logiciel Gemini qui minimise les énergies de Gibbs (cf. partie B.4.1). Les valeurs expérimentales des rendements proviennent d'essais en semi continu détaillés partie 1.2 (temps de palier : 1h).

Les rendements expérimentaux en CH₄ et H₂ sont comparés aux rendements calculés à l'équilibre thermodynamique à 3 températures (cf. Figure C. 14). Le CO₂ n'est pas montré ici car il présente les mêmes tendances que le H₂.

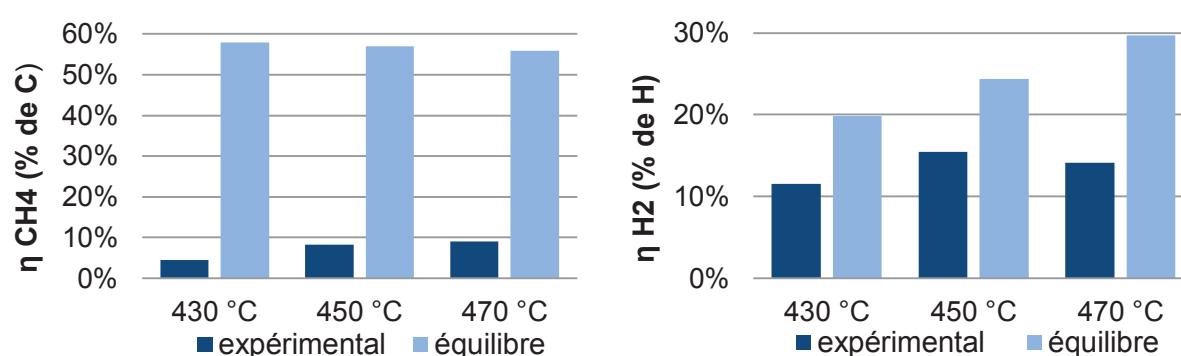


Figure C. 14. Rendements C du CH₄ et H du H₂ (expérimentales et prédites à l'équilibre) à 430, 450 et 470 °C

Les rendements gaz sont loin de l'équilibre thermodynamique : au mieux, 68% du H₂ prédit à l'équilibre thermodynamique est produit à 470 °C (rendement H expérimental de 14,2% et de 29,2% à l'équilibre). Pour le CH₄, seulement 16,1% de la valeur à l'équilibre thermodynamique est produite (41,5% pour le CO₂). Cela est dû au faible taux de conversion : à 470 °C et 1h, seulement 34% du C et 53% de l'H initialement présents dans la liqueur noire se retrouvent en phase gaz.

De plus, on observe que les rendements individuels de CO₂ et de H₂ sont plus proches de l'équilibre thermodynamique que celui de CH₄, ce qui met en évidence l'influence de la réaction de Water Gas Shift, favorisant la formation de CO₂ et de H₂ à partir de CO. Cette observation est en accord avec la littérature [128] : à 600 °C et 4min la production de H₂ à partir de catéchol atteint sa valeur d'équilibre alors que celle de CH₄ atteint les 2/3 de celle-ci. L'influence de cette réaction est augmentée par l'alcalinité de la liqueur noire. En effet, l'ajout de NaOH lors de la gazéification de la lignine à 400 °C va augmenter la proportion de CO₂ et H₂ et diminuer celle de CH₄ [90]. La disparition rapide du CO par la réaction de WGS va pénaliser la méthanation de celui-ci en CH₄, entraînant un rendement plus faible, ce qui est confirmé par la littérature (disparition du CO avec ajout de NaOH [90]).

En outre, l'augmentation de la température permet de s'approcher de l'équilibre thermodynamique : par exemple le rendement en CH₄ est à 7,7% de sa valeur d'équilibre alors qu'il est à 16,1% de cette valeur à 470 °C. La variation est similaire pour le CO₂ (33,5% de la valeur d'équilibre à 430 °C, 41,5% à 470 °C) et le H₂ (respectivement 58,3% et 48%). Cette évolution en fonction de la température est cohérente avec la littérature : la production de CH₄ à partir de catéchol atteint sa valeur d'équilibre à 700 °C / 30 MPa alors qu'elle en est au ⅓ à 600 °C [128].

Ainsi, en augmentant la température on va améliorer le rendement de conversion de la matière organique en gaz (il dépasse les 99% à partir de 600 °C pour le catéchol [128]) et s'approcher de l'équilibre thermodynamique. Nous pourrions utiliser alors la valeur à l'équilibre thermodynamique pour simuler un rendement opératoire à 700 °C.

Enfin, augmenter la température permettra d'augmenter le rendement énergétique (ER). ER double entre 430 et 470 °C (de 21 à 46%). En approchant de l'équilibre thermodynamique, le rendement énergétique pourra augmenter : ER est à 218% à l'équilibre à 470 °C. Dans la littérature, ER passe de 59 à 120% entre 500 et 650 °C [112] (LN Kraft de bois, microréacteurs en quartz, 10 %_{WT}). Cependant l'endothermie de la réaction devra être prise en compte dans le calcul du rendement du procédé.

NB : ER peut être supérieur à 100% car de l'hydrogène de H₂ peut provenir de l'eau.

Ainsi, il semble souhaitable de s'approcher de l'équilibre thermodynamique afin d'améliorer les rendements énergétiques. Cependant, l'installation expérimentale du laboratoire ne permettant pas de d'augmenter la température, d'autres moyens doivent être envisagés. Un catalyseur pourrait permettre de s'approcher de l'équilibre thermodynamique sans augmenter de température. D'après la littérature, le Ru/TiO₂ par exemple semble efficace pour améliorer la conversion de la lignine en gaz en inhibant la formation de char à basse température (cf. Tableau C. 6). De plus ce catalyseur peut favoriser la méthanation [90].

| | rendement C gaz | rendement H gaz | rendement C char |
|--------------------------------|-----------------|-----------------|------------------|
| Sans catalyseur | 3,7% | 5,8% | 18,4% |
| avec Ru/TiO₂ | 31,1% | 66,5% | 0% |
| équilibre | 100% | 231,1% | 0% |

Tableau C. 6. Rendements de la gazéification de la lignine organosolv à 400°C/15min avec ou sans catalyseur. Comparaison avec l'équilibre [90]

Dans la prochaine partie, nous étudierons l'effet d'un catalyseur (Ru/C) sur la gazéification de la liqueur noire.

1.10. Utilisation d'un catalyseur (Ru/C)

Nous avons utilisé un catalyseur Ru/C (C = carbone actif) car les catalyseurs à base de Ru semblent efficaces pour détruire la structure de la lignine [90, 129] et sur des composés aromatiques [129]. Par exemple, le Ru/G (G = graphite) a permis la conversion à 99% d'un résidu comprenant 72% de lignine à 400 °C (37 MPa, 4 h, 50% de Ru/G par rapport à la masse sèche de résidu). Cette conversion n'atteint que 20% sans catalyseur [129].

De plus, le Ru favorise la méthanation et pourrait permettre d'augmenter la proportion de méthane en s'approchant de l'équilibre thermodynamique.

Nous avons introduit ce catalyseur à une concentration de 1% par rapport à la matière sèche (concentration en catalyseur plus réaliste pour une application industrielle), et comparé à un essai sans Ru/C, à 470 °C avec injection et prélèvement (cf. Tableau C. 7).

| | Rdmt gaz | Rdmt liq | Rdmt char | ER | Rdmt CH ₄ (%C) | Rdmt H ₂ (%H) | Rdmt CO ₂ (%C) |
|------------------|----------|----------|-----------|--------------|---------------------------|--------------------------|---------------------------|
| Sans Ru/C | 29,7% | 9,7% | 60,7% | 33,8% | 8,5% | 13,4% | 16,6% |
| 1% Ru/C | 29,3% | 17,7% | 53,0% | 37,5% | 7,8% | 24,8% | 17,4% |

Tableau C. 7. Comparaison des résultats expérimentaux avec et sans Ru/C (LN6, 11,5%, 470 °C, 1h, 25 MPa)

L'ajout de Ru/C ne modifie pas le taux de conversion en gaz de manière significative (les rendements en CO₂ et CH₄). Cependant ER est légèrement meilleur (il passe de 33,8 à 37,5%) car le rendement en H₂ est plus élevé.

La quantité de char est inférieure quand le Ru/C a été introduit, ce qui confirme l'effet d'inhibition du Ru sur la formation de char [90]. Or ce carbone non converti en char n'a pas été converti en gaz mais est resté en phase aqueuse (le rendement liquide est presque doublé). Une analyse GC-MS de la phase aqueuse a été effectuée (cf. Figure C. 15 et Tableau C. 8) afin de comprendre pourquoi ce carbone n'a pas été converti en char.

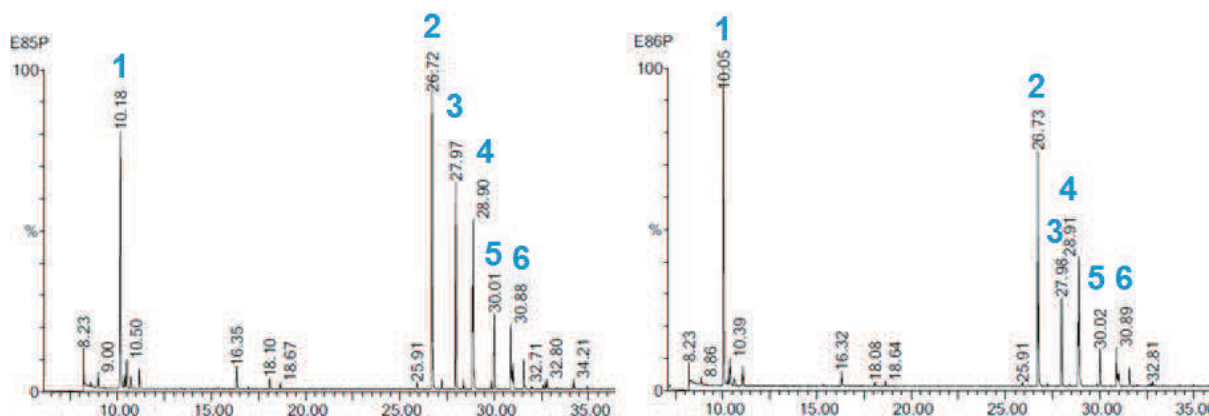


Figure C. 15. Analyse GC-MS de la phase aqueuse sans catalyseur (gauche) ou avec 1% de Ru/C (droite)

| | Nom | Aire sans Ru | Aire Ru/C 1% |
|---|---------------------|----------------|----------------|
| 1 | Propanoate d'éthyle | $3 \cdot 10^7$ | $2 \cdot 10^7$ |
| 2 | Phénol | $3 \cdot 10^7$ | $1 \cdot 10^7$ |
| 3 | 2 méthylphénol | $2 \cdot 10^7$ | $5 \cdot 10^6$ |
| 4 | 3 méthylphénol | $1 \cdot 10^7$ | $7 \cdot 10^6$ |
| 5 | 2-5 diméthylphénol | $7 \cdot 10^6$ | $2 \cdot 10^6$ |
| 6 | 3-5 diméthylphénol | $6 \cdot 10^6$ | $2 \cdot 10^6$ |

Tableau C. 8. Identification et aire des pics de l'analyse GC-MS de la phase aqueuse

L'analyse de la phase aqueuse paraît a priori contradictoire aux résultats précédents. Alors que la phase aqueuse contient plus de carbone (donc de matière organique), les espèces identifiées sont présentes en moins grande quantité (les aires sont inférieures). Cependant, l'analyse GC-MS n'identifie qu'une partie des composés de la phase aqueuse et les molécules de plus hauts poids moléculaire ne sont pas identifiées.

Nous supposons que le ruthénium va stabiliser les intermédiaires de dégradation dans la phase supercritique et donc limiter la formation de char. Cependant la gazéification ne sera pas favorisée.

Enfin, la Figure C. 16 montre que l'ajout du Ru/C ne permet pas d'approcher le rendement individuel de CH_4 de l'équilibre thermodynamique mais d'approcher celui de H_2 à l'équilibre.

Ceci est contradictoire avec la littérature [90] qui montre que l'ajout de Ru/ TiO_2 augmente conjointement la proportion de CH_4 et de H_2 en favorisant la méthanation et la réaction de Water Gas Shift. Or ces deux réactions sont compétitives et vont consommer du CO. Or, la réaction de WGS va être favorisée par l'alcalinité de la liqueur noire, consommer une part importante du CO produit et donc limiter la réaction de méthanation à partir de CO.

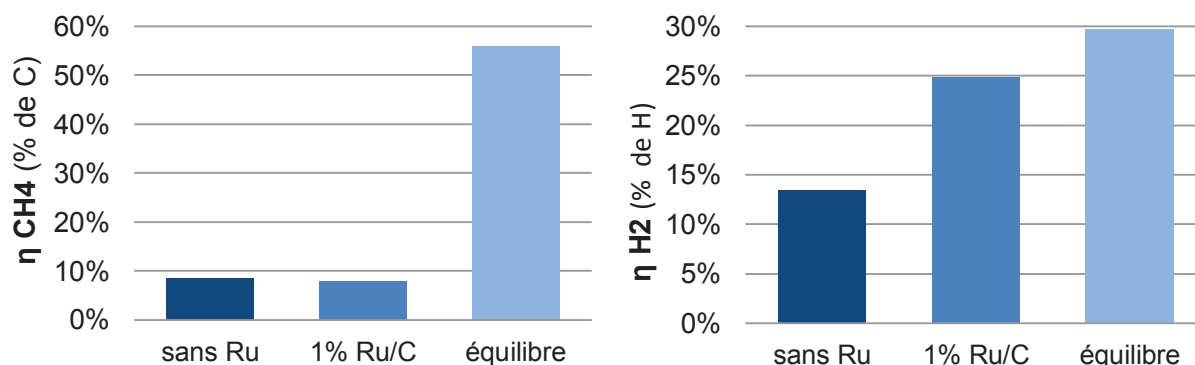


Figure C. 16. Rendements CH_4 et H_2 expérimentaux avec et sans Ru/C et à l'équilibre (470 °C 25 MPa)

Pour conclure, l'impact du Ru/C est limité sur la gazéification en eau supercritique de la liqueur noire. Ce catalyseur étant très coûteux, nous estimons que l'utilisation de celui-ci ne permettrait pas de compenser le surcoût apporté par son utilisation.

1.11. Conclusion sur l'étude paramétrique

Le tableau suivant résume l'effet des paramètres de la gazéification en eau supercritique de la liqueur noire sur le gaz, la phase aqueuse et sur le char (cf. Tableau C. 9) :

| | gaz | phase aqueuse | char |
|--|--|--|---|
| pression (20-28 MPa) | pas d'influence significative | | |
| température (430-470 °C) | entre 430-470 °C - η_{CH_4} et η_{H_2} doublent - η_{CO_2} augmente peu - Contenu énergétique double | - dégradation + rapide à haute température - palier à même COT dans cette gamme | diminution du rendement char (58,5 à 50,8%) |
| temps de séjour (2-63min) | - augmentation de η_{CH_4} et η_{CO_2} puis palier - pas de palier pour η_{H_2} mais ralentissement sur temps long (WGS) | - diminution du COT puis palier - augmentation de la présence de monomères aromatiques (dépolymérisation) | augmentation du rendement en char puis palier |
| concentration (3,5-13%) | + on est dilué + l'efficacité de gazéification est élevée | légère augmentation de la concentration en phase aqueuse | inhibition du char par la dilution |
| temps de chauffe (2min-1h30) | diminution du rendement gaz si chauffe lente car char difficile à convertir | diminution du COT (formation du char) si chauffe lente | formation de char pendant chauffe |
| temps de refroidissement (trempe – 1h30) | diminution du η_{CO_2} car solubilisation dans phase aqueuse lors du refroidissement | solubilisation du CO_2 et augmentation de l'IC si refroidissement lent | formation de char pendant le refroidissement |
| préhydrolyse du bois | - de gaz si préhydrolyse car les produits de dégradation des hémicelluloses + faciles à gazéifier | phase aqueuse + riche en oligomères | + de char si préhydrolyse |
| feuillus / résineux | meilleure efficacité de gazéification pour le FS car il est - riche en lignine | + d'oligomères en phase aqueuse pour RX | - de char pour RX car - riche en acides carboxyliques |
| catalyseur (Ru/C) | - diminution η_{CH_4} - augmentation η_{H_2} | stabilisation des oligomères vis-à-vis du char | diminution de la formation de char |

Tableau C. 9. Influence des paramètres sur le gaz/ la phase aqueuse et le char

2. Etude de l'intégration de gazéification dans le procédé papetier

Nous allons maintenant étudier la possibilité d'intégrer ce procédé de gazéification dans le procédé papetier, d'un point de vue énergétique et pour la régénération du sodium. Nous commencerons par ce dernier.

2.1. Récupération du sodium

Dans une papèterie, la récupération du sodium est extrêmement importante : il est récupéré sous forme de Na_2CO_3 (96,6% du Na est récupéré [5]). Ce dernier est converti en NaOH lors de la caustification et cette soude est ensuite réinjectée dans la cuisson. Ainsi, tout procédé visant au remplacement de la chaudière Tomlinson doit pouvoir s'intégrer au procédé de régénération de la soude.

En conditions supercritiques, la constante diélectrique diminue fortement : elle est divisée par 40 en 25 °C et 450 °C (cf. Figure A. 16, p. 36). La solubilité des sels dans la phase supercritique va donc être très faible : ils vont alors précipiter. En effet, la concentration en sodium dans le volume prélevé à 450 °C est de 0,5 g/L alors qu'elle est de 15 g/L dans la phase initiale.

Lors du refroidissement ces sels vont se resolubiliser dans la phase aqueuse et vont pouvoir y être récupérés et renvoyés au procédé de caustification.

Il faudra cependant vérifier que :

- Le sodium se retrouvera en phase aqueuse à un taux satisfaisant (pas de perte dans le gaz ou le char) ;
- Le sodium est dans une forme compatible avec le procédé de caustification.

Tout d'abord nous allons vérifier que le sodium présent initialement se retrouve dans la phase liquide. La mesure de la concentration en sodium se fait par chromatographie cationique après dilution de la phase liquide et de la liqueur noire. Le volume de liqueur noire introduite et de phase liquide en sortie permettent de calculer la quantité de sodium en entrée et en sortie. 97% ($\pm 7\%$, moyenne sur 20 essais en semi-continu) du sodium introduit est récupéré en phase aqueuse, ce qui est similaire au procédé Tomlinson [5].

Le pH de la phase aqueuse est compris entre 8 et 10, ce qui indique que les ions prédominants sont les ions carbonates et bicarbonates, ce qui est compatible avec la caustification. Cependant à un pH de 10, une partie du Na sera associé aux groupements phénoliques ($\text{pK}_a(\text{PhOH}/\text{PhO}^-) = 9,95$), ce qui sera négligeable à haute température car la concentration de ces composés sera très faible car celui-ci sera converti en gaz ou en char.

En conclusion, le sodium est régénéré à un taux satisfaisant dans une forme compatible avec le procédé de régénération déjà existant dans les usines.

2.2. Bilan énergétique du procédé sous prosim

Nous allons maintenant évaluer le rendement énergétique du procédé en prenant en compte l'énergie à apporter à la réaction (évaporation pour le procédé kraft, enthalpie de chauffe et de réaction pour la gazéification).

Le bilan sera fait pour 1 kg_{LN}. Nous utiliserons les résultats opératoires de la partie 1.2 (LN6 à 11,45% et un PCI de 13,14 MJ/kg).

2.2.1. Rendement énergétique du procédé Kraft dans les mêmes conditions

La liqueur noire est concentrée jusqu'à 80% avant d'être introduite dans la chaudière Tomlinson dont l'efficacité est de 65% dans ces conditions [5] (on récupère 65% du PCI de la liqueur noire).

Ainsi, si on prend 1 kg de liqueur noire à 11,45% il faudra évaporer 834 g d'eau pour concentrer cette liqueur noire à 80% (enthalpie de vaporisation à 2,05 MJ/kg_{eau} à 100 °C / 0,1 MPa). Le Tableau C. 10 détaille le bilan du procédé kraft.

| | | |
|--|---------------|----|
| Quantité d'eau à évaporer | 0,857 | kg |
| ΔH vaporisation | 1,76 | MJ |
| énergie dans LN (= PCI _x MS _{LN}) | 1,51 | |
| énergie récupérée (=1,51x0,65) | 0,98 | |
| rdmt kraft | 30,0 % | |

Tableau C. 10. Bilan énergétique du procédé Kraft

Ainsi, le rendement du procédé Kraft avec la même liqueur noire en sortie de lavage est de 30,0%.

2.2.2. Calcul des rendements à l'équilibre thermodynamique

1 kg de LN6 à 11,45% correspond à 0,71 moles de C₆H_{9,39}O_{1,56} et 50,63 moles d'eau. Nous avons utilisé le logiciel GEMINI pour déterminer la composition gazeuse à l'équilibre thermodynamique à 600 et 700 °C. Les bilans sont donnés Tableau C. 11.

| | | |
|------------------|--|--|
| 600 °C 25 MPa | 0,71 C ₆ H _{9,39} O _{1,56} + 50,63 H ₂ O → | 47,00 H ₂ O + 1,86 CH ₄ + 2,34 CO ₂ + 3,25 H ₂ + 0,06 CO |
| 700 °C 25 MPa | 0,71 C ₆ H _{9,39} O _{1,56} + 50,63 H ₂ O → | 46,10 H ₂ O + 1,35 CH ₄ + 2,72 CO ₂ + 5,16 H ₂ + 0,19 CO |

Tableau C. 11. Equations bilan à l'équilibre thermodynamique à 600 et 700 °C

Le logiciel Prosim a été utilisé pour calculer le bilan enthalpique. Les détails du procédé sont décrits dans la partie « matériels et méthodes » (p. 89) Les hypothèses principales du bilan sont :

- L'enthalpie de refroidissement est récupérée pour participer à la chauffe et à la réaction (cf. chapitre B).
- Le restant de l'énergie à apporter le sera par une chaudière à écorce d'efficacité 80% (cf. chapitre B).
- La valorisation de l'énergie des gaz se fera par cogénération, d'efficacité 80% (cf. chapitre B).

Le rendement énergétique pondéré (ou rendement pondéré) a été choisi pour comparer les bilans énergétiques du procédé à 600 et 700 °C. Ce rendement pondéré est décrit partie B.4.3, p. 91). Les résultats sont donnés Tableau C. 12, ci-dessous.

| | 600 °C 25 MPa | 700 °C 25 MPa | unités |
|--------------------------|--------------------------|--------------------------|---------------------|
| compression | 23 | 23 | kJ/kg _{LN} |
| chauffe | 3162 | 3443 | |
| enthalpie réaction | 21 | 41 | |
| refroidissement | -3010 | -3318 | |
| énergie dans LN | 1505 | 1505 | |
| énergie dans le gaz | 2299 | 2390 | |
| dont CH ₄ | 1493 | 1083 | |
| dont H ₂ | 789 | 1253 | |
| Rendement pondéré | 65,1% | 64,0% | |

Tableau C. 12. Rendement énergétique à l'équilibre thermodynamique

Nous constatons que le rendement énergétique à l'équilibre thermodynamique est plus du double de celui du procédé Kraft, quelle que soit la température. Ainsi la gazéification en eau supercritique de la liqueur noire pourrait améliorer le rendement énergétique d'une usine de pâte à papier à condition de s'approcher suffisamment de l'équilibre thermodynamique.

On observe que ce rendement diminue légèrement quand on augmente la température (de 65 à 64% entre 600 et 700 °C). En effet, alors que l'énergie nécessaire à la chauffe augmente de 9% entre 600 et 700 °C, celle contenue dans le gaz n'augmente que de 4%.

L'énergie du gaz est apportée à plus de 97% par le CH₄ et le H₂. A basse température, le CH₄ est favorisé (il apporte 65% de l'énergie du gaz à 600 °C) alors qu'à plus haute température H₂ est favorisé (à 700 °C, 52% de l'énergie est apportée par H₂ et 45% par CH₄).

Enfin, l'enthalpie de chauffe est le poste le plus important de dépense énergétique (l'enthalpie de réaction et de compression représentent moins de 3% de celle de chauffe et sont donc négligeables). La récupération de l'enthalpie de refroidissement sera nécessaire pour la viabilité du procédé.

Nous allons maintenant comparer ces rendements avec les résultats expérimentaux obtenus à 430 et 470 °C.

2.2.3. Calcul des rendements à partir des résultats expérimentaux

Pour estimer l'enthalpie de réaction de nos résultats expérimentaux, nous devons écrire l'équation de la réaction de la gazification. Or, il n'est pas possible de décrire l'équation exacte de cette réaction. En effet, la liqueur noire, la phase aqueuse et le char sont composés de nombreuses molécules non identifiables. Ainsi ces phases doivent être représentées par des molécules modèles :

- La liqueur noire (LN6) est modélisée par le mélange $0,71 \text{ C}_6\text{H}_{9,39}\text{O}_{1,56} + 50,63 \text{ H}_2\text{O}$;
- La phase aqueuse est représentée par un mélange de xylène (C_8H_{10}) et d'eau (le xylène étant présent dans toutes les analyses GC-MS des phases aqueuses, avec des aires supérieures à 10^6).
- Le char est représenté par du biphenyle ($\text{C}_{12}\text{H}_{10}$) : connu dans la littérature comme précurseur du char.
- La phase gaz est mesurée expérimentalement.
- La proportion de xylène, biphenyle et d'eau sont calculés afin de minimiser les erreurs de bilan molaire (erreur < 0,1% de la quantité de C, H et O introduits).

Les équations bilans sont données Tableau C. 13 :

| | | |
|------------------|--|--|
| 430 °C 25 MPa | $0,71 \text{ C}_6\text{H}_{9,39}\text{O}_{1,56} + 50,63 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow$ | $50,51 \text{ H}_2\text{O} + 0,21 \text{ CH}_4 + 0,61 \text{ CO}_2 + 0,42 \text{ H}_2 + 0 \text{ CO} + 0,04 \text{ C}_2\text{H}_6 + 0,02 \text{ C}_3\text{H}_8 + 0,15 \text{ C}_8\text{H}_{10} + 0,18 \text{ C}_{12}\text{H}_{10}$ |
| 470 °C 25 MPa | $0,71 \text{ C}_6\text{H}_{9,39}\text{O}_{1,56} + 50,63 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow$ | $50,48 \text{ H}_2\text{O} + 0,40 \text{ CH}_4 + 0,63 \text{ CO}_2 + 0,70 \text{ H}_2 + 0 \text{ CO} + 0,06 \text{ C}_2\text{H}_6 + 0,02 \text{ C}_3\text{H}_8 + 0,12 \text{ C}_8\text{H}_{10} + 0,18 \text{ C}_{12}\text{H}_{10}$ |

Tableau C. 13. Equations bilans des réactions réelles à 430 et 470 °C

Nous allons maintenant établir le bilan énergétique du procédé (cf. Tableau C. 14).

| | 430 °C, 25 MPa | 470 °C, 25 MPa | unités |
|--------------------------|----------------|----------------|---------------------|
| compression | 23 | 23 | kJ/kg _{LN} |
| chauffe | 2569 | 2742 | |
| enthalpie réaction | -9 | -2 | |
| refroidissement | -2583 | -2758 | |
| énergie dans LN | 1505 | 1505 | |
| énergie dans le gaz | 365 | 629 | |
| dont CH ₄ | 171 | 322 | |
| dont H ₂ | 102 | 170 | |
| Rendement pondéré | 11,8% | 19,8% | |

Tableau C. 14. Rendements énergétiques expérimentaux

Contrairement à l'équilibre thermodynamique, le rendement énergétique est inférieur à celui du procédé Kraft : à 470 °C, il est à 19,8% alors que le procédé kraft est à 30%. Cette différence est due au faible taux de conversion (au maximum 34% du carbone de la liqueur noire sera transféré dans le gaz) et donc l'énergie contenue dans le gaz est très faible.

Cependant, l'augmentation de la température de seulement 40 °C permet de presque doubler le rendement énergétique pondéré. Ainsi, plus on augmente la température, plus les résultats expérimentaux seront proches de l'équilibre thermodynamique et plus le rendement énergétique sera élevé.

De plus, comme on est loin de l'équilibre thermodynamique, des hydrocarbures légers (C_2H_6 et C_3H_8) apportent une part non négligeable de l'énergie du gaz. En effet, moins de 80% de l'énergie du gaz est apportée par CH_4 et H_2 .

De même, alors qu'à l'équilibre thermodynamique 13% de l'énergie du gaz est apportée par H_2 à 470 °C, 27% de l'énergie du gaz est apportée par celui-ci. Cela met en évidence l'effet de Water Gas Shift, catalysée par les carbonates contenus dans la liqueur noire. Le H_2 est donc favorisé par rapport au CH_4 (cf. partie 1.9).

2.2.4. Conclusions

Ainsi, le rendement de la gazéification en eau supercritique de la liqueur noire à des températures inférieures à 500 °C est inférieur à celui du procédé kraft. Augmenter la température pourra probablement permettre de s'approcher à l'équilibre thermodynamique et donc d'améliorer le rendement énergétique. Ceci n'a cependant pas pu être vérifié expérimentalement dans le cadre de ce travail.

Cependant comme l'énergie de chauffe est le principal poste de dépense énergétique, et que celle-ci dépend principalement de la quantité d'eau dans la liqueur noire, une étude de sensibilité sur la concentration semble nécessaire à cette évaluation du rendement énergétique du procédé.

2.3. Etudes de sensibilité

Outre la température, de nombreux paramètres peuvent influencer le bilan énergétique : la concentration de la liqueur noire, le type de bois utilisé, la préhydrolyse du bois et l'efficacité de la technologie de récupération de l'enthalpie de chauffe. Nous étudierons l'impact de ces paramètres sur le bilan pondéré du procédé.

2.3.1. Impact de la concentration

Un essai a été effectué avec une autre liqueur noire de feuillus préhydrolysé (LN8) afin de comparer le rendement énergétique du procédé avec une liqueur noire plus concentrée, plus représentative des conditions de l'usine. Les résultats ont été comparés à 470 °C, 25 MPa, 1h avec une concentration de 11,5% (LN6) et de 15,1% (LN8).

Dans le procédé Tomlinson, augmenter la concentration de la liqueur noire de 11,5 à 15,1% permet de diminuer l'enthalpie de vaporisation et donc d'augmenter le rendement énergétique de 29,5 à 34,0%.

Diminuer la concentration de la liqueur noire de 15,1% à 11,5% entraîne une hausse du rendement gaz (de 23,9 à 23,9%) et de l'efficacité énergétique (de 26,6 à 45,9%) (cf. partie C.1.4). Cependant, augmenter la concentration de la liqueur noire entraîne une diminution de la quantité d'eau à chauffer.

Il est donc nécessaire de comparer l'impact cette diminution d'enthalpie de chauffe et d'énergie récupérable sur le rendement énergétique pondéré. Afin de pouvoir établir celui-ci, les équations bilans ont été construites de la même manière que pour la partie 2.2.3 (cf. Tableau C. 15) :

| | | |
|---------------------------|--|--|
| 470 °C 25 MPa 15,1% | $0,84 \text{ C}_6\text{H}_{8,93}\text{O}_{1,82} + 47,06 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow$ | $47,46 \text{ H}_2\text{O} + 0,35 \text{ CH}_4 + 0,55 \text{ CO}_2 + 0,50 \text{ H}_2 +$ $0 \text{ CO} + 0,06 \text{ C}_2\text{H}_6 + 0,03 \text{ C}_3\text{H}_8 + 0,14 \text{ C}_8\text{H}_{10} +$ $0,23 \text{ C}_{12}\text{H}_{10}$ |
| 470 °C 25 MPa 11,5% | $0,71 \text{ C}_6\text{H}_{9,39}\text{O}_{1,56} + 50,63 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow$ | $50,48 \text{ H}_2\text{O} + 0,40 \text{ CH}_4 + 0,63 \text{ CO}_2 + 0,71 \text{ H}_2 +$ $0 \text{ CO} + 0,06 \text{ C}_2\text{H}_6 + 0,02 \text{ C}_3\text{H}_8 + 0,12 \text{ C}_8\text{H}_{10} +$ $0,18 \text{ C}_{12}\text{H}_{10}$ |

Tableau C. 15. Equation bilans des résultats expérimentaux à 15,3% et 11,5% (470 °C, 25 MPA, 1h)

Le rendement énergétique pondéré du procédé est établi Tableau C. 16 et montre que l'augmentation de la concentration de 11,5 à 15,1% diminue le rendement énergétique. En effet, alors que l'enthalpie de chauffe diminue que de 6%, l'énergie du gaz diminue de 12%. Ainsi la diminution de la quantité d'eau diminue le rendement énergétique pondéré.

| | 470 °C, 25 MPa 15,1% | 470 °C, 25 MPa 11,5% | unités |
|--------------------------|-------------------------|-------------------------|---------------------|
| compression | 21 | 23 | kJ/kg _{LN} |
| chauffe | 2565 | 2742 | |
| enthalpie réaction | -8 | -2 | |
| refroidissement | -2602 | -2758 | |
| énergie dans LN | 1909 | 1505 | |
| énergie dans le gaz | 554 | 629 | |
| dont CH ₄ | 279 | 322 | |
| dont H ₂ | 120 | 170 | |
| Rendement pondéré | 15,5% | 19,8% | |

Tableau C. 16. Rendements énergétiques pondérés expérimentaux à 15,3% et 11,5%

Pour conclure, augmenter la concentration de la liqueur noire ne permet pas d'améliorer le rendement énergétique du procédé.

2.3.2. Impact du rendement de la récupération énergétique

Nous l'avons vu partie 2.2, l'enthalpie de chauffe est le point de dépense énergétique le plus important. La récupération énergétique est donc un point crucial pour la rentabilité de l'usine.

Expérimentalement, une efficacité de récupération de 70% a été atteinte sur un pilote continu [23] par l'utilisation d'un échangeur de chaleur. Or l'efficacité de celui-ci varie fortement en fonction de la technologie et du matériel utilisés. Ainsi, l'impact de l'efficacité de récupération de l'enthalpie de refroidissement est étudiée Figure C. 17.

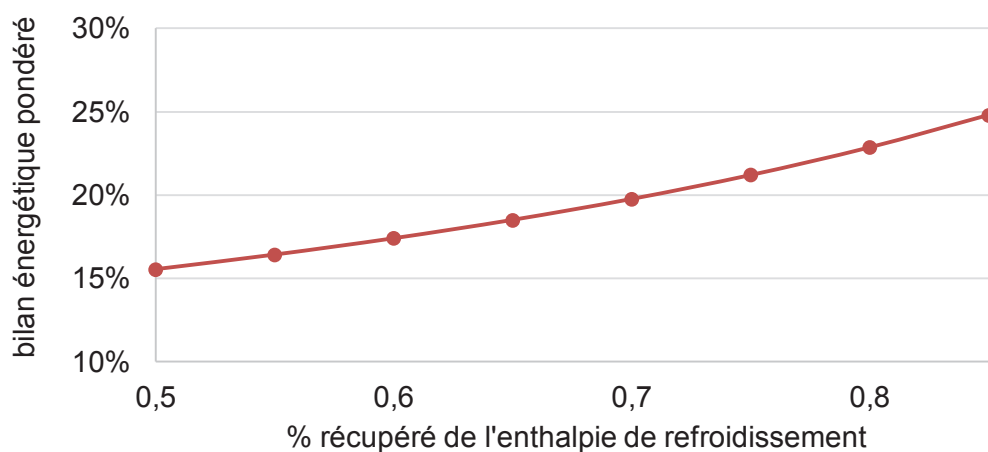


Figure C. 17. Evolution du bilan énergétique pondéré en fonction de l'efficacité de la récupération de l'enthalpie de refroidissement

Le bilan énergétique pondéré augmente de 15,6 jusqu'à 24,8% quand on augmente l'efficacité de récupération de 50 à 85%, ce qui permet d'augmenter la rentabilité du procédé. Par exemple, en améliorant légèrement la récupération de 70 à 75% (ce qui est faisable industriellement), le rendement énergétique augmentera de plus d'un point (21,2% au lieu de 19,8%).

2.3.3. Impact du type de bois

Nous avons vu partie 1.8 (p. 109) que la liqueur noire de résineux est plus difficile à gazéifier que celle de feuillus, entraînant un rendement gaz et une efficacité énergétique tous deux plus faibles. En effet, l'efficacité énergétique de la gazéification de liqueur noire de résineux est 16% plus faible que celle de feuillus (22,3% au lieu de 26,6%) à 470 °C, 25 MPa et 1h de palier.

Afin d'étudier l'influence du type de bois à l'échelle du procédé, nous avons comparé le rendement pondéré de la gazéification de liqueur noire de feuillus (LN8 à 15,1 %_{WT}) et de celle de résineux (LN9 à 15,7 %_{WT}). Comme les deux liqueurs noires ont une concentration et un PCI proches, l'efficacité du procédé Tomlinson est très proche dans les deux cas (34 % pour le feuillus, 34,6 % pour le résineux).

Les équations bilans du procédé de gazéification de liqueur noire de feuillus (FS) et de résineux (RX) ont été établies de la même manière que pour la partie 2.2.3 (cf. Tableau C. 17). Il est cependant important de noter que le composé représentant les composés organiques en phase aqueuse après gazéification pour le résineux est du phénol et non du xylène, permettant de boucler le bilan en oxygène (la LN9 est plus riche en O que la LN8). Le phénol est en effet le monomère majoritaire dans ce cas-là, d'après les mesures GC-MS et HPLC.

| | | |
|------------------------|--|---|
| 470 °C 25 MPa FS | $0,84 \text{ C}_6\text{H}_{8,93}\text{O}_{1,82} + 47,06 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow$ | $47,46 \text{ H}_2\text{O} + 0,35 \text{ CH}_4 + 0,55 \text{ CO}_2 +$ $0,49 \text{ H}_2 + 0 \text{ CO} + 0,06 \text{ C}_2\text{H}_6 + 0,03 \text{ C}_3\text{H}_8 +$ $0,14 \text{ C}_8\text{H}_{10} + 0,23 \text{ C}_{12}\text{H}_{10}$ |
| 470 °C 25 MPa RX | $0,80 \text{ C}_6\text{H}_{9,91}\text{O}_{3,63} + 46,83 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow$ | $47,78 \text{ H}_2\text{O} + 0,28 \text{ CH}_4 + 0,35 \text{ CO}_2 +$ $0,39 \text{ H}_2 + 0 \text{ CO} + 0,05 \text{ C}_2\text{H}_6 + 0,03 \text{ C}_3\text{H}_8 +$ $0,30 \text{ C}_6\text{H}_6\text{O} + 0,18 \text{ C}_{12}\text{H}_{10}$ |

Tableau C. 17. Equation bilans de la gazéification de LN de FS et de RX (à 470 °C, 25 MPA, 1h)

Le Tableau C. 18 montre que le rendement énergétique pondéré du procédé est meilleur pour la liqueur noire de feuillus : il est de 12,8% pour le résineux alors qu'il est de 15,5% pour le feuillus (diminution de 18%).

La principale raison de cette différence est la quantité d'énergie contenue dans le gaz, qui est 17% plus faible dans le cas du résineux. En effet, la variation de l'énergie de chauffe est inférieure à 1%, celle du contenu énergétique de la liqueur noire inférieure à 3%.

Ceci confirme nos observations précédentes : c'est l'efficacité de gazéification qui est le facteur ayant le plus d'impact sur le bilan énergétique pondéré.

| | 470 °C, 25 MPa FS | 470 °C, 25 MPa RX | unités |
|--------------------------|----------------------|----------------------|---------------------|
| compression | 21 | 21 | kJ/kg _{LN} |
| chauffe | 2565 | 2563 | |
| enthalpie réaction | -8 | -21 | |
| refroidissement | -2602 | -2617 | |
| énergie dans LN | 1909 | 1962 | |
| énergie dans le gaz | 554 | 460 | |
| dont CH ₄ | 279 | 228 | |
| dont H ₂ | 120 | 94 | |
| Rendement pondéré | 15,5% | 12,8% | |

Tableau C. 18. Rendement énergétique pondéré du procédé de gazéification de liqueur noire de feuillus (FS) et de résineux (RX)

Enfin, il est intéressant de noter que la proportion d'énergie apportée par le CH₄ et le H₂ dans le gaz est similaire entre le feuillus et le résineux : il est dans les deux cas de 50% pour le CH₄ et de 22% pour le feuillus et 21% pour le résineux pour le H₂. Or nous avons vu que le rendement individuel de H₂ était plus impacté par le type de bois que celui de CH₄ (cf. partie 1.8), ce qui est compensé par le PCI molaire qui est presque 4 fois plus élevé pour le CH₄ que pour le H₂.

2.3.4. Impact de la préhydrolyse

Nous avons vu partie 1.7 (p 107) que la gazéification de la liqueur noire est meilleure quand celle-ci est non préhydrolysée, entraînant un rendement gaz et une efficacité énergétique (ER) tous deux plus élevés. ER est à 33,6% (au lieu de 26,6%) quand la liqueur noire est non préhydrolysée, car celle-ci contient plus de composés provenant de la dégradation des sucres et donc aura un PCI plus faible.

Afin d'étudier l'influence de la préhydrolyse du bois à l'échelle du procédé, nous avons comparé le rendement pondéré de la gazéification de liqueur noire de feuillus préhydrolysé (LN8 à 15,1 %_{WT}) et de celle de feuillus non préhydrolysé (LN10 à 14,6 %_{WT}). Comme les deux liqueurs noires ont une concentration et un PCI assez différents, l'efficacité du procédé Tomlinson est meilleur quand la liqueur noire est non préhydrolysé (34% avec préhydrolyse, 30,6% sinon).

Les équations bilans du procédé de gazéification de liqueur noire de feuillus préhydrolysé (FS PH) et non préhydrolysé (FS) sont données Tableau C. 19. De même que pour la partie 2.3.3, le composé représentant les composés organiques en phase aqueuse pour la liqueur noire préhydrolysée est du phénol et non du xylène, permettant de boucler le bilan en oxygène.

| | | |
|---------------------------|--|---|
| 470 °C 25 MPa FS PH | $0,84 \text{ C}_6\text{H}_{8,93}\text{O}_{1,82} + 47,06 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow$ | $47,46 \text{ H}_2\text{O} + 0,35 \text{ CH}_4 + 0,55 \text{ CO}_2 + 0,49 \text{ H}_2 + 0 \text{ CO} + 0,06 \text{ C}_2\text{H}_6 + 0,03 \text{ C}_3\text{H}_8 + 0,14 \text{ C}_8\text{H}_{10} + 0,23 \text{ C}_{12}\text{H}_{10}$ |
| 470 °C 25 MPa FS | $0,74 \text{ C}_6\text{H}_{6,53}\text{O}_{2,38} + 47,46 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow$ | $47,75 \text{ H}_2\text{O} + 0,40 \text{ CH}_4 + 0,65 \text{ CO}_2 + 0,54 \text{ H}_2 + 0 \text{ CO} + 0,15 \text{ C}_2\text{H}_6 + 0,04 \text{ C}_3\text{H}_8 + 0,17 \text{ C}_6\text{H}_6\text{O} + 0,16 \text{ C}_{12}\text{H}_{10}$ |

Tableau C. 19. Equation bilans de la gazéification de LN de FS PH ou non (à 470 °C, 25 MPa, 1h)

Le rendement énergétique du procédé est établi Tableau C. 24 et montre que le rendement énergétique du procédé est meilleur quand la liqueur noire provient de feuillus non préhydrolysé : il est de 24,7% alors qu'il est de 15,5% pour le feuillus préhydrolysé (augmentation de 59%). En effet, le rendement gaz est légèrement meilleur et l'énergie introduite est 18% plus faible (PCI faible), ce qui augmente mathématiquement le bilan pondéré alors que ER augmente peu dans les mêmes conditions.

| | 470 °C, 25 MPa FS PH | 470 °C, 25 MPa FS | unités |
|--------------------------|-------------------------|----------------------|---------------------|
| compression | 21 | 21 | kJ/kg _{LN} |
| chauffe | 2565 | 2573 | |
| enthalpie réaction | -8 | 4 | |
| refroidissement | -2602 | -2619 | |
| énergie dans LN | 1909 | 1558 | |
| énergie dans le gaz | 554 | 775 | |
| dont CH ₄ | 279 | 320 | |
| dont H ₂ | 120 | 131 | |
| Rendement pondéré | 15,5% | 24,7% | |

Tableau C. 20. Rendement énergétique pondéré du procédé de gazéification de LN de FS PH ou non

Le rendement pondéré de la gazéification de la liqueur noire de feuillus (non préhydrolysé) est alors beaucoup plus proche de celui du procédé Tomlinson

2.3.5. Combustion du char

Nous avons vu dans l'étude paramétrique qu'une grande quantité de char est produite. Or dans les calculs précédents nous ne prenons pas en compte sa combustion comme apport énergétique complémentaire. Le char est ici représenté par le biphenyle car nous ne pouvons l'analyser directement (non prélevé lors des essais en semi-continu).

Afin de calculer l'apport énergétique apporté par la combustion, reprenons l'équation de la réaction définie Tableau C. 13 (p119) : à 430 °C, 0,1789 mol de biphenyle sont formés (0,1751 mol à 470 °C). Or le biphenyle a une enthalpie de formation $H_f^\circ = 97,9 \text{ kJ/mol}$ ($\pm 1,6$) [130]. Grâce à l'équation de combustion de celui-ci, nous pouvons calculer son PCI molaire qui est $\text{PCI}_{\text{mol}} = 6029 \text{ kJ/mol}$ (calcul avec l'enthalpie de l'eau vapeur).

Nous supposons alors que celui-ci apporte un complément énergétique par cogénération, avec un rendement de 80% (cf. partie B.4.3). Le bilan pondéré est alors calculé selon l'équation suivante:

$$\frac{0,8 \times [\sum_{gaz} n(gaz) \times PCI(gaz) + n(char) \times PCI_{mol}(char)]}{\frac{1}{0,8} \times [H_{14 \rightarrow 4} + \Delta H_{4 \rightarrow 18} + 0,7 \times \Delta H_{18 \rightarrow 15}] + MS_{LN} \times PCI(LN)}$$

Le rendement énergétique pondéré est alors donné Tableau C. 21, et montre que les rendements énergétiques sont plus que doublés par l'apport énergétique dû au char. Par exemple, à 470 °C le rendement énergétique pondéré avec combustion du char est de 52,9% alors qu'il est à 19,8% dans la combustion du char. Ceci est dû au fait qu'on produit beaucoup de char, et que l'énergie contenue dans le char (1387 kJ à 470 °C et 15,1%) est deux fois plus importante que celle contenue dans le gaz (554 kJ à 470 °C et 15,1%).

| | 430 °C, 25 MPa 11,5% | 470 °C, 25 MPa 11,5% | 470 °C, 25 MPa 15,1% | unités |
|--------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------|
| compression | 23 | 23 | 21 | kJ/kg _{LN} |
| chauffe | 2569 | 2742 | 2565 | |
| enthalpie réaction | -9 | -2 | -8 | |
| refroidissement | -2583 | -2758 | -2602 | |
| énergie dans LN | 1505 | 1505 | 1909 | |
| énergie dans le gaz | 365 | 629 | 554 | |
| dont CH ₄ | 171 | 322 | 279 | |
| dont H ₂ | 102 | 170 | 120 | |
| énergie dans le char | 1079 | 1056 | 1387 | |
| Rendement pondéré | 46,7% | 52,9% | 61,3% | |

Tableau C. 21. Rendements énergétiques pondérés avec combustion du char

De plus, le rendement pondéré est meilleur que celui du procédé Tomlinson. Par exemple, il est de 61,3% à 470 °C / 25 MPa / LN6 à 15,1% alors qu'il est de 33,5% pour le procédé Tomlinson.

L'augmentation de la concentration va aussi augmenter le rendement énergétique car il va favoriser la formation de char (cf. partie C.1.4).

Ainsi la combustion du char va permettre d'améliorer considérablement la rentabilité énergétique du procédé et de le rendre plus rentable que le procédé actuellement utilisé. Cependant la combustion du char va complexifier le procédé : la cogénération devra traiter du gaz et du solide et cela nécessitera deux unités différentes, et donc un coût d'investissement plus élevé.

Une solution à ce désavantage est de brûler le char dans la chaudière à écorce de l'usine, en apport énergétique pour la gazéification (fonctionnement se rapprochant de l'autothermie). Cette combustion permet de récupérer plus d'énergie que celle dépensée par la chauffe et la réaction ($H_{14 \rightarrow 4} + \Delta H_{4 \rightarrow 18} + 0,7 * \Delta H_{18 \rightarrow 15} - 0,8x n(char)xPCI_{mol}(char) > 0$). Le complément est valorisé par cogénération, selon la formule suivante :

$$\frac{0,8x[\sum_{gaz} n(gaz)xPCI(gaz) + (0,8x n(char)xPCI_{mol}(char) - H_{14 \rightarrow 4} - \Delta H_{4 \rightarrow 18} - 0,7 * \Delta H_{18 \rightarrow 15})]}{m_{sec}(LN)xPCI(LN)}$$

Le rendement énergétique est alors plus faible que précédemment (cf. Tableau C. 22), ce qui est purement mathématique (le dénominateur étant plus élevé que le numérateur, sa modification apporte moins d'impact). Il est cependant plus élevé que le procédé Kraft à 470 °C, principalement quand la liqueur noire est concentrée car on produit plus de char lors de la gazéification : concentrer de 11,5 à 15,3% amène une amélioration de 10 points pour la gazéification avec combustion de char alors que le procédé Tomlinson n'est amélioré que de 3,5 points (de 30 à 33,5%).

| | 430 °C, 25 MPa, 11,5% | 470 °C, 25 MPa, 11,5% | 470 °C, 25 MPa, 15,1% |
|--------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| Rendement pondéré | 24,2% | 34,1% | 44,4% |

Tableau C. 22. Rendements pondérés avec combustion du char en fonctionnement autotherme

La méthode de combustion du char devra être déterminée en fonction des priorités de l'usine : autosuffisance énergétique ou production d'électricité pouvant être revendue. Une étude technico-économique permettra de déterminer la solution la plus intéressante.

2.3.6. Conclusion sur l'étude de sensibilité

Nous avons vu que le principal point limitant de l'efficacité énergétique est la conversion de la liqueur noire en gaz combustible. En effet, l'augmentation de la concentration va entraîner une diminution de la conversion en gaz qui ne sera pas compensée par 'l'économie' réalisée par la diminution de l'énergie nécessaire à la chauffe (cf. partie 2.3.1). De plus, la gazéification va favoriser les liqueurs noires à faibles PCI, principalement celle de feuillus non préhydrolysé (cf. partie 2.3.4)

La combustion du char va permettre d'améliorer considérablement le rendement pondéré et de rendre le procédé de gazéification en eau supercritique meilleur que celui actuellement en place dans les usines. Cependant ce procédé est critiquable : la combustion du char apporte la grande majorité de l'énergie alors que la gazéification vise à former du gaz comme vecteur énergétique. La carbonisation hydrothermale pourrait être un procédé plus pertinent, d'autant plus qu'il est effectué souvent en conditions sous-critiques et est donc moins complexe.

Enfin, l'efficacité de la technologie d'échange de chaleur va être déterminante pour le procédé.

3. Comparaison avec d'autres réacteurs batch (RAPSODEE)

Afin de pouvoir tester la gazéification en eau supercritique de la liqueur noire à des températures plus élevées, des essais ont été effectués par Elsa Weiss au laboratoire RAPSODEE de l'école des Mines d'Albi.

La liqueur noire a été introduite dans des mini-réacteurs de 5 mL en inox (316 Ti) qui permettent d'atteindre 600 °C / 30 MPa. Ces réacteurs ne sont pas agités et la mesure de la pression et de la température ne sont pas possibles pendant l'essai.

Une certaine quantité de liqueur noire est introduite de manière à atteindre 25 MPa à la température de palier (pression calculée en fonction de la quantité d'eau introduite dans le réacteur et de la température). Cette quantité varie de 0,5 g à 0,3 g entre 450 et 600 °C (LN6 diluée à 11,5%).

Le mini-réacteur est hermétiquement fermé puis introduit dans un four préchauffé à la température de palier (four Nabertherm L5/11/P320 avec une vitesse de chauffe de 20 °C/min). Entre 4 et 5 mini-réacteurs sont introduits par essai.

8min sont alors nécessaires pour atteindre à nouveau la température de palier. Comme il n'est pas possible de connaître le temps de chauffe réel de la liqueur noire, le 0 du temps de palier commence quand le four a atteint la température de palier.

Quand la fin du palier est atteinte, les mini-réacteurs sont sortis du four et refroidis par circulation d'air froid, le refroidissement dure environ 30min.

La variation de pression est mesurée par un manomètre puis le gaz analysé (μ GC Agilent 300), afin de calculer la quantité de gaz formé. Les mini-réacteurs sont ensuite ouverts et leurs contenus sont mélangés. Le COT de la phase aqueuse est mesuré.

Le mode opératoire est détaillé dans la thèse d'Hélène Boucard [68].

Nous commencerons par comparer les résultats opératoires obtenus à la même température (450 °C), même temps de palier (1h) et même liqueur noire (LN6 diluée à 11,5%) entre la procédure décrite ci-dessus (Albi) et les résultats obtenus au CEA (procédure décrite dans le chapitre matériels et méthodes).

3.1. Comparaison entre les deux appareils à 450 °C/1h

Nous avons vu précédemment que le temps de chauffe et de refroidissement impactent considérablement le rendement en gaz ainsi que la composition en phase aqueuse. En effet, lors des températures intermédiaires la formation de char est favorisée, diminuant la quantité de carbone en phase aqueuse lors de la chauffe et du refroidissement, et la quantité de gaz formé. Par ailleurs, les deux types de réacteurs sont constitués du même matériau (acier inoxydable 1,4571 – 316TI est la désignation américaine). Ils ont tous deux vécu des centaines d'heures d'essais et sont donc passivés, nous pouvons donc négliger les actions catalytiques des parois.

3.1.1. Comparaison à 450 °C / 1h de palier

Le tableau suivant (Tableau C. 23. Comparaison des résultats opératoires à 450 °C / 1h Tableau C. 23) permet de comparer les résultats obtenus avec ces mini réacteurs à Albi avec ceux obtenus au CEA sur le réacteur TOP avec trois configurations : batch (chauffe et refroidissement lents), avec injection (chauffe rapide, refroidissement lent) et injection + trempe (chauffe et refroidissement rapides) :

| Lieu | Albi | CEA | | |
|--|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|
| | mini-réacteurs | batch | injection | injection + trempe |
| IC | 10,7 g/L | 12,8 g/L | 13,1 g/L | 1,4 g/L |
| abattement COT | 89,1% | 89,9% | 88,5% | 86,36% |
| pH | 9 | 8,5-9 | 9,5-10 | non mesurable |
| gaz produit | 0,341 mmol/g _{LN} | 0,099 mmol/g _{LN} | 0,523 mmol/g _{LN} | 1,621 mmol/g _{LN} |
| Composition gazeuse (% molaire) | | | | |
| H ₂ | 42,7% | 46,0% | 48,4% | 36,2% |
| CH ₄ | 20,4% | 28,6% | 32,2% | 20,1% |
| CO ₂ | 28,3% | 18,1% | 11,6% | 44,8% |

Tableau C. 23. Comparaison des résultats opératoires à 450 °C / 1h entre les 4 types d'essais

Les résultats obtenus sur les mini-réacteurs sont généralement compris entre ceux en mode batch et ceux avec injection. En effet, la chauffe dans les mini-réacteurs est estimée à une dizaine de minutes, ce qui est intermédiaire entre les 2min pour l'injection et les 90min du mode batch. Ainsi, le rendement gaz, le pH et l'abattement du COT sont intermédiaires.

De plus, comme le refroidissement est lent pour les mini-réacteurs, le CO₂ a le temps de se solubiliser dans la phase aqueuse et l'IC est plus élevé que lors d'un refroidissement par trempe (IC > 10 g/L au lieu de 1,4 g/L). Parallèlement, le gaz est moins riche en CO₂ quand le refroidissement est lent. De même que pour la chauffe, un temps de refroidissement lent va favoriser la formation de char et donc augmenter l'abattement du COT.

La composition gazeuse suit la même tendance : plus la chauffe est rapide, plus le gaz est riche en CO₂. De plus, le rapport H₂/CH₄ est légèrement plus élevé pour les mini-réacteurs (2,1) que pour les essais batch ou avec injection (1,5).

L'analyse GC-MS a été effectuée dans les phases aqueuses dans le cas des mini réacteurs et de l'injection (cf. Figure C. 18). Alors que la phase aqueuse dans le cas des mini réacteurs présente de nombreuses molécules aromatiques (phénol à 26,72min, crésols à 27,96/28,84/28,90min et diméthylphénols à 30,00/30,88min), dans le cas de l'injection elle ne comporte pas d'éléments quantifiables (le pic à 15,54min est de l'acide propanoïque présent en très faibles quantités).

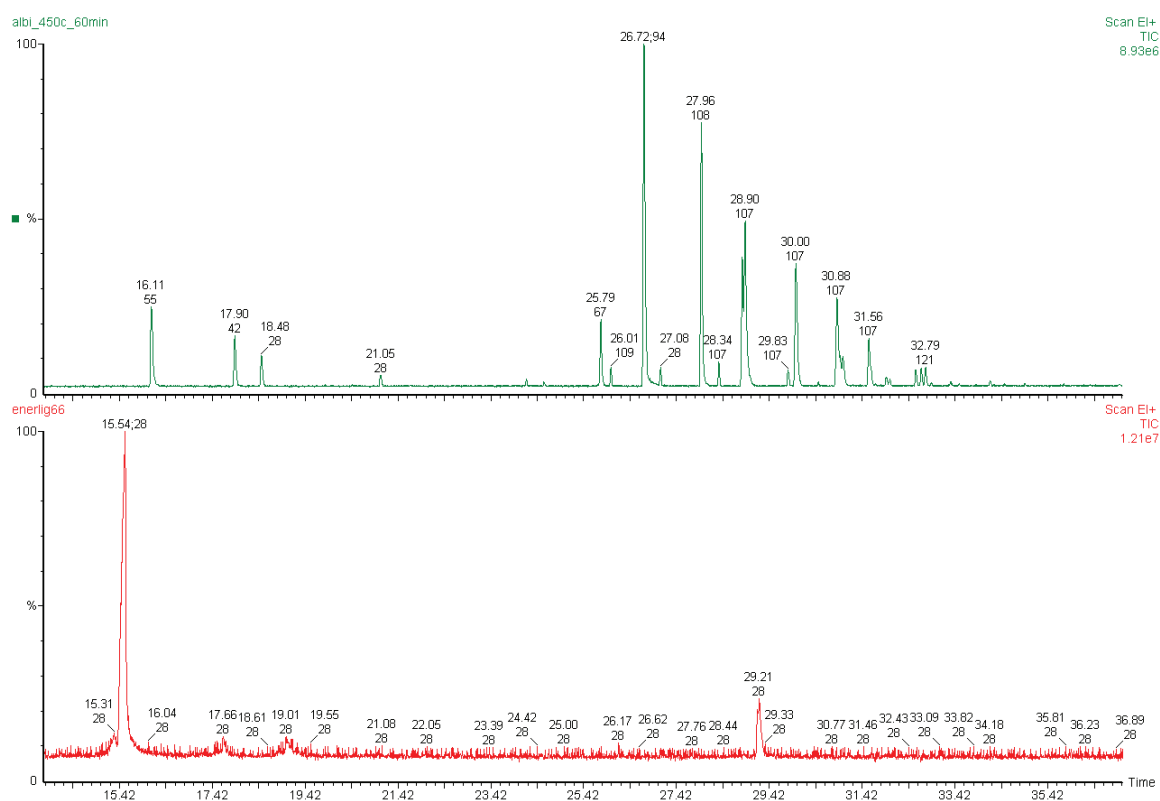


Figure C. 18. Analyse GC-MS de la phase aqueuse pour les mini-réacteurs (haut) et l'injection (bas)

Cela confirme les explications précédentes : les composés aromatiques peuvent se connecter grâce à de petites molécules pour former du char, et disparaître de la phase aqueuse. Ces réactions peuvent se passer à des températures intermédiaires et vont être favorisées par de longs temps de chauffe et de refroidissement.

En conclusion, les mini-réacteurs présentent des résultats intermédiaires entre un essai batch et un essai avec injection et les rendements gaz sont nettement inférieurs à ceux d'un essai en semi continu.

3.1.2. Comparaison à 450 °C / temps courts

Pour ce cas particulier, le temps de chauffe du four était de 4min 45s pour les mini réacteurs. Les résultats de ces essais sont comparés à des essais avec injection et trempe à 450 °C et 5min de séjour (moyenne de 3 essais). Le Tableau C. 24 permet de comparer les principaux résultats de ces essais.

| | Albi | CEA |
|-----------------------------------|-----------------------|---------------------------|
| Lieu | mini-réacteurs | injection + trempe |
| IC | 2,4 g/L | 0,08 g/L |
| abattement COT | 28,6 % | 69,0 % |
| gaz produit | Très faible | $X_C = 14,0\%_C$ |
| Rendements gaz individuels | | |
| H₂ | Na | 6,9 % |
| CH₄ | Na | 2,3 % |
| CO₂ | Na | 10,6 % |

Tableau C. 24. Comparaison des résultats expérimentaux obtenus avec les mini-réacteurs et d'un essai avec injection à 450 °C

On observe que les résultats sont très différents bien que le temps de séjour soit le même. En effet, lors d'un essai avec injection, la liqueur noire est chauffée très rapidement et atteint les conditions supercritiques en moins d'une minute. Lors d'un essai avec les mini-réacteurs, le contenu des mini-réacteurs prend plus de temps à atteindre les conditions supercritiques. Quand le four atteint à nouveau la température de consigne la liqueur noire n'est probablement pas encore à cette température.

La phase organique est beaucoup moins convertie dans le cas des mini-réacteurs. En effet le COT ne diminue que de 28,6% au lieu de 69,0% dans la phase aqueuse. De même, la quantité de gaz est très faible (la surpression n'est pas mesurable) bien que du gaz soit produit (du H₂ et CO₂ sont mesurés mais pas de CH₄).

De même, aucun composé aromatique n'est détecté par l'analyse GC-MS. La dépolymérisation des composés aromatiques n'est pas assez avancée dans ce cas pour obtenir les monomères aromatiques détectables par GC-MS. En effet, la température atteinte par la liqueur noire est sans doute plus faible que celle de la consigne pour les mini-réacteurs et la rupture des liaisons C-C entre deux monomères non complète. Ceci est confirmé par la littérature [57] : A 390 °C en 10min, seulement 26% du biphenol (2 phénols liés par une liaison C-C) est converti.

3.2. Influence de la température (entre 450 et 600 °C)

Nous allons maintenant étudier la gazéification en eau supercritique de la liqueur noire à des températures plus élevées que dans la partie 1.2). L'influence de la température est étudiée expérimentalement entre 450 et 600 °C, dans les mini réacteurs d'Albi.

2.3.1. Influence de la température à 0min de palier

La conversion de la matière organique (cf. Figure C. 19) reste faible quand la température de consigne est inférieure à 500 °C, puis augmente fortement à partir de 550 °C. En effet, quand le four est plus chaud, la liqueur noire atteindra plus rapidement les conditions supercritiques et sera plus facilement dégradée. Ceci est confirmé par l'analyse GC-MS des phases aqueuses où aucun composé aromatique n'est visible. Ainsi aucun monomère aromatique n'est présent dans la phase aqueuse, montrant une limitation de la dépolymérisation de la liqueur noire à ces temps courts.

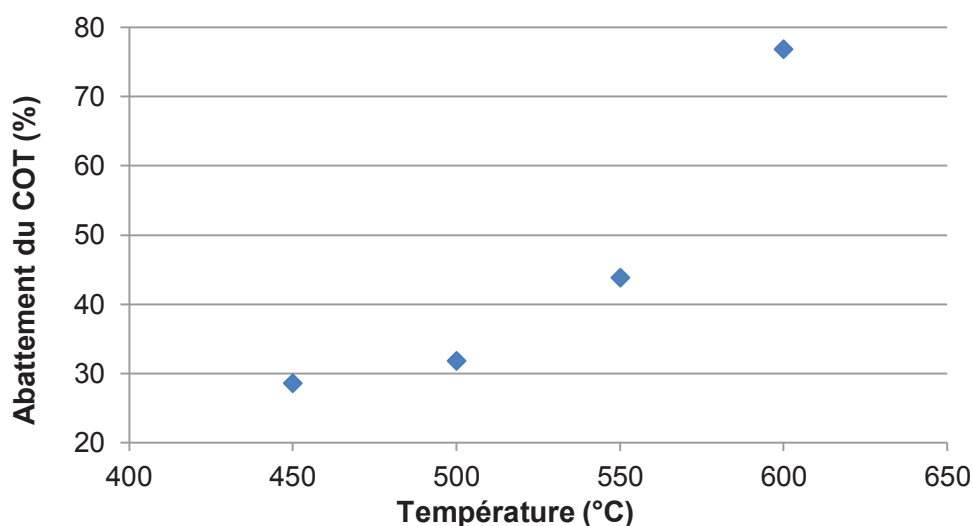


Figure C. 19. Abattement du COT en fonction de la température (25 MPa, palier 0min)

Les observations sont similaires pour la formation de gaz. Entre 450 et 500 °C, la quantité de gaz produite pendant la chauffe est très faible (surpression non mesurable) alors qu'à partir de 550 °C, la conversion du carbone en gaz est supérieure à 5% (cf. Tableau C. 25).

| T (°C) | $\eta(\text{H}_2)$ (% _H) | $\eta(\text{CH}_4)$ (% _C) | $\eta(\text{CO}_2)$ (% _C) | X _C (% _C) |
|--------|--------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|----------------------------------|
| 450 | Na | Na | Na | Na |
| 500 | Na | Na | Na | Na |
| 550 | 0,3% | 0,0% | 5,3% | 5,4% |
| 600 | 2,7% | 0,0% | 5,6% | 6,0% |

Tableau C. 25. Rendement individuels de H₂, CH₄, CO₂ et rendement gaz entre 450 et 600 °C (25 MPa, 0min)

De plus, aucun CH₄ n'est détecté dans le gaz. Or nous avons vu que le CH₄ provenait principalement des réactions de méthanation du CO et de déalkylation des méthyl-phénols. Or aucun phénol n'est détectable à des temps courts dans la phase aqueuse, car la matière organique n'est pas suffisamment dépolymérisée, ce qui défavorise la déalkylation. De même la méthanation est défavorisée par rapport à la réaction de Water Gas Shift (présence de H₂ mais en faible quantité car réaction lente).

2.3.2. Influence de la température à 60min de temps de palier

L'évolution de l'abattement du COT entre 450 et 600 °C est donné Figure C. 20 et montre une nette augmentation avec la hausse de température : il passe de 89,1% à 450°C à 99,7% à 550 °C puis reste stable à 99,8% à 600 °C.

NB : nous avons observé partie C.1.2 que la valeur de l'abattement du COT était similaire entre 430 et 470 °C (à environ 85% d'abattement). Or ici la gamme de température s'étend sur 150 °C (de 450 à 600 °C) alors qu'elle ne s'étend que de 40 °C dans la partie C.1.2.

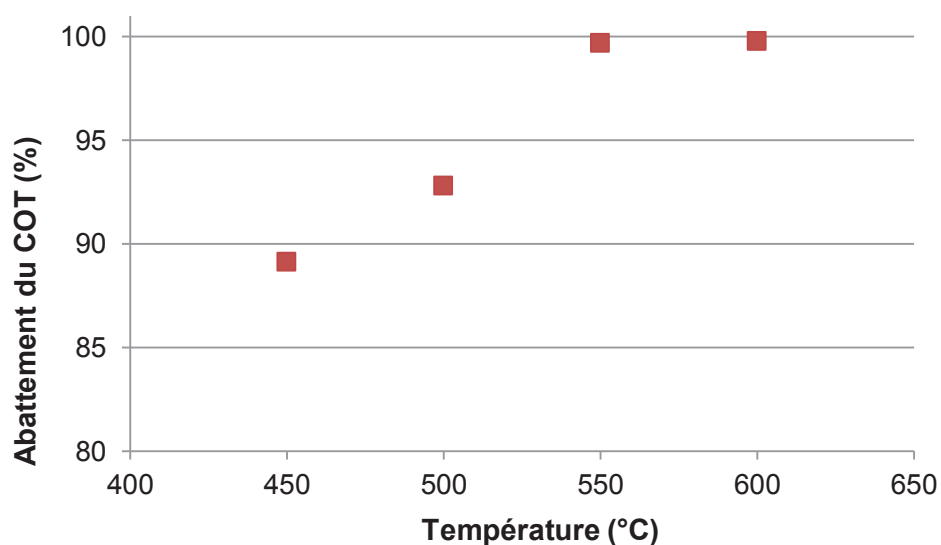


Figure C. 20. Abattement du COT en fonction de la température (25 MPa, palier 1h)

De plus, la composition de la phase aqueuse « s'appauvrit » en composés aromatiques quand la température augmente. Alors que l'analyse GC-MS de la phase aqueuse montre la présence de phénol, crésols et diméthylphénols à 450 °C (Figure C. 18 haut), elle ne montre la présence que d'une très petite quantité de phénol à 600 °C (quantité trop faible pour être quantifiée par HPLC).

De même, la concentration en phénol augmente entre 450 et 500 °C (de 115 à 529 mg/L) puis diminue (247 g/L à 550 °C) jusqu'à être en dessous des limites de détections de l'HPLC. Les crésols et diméthylphénols subissent des déalkylations en augmentant la température puis le phénol est dégradé pour former du gaz.

Le Tableau C. 26 présente le taux de conversion du carbone en gaz ainsi que les rendements individuels de H₂, CH₄ et CO₂. L'augmentation de la température permet d'augmenter la conversion en gaz : entre 450 °C et 600 °C celle-ci est multiplié par 6 (de 9,8 à 56,8%).

| T (°C) | $\eta(\text{H}_2)$ (% _H) | $\eta(\text{CH}_4)$ (% _C) | $\eta(\text{CO}_2)$ (% _C) | X _C (% _C) |
|--------|--------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|----------------------------------|
| 450 | 3,8% | 2,9% | 4,1% | 8,5% |
| 500 | 7,1% | 9,6% | 7,3% | 21,0% |
| 550 | 13,9% | 16,1% | 13,7% | 35,5% |
| 600 | 17,4% | 23,1% | 19,0% | 50,1% |

Tableau C. 26. Rendement individuels de H₂, CH₄ et CO₂ et rendement gaz entre 450 et 600 °C (25 MPa, 1h)

Les rendements individuels suivent les mêmes tendances : les rendements de H₂ et CO₂ sont multipliés par 5, celui de CH₄ par 8. Cette augmentation va impacter la composition du gaz, montrée Figure C. 21.

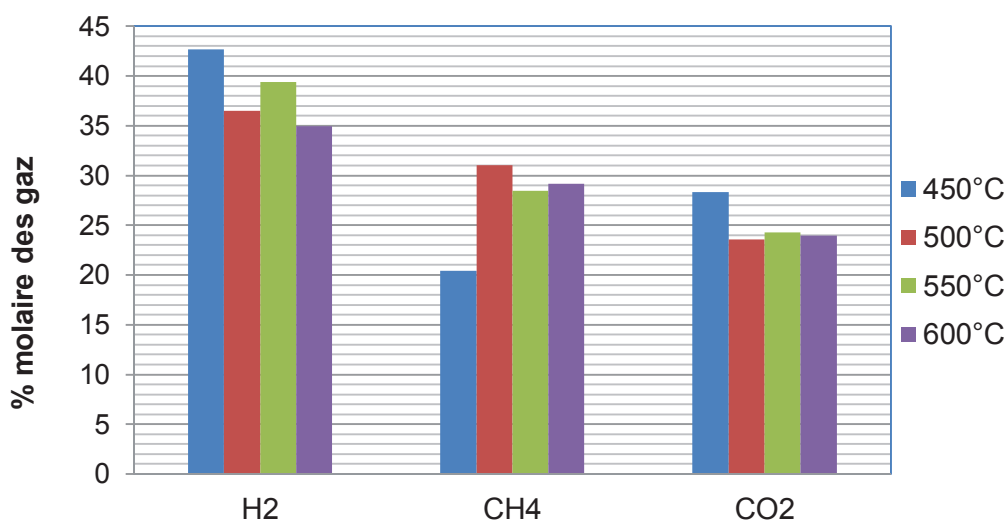


Figure C. 21. Evolution de la composition du gaz entre 450 et 600 °C

Contrairement à ce qui est attendu, la proportion de CH₄ augmente avec la température (alors que H₂ est favorisé thermodynamiquement par cette hausse au détriment de CH₄). Cette forte proportion provient probablement de la déalkylation des crésols et diméthylphénols, également favorisée à partir de 500 °C.

En conclusion, l'augmentation de la température permet d'augmenter la conversion de la liqueur noire en gaz. Les réactions de déalkylation des crésols et diméthylphénols est favorisée au-dessus de 500 °C, augmentant considérablement le rendement en CH₄. Cependant la cinétique lente de chauffe des mini-réacteurs favorise considérablement la formation de résidu solide ce qui rend le taux de conversion à 600 °C encore faible (50,1%).

3.3. Rendement énergétique pondéré du procédé à 600 °C / 1h

Nous avons vu précédemment que à 600 °C / 1h, 50,1% du carbone de la liqueur noire est convertie en gaz et que seulement 0,2% du carbone reste en phase aqueuse organique (supposé du C₈H₁₀). Le reste du carbone est supposé aller dans le char (C₁₂H₁₀). L'équation bilan est donnée Tableau C. 27 et comparée à celle de l'équilibre thermodynamique à 600 °C.

| | | |
|-------------------------------|--|--|
| 600 °C 25 MPa équilibre | $0,71 \text{ C}_6\text{H}_{9,39}\text{O}_{1,56} + 50,63 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow$ | $47,00 \text{ H}_2\text{O} + 1,86 \text{ CH}_4 + 2,34 \text{ CO}_2 + 3,25 \text{ H}_2 + 0,06 \text{ CO}$ |
| 600 °C 25 MPa Albi | $0,71 \text{ C}_6\text{H}_{9,39}\text{O}_{1,56} + 50,63 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow$ | $51,06 \text{ H}_2\text{O} + 0,36 \text{ CH}_4 + 0,30 \text{ CO}_2 + 0,43 \text{ H}_2 + 0 \text{ CO} + 0,07 \text{ C}_2\text{H}_4 + 0,06 \text{ C}_2\text{H}_6 + 0,04 \text{ C}_3\text{H}_8 + 0,00015 \text{ C}_8\text{H}_{10} + 0,27 \text{ C}_{12}\text{H}_{10}$ |

Tableau C. 27. Equations bilan à l'équilibre thermodynamique et des résultats expérimentaux à 600 °C

Nous pouvons maintenant établir le bilan énergétique du procédé (cf. Tableau C. 28) :

| | 600 °C / 25 MPa équilibre | 600 °C / 25 MPa Albi | unités |
|--------------------------|------------------------------|-------------------------|---------------------|
| compression | 23 | 23 | kJ/kg _{LN} |
| chauffe | 3162 | 3162 | |
| enthalpie réaction | -21 | -6 | |
| refroidissement | -2687 | -3197 | |
| énergie dans LN | 1505 | 1505 | |
| énergie dans le gaz | 2299 | 666 | |
| dont CH ₄ | 1493 | 291 | |
| dont H ₂ | 789 | 105 | |
| Rendement pondéré | 65,1% | 19,9% | |

Tableau C. 28. Bilan énergétique à 600 °C (résultats expérimentaux et à l'équilibre thermodynamique)

Le bilan énergétique pondéré est à peine plus élevé à 600 °C dans les mini-réacteurs (19,9%) qu'à 470 °C dans les essais avec injection et trempe (19,8%). En effet, l'augmentation de la conversion gaz n'est pas suffisante pour compenser la hausse d'énergie à apporter pour la chauffe : l'énergie contenue dans le gaz n'augmente que de 6%.

C'est le temps de chauffe qui limite le rendement énergétique en favorisant la formation de char. Dans un procédé continu, la chauffe sera plus rapide et la gazéification aura un rendement gaz plus élevé. Un bon taux de conversion permettra de s'approcher de l'équilibre thermodynamique et d'améliorer considérablement le rendement énergétique. Il est de 65% à l'équilibre thermodynamique à 600 °C.

4. Schéma réactionnel simplifié de la gazéification en eau supercritique de la liqueur noire

De nombreux schémas réactionnels de la dégradation de la lignine existent dans la littérature et mettent en évidence les étapes suivantes (cf. Figure C. 22) :

- Hydrolyse de la lignine par la rupture des liaisons C-O-C (rupture des liaisons C-C à plus haute température);
- Dégradation des monomères en composés phénoliques + aldéhydes ;
- Dégradation des composés aromatiques en gaïacol, catéchol puis en phénol ;
- Ouverture du cycle aromatique et formation du gaz : chemin 1 (à haute température) ;
- Formation de char (connexion des aromatiques par des aldéhydes) : chemin 2.

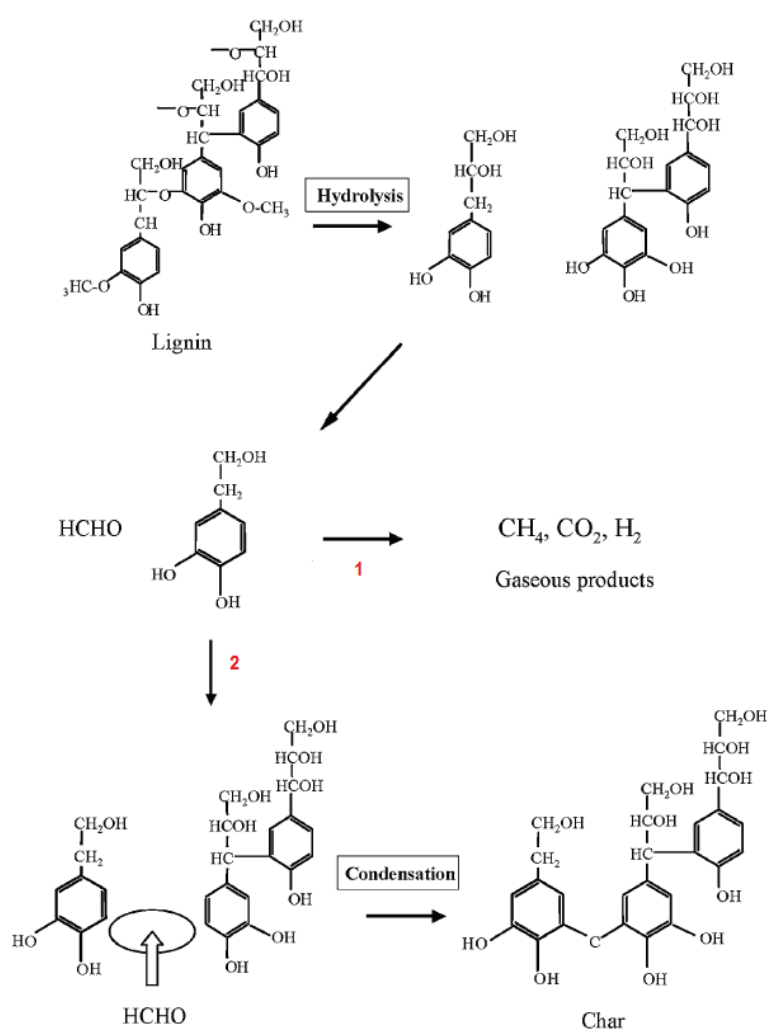


Figure C. 22. Mécanisme de dégradation de la lignine en eau supercritique en produits gazeux et char [89]

Tous les intermédiaires ne sont pas connus et certaines étapes sont mal adaptées à la liqueur noire. Ainsi, dans cette partie, nous proposerons un mécanisme de dégradation de la liqueur noire en conditions supercritiques.

4.1. Schéma réactionnel de la littérature

Helene Boucard est la seule à avoir dessiné un schéma réactionnel de la gazéification en eau supercritique de la liqueur noire [68]. Celui-ci met en évidence les principales étapes suivantes (cf. Figure C. 23) :

- Hydrolyse de la liqueur noire en gaïacol et en aldéhydes (formaldéhyde et acétaldéhyde). Le gaïacol est ensuite dégradé en phénol ;
- Ensuite 3 types de réactions ont été mises en évidence :
 - o Polymérisation ;
 - o Alkylation (formation des crésols et des diméthylphénols) ;
 - o Réactions d'aldolisation (création d'une liaison C-C, généralement entre un aldéhyde et un alcool) → formation de char.

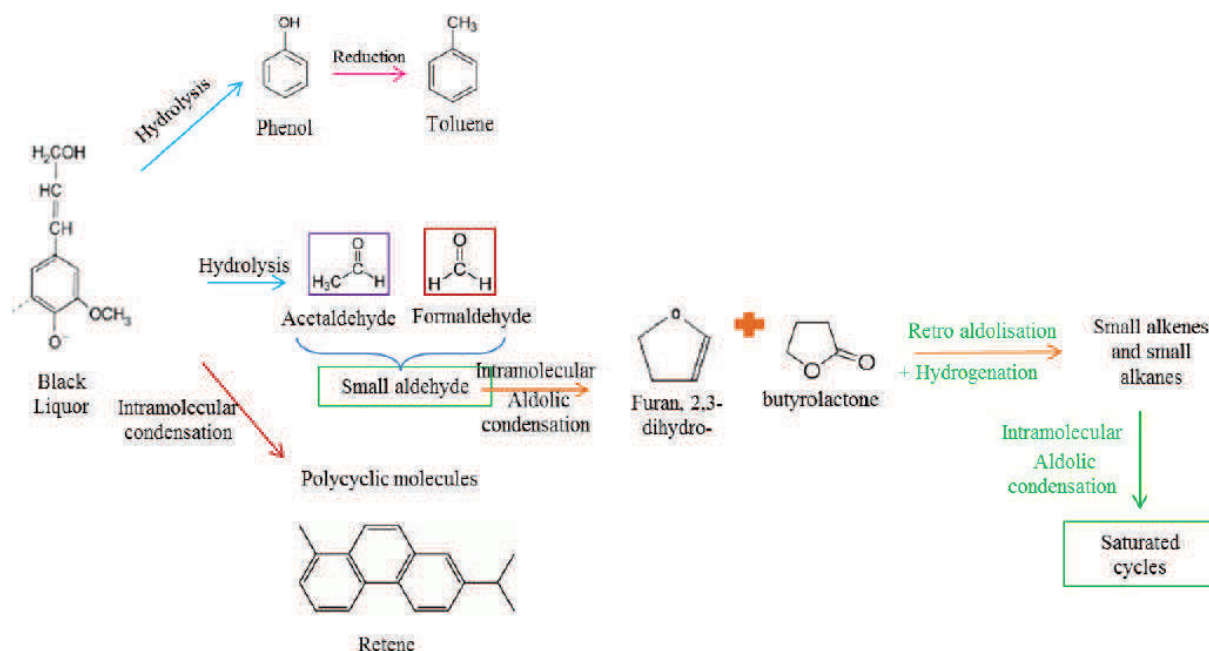


Figure C. 23. Schéma réactionnel de la gazéification en eau supercritique de la liqueur noire de la littérature [68] (schéma repris sans l'effet du catalyseur CeO_2)

Cependant ce modèle ne présente pas plusieurs points mis en évidence dans l'étude expérimentale qui vient d'être décrite :

- Formation de gaz à partir de la liqueur noire et réactions inter-gaz ;
- La liqueur noire est aussi composée d'acides carboxyliques, pouvant former du gaz mais aussi des aldéhydes favorisant la formation de char. Or cette partie de la liqueur noire a été « négligée » dans le mécanisme ;
- La représentation de la liqueur noire ne montre pas la présence des liaisons C-C (majoritaires) et C-O-C (minoritaires) ;

4.2. Choix de la représentation de la liqueur noire

Nous avons vu précédemment que la représentation de la liqueur noire est en elle-même un point limitant des schémas réactionnels. En effet, celle-ci est composée de lignine dégradée et d'acides carboxyliques aliphatiques provenant des hémicelluloses.

Les acides carboxyliques seront représentés par la formule **RCOOH**.

La lignine est un polymère aléatoire de monolignols liés par des liaisons C-O-C et C-C. La cuisson alcaline va couper une grande partie des liaisons C-O-C et diminuer le DP de la lignine alors dégradée. De plus, des réactions de recondensation entre les oligomères vont augmenter la proportion des liaisons C-C dans la lignine dégradée. Ainsi la lignine dégradée de la liqueur noire est principalement constituée d'oligomères aromatiques, liés principalement par des liaisons C-C mais aussi des liaisons C-O-C.

Nous avons choisi de la représenter par un trimère de phénylpropane avec une liaison éther (β -O-4) et une liaison C-C (β -5) (cf. Figure C. 24). La limite de cette représentation est que la liaison C-C est bien plus fréquente que la liaison C-O-C alors que sur cette représentation elles sont dans les mêmes proportions. Cependant il nous paraissait nécessaire de choisir un composé présentant ces deux types de liaison.

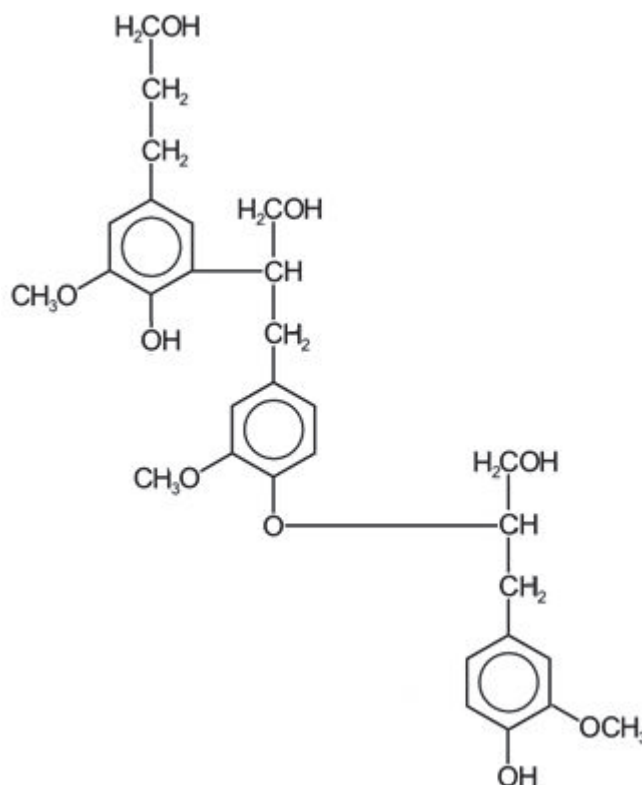


Figure C. 24. Choix de représentation de la lignine dégradée de la liqueur noire

4.3. Identification des principales réactions de dégradation de la liqueur noire en conditions supercritiques

Nous avons vu que la liqueur noire est principalement composée de lignine dégradée (composés phénoliques reliés par des liaisons C-C et C-O-C) et d'acides carboxyliques provenant de la dégradation des sucres.

Les chaînes carbonées des acides carboxyliques (RCOOH) sont successivement dégradées jusqu'à l'obtention d'acides acétique et formique. Ces derniers sont facilement dégradés en gaz à partir de 400 °C, en suivant les réactions :

- Décarboxylation de l'acide acétique (et autres acides carboxyliques aliphatiques) :
 $\text{CH}_3\text{-COOH} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}_2$
- Décarbonylation et décarboxylation de l'acide formique : $\text{HCOOH} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ et $\text{HCOOH} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$

Ces acides carboxyliques peuvent aussi former des aldéhydes, favorisant la formation du char.

Les liaisons C-O-C de la lignine dégradée sont moins abondantes que les C-C et s'hydrolysent rapidement à basse température. La rupture des liaisons C-C est favorisée par les hautes températures. Des monomères et oligomères de phénoliques (phényl-propanes) puis hydrolysés en composés aromatiques (composés phénolés avec des groupements méthoxy et méthyl) et en aldéhydes.

Les aldéhydes vont permettre de reconnecter les composés aromatiques entre eux et former du char. Cette réaction est favorisée par des températures faibles (notamment lors de la chauffe).

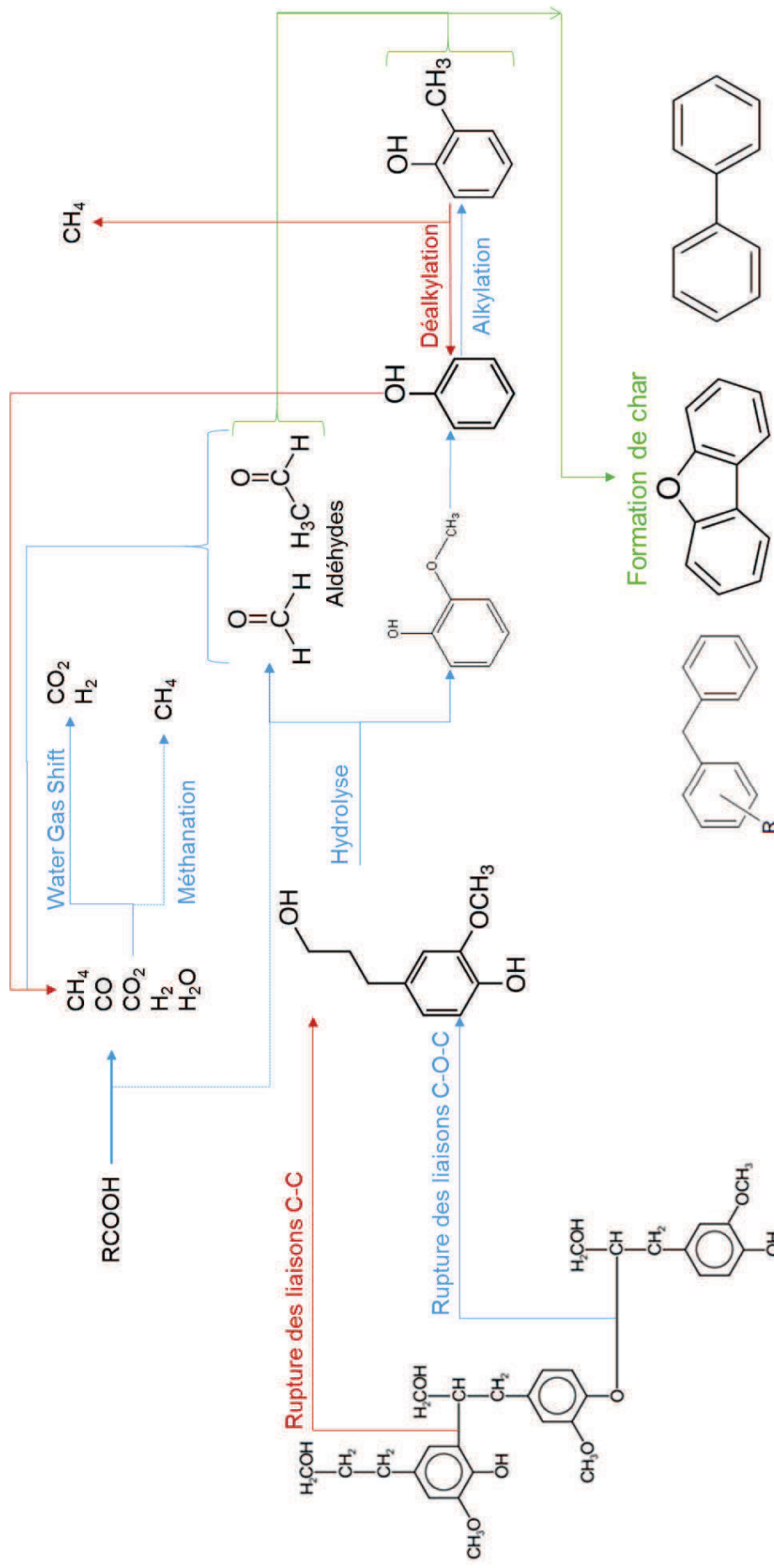
La gazéification de ces composés aromatiques est compétitive de celle de formation de char et est favorisée par les hautes températures. Les réactions de déalkylations des méthyl-phénols, favorisées au-dessus de 500 °C, vont former du CH_4 .

Les composés aromatiques vont aussi être dégradés pour faire du gaz. Cette dégradation se fait à des températures élevées. Les intermédiaires de réaction, notamment lors de l'ouverture des cycles aromatiques ne sont pas encore identifiés. Nous ne détaillerons pas ce point car nous n'avons pas pu l'observer.

Des réactions intergaz, principalement celle de Water Gas Shift et de manière plus limitée de méthanation vont modifier la composition de la phase gaz.

4.4. Schéma réactionnel proposé

La Figure C. 25 donne le schéma réactionnel proposé de la conversion de la liqueur noire en conditions supercritiques.



→ Réaction favorisée à basse température

→ Réaction favorisée à haute température

Figure C. 25. Schéma réactionnel supposé de la conversion de la liqueur noire en eau supercritique

Conclusion

Nous avons vu que les mécanismes mis en œuvre lors de la gazéification en eau supercritique montrent principalement des réactions très compétitives entre la formation de gaz et celle de char. L'augmentation de la température, la diminution du temps de chauffe et l'augmentation de la dilution sont les principaux leviers pour améliorer la gazéification.

La température et le temps de chauffe sont nos paramètres limitants dans cette étude. En effet même à des températures élevées (600 °C), un temps de chauffe lent (de plusieurs minutes) va favoriser la formation de char et conduire à un rendement énergétique faible.

L'étude de l'intégration de la gazéification dans une usine de pâte à papier en remplacement du procédé de recyclage de la liqueur noire permet de montrer que celle-ci pourrait remplacer la boucle de récupération des réactifs (évaporation puis combustion de la liqueur noire dans la chaudière Tomlinson) dans le cas d'une liqueur noire sans soufre. Il permet de récupérer le sodium avec un rendement satisfaisant et dans une forme compatible avec le procédé de caustification (régénération de la liqueur blanche). Cependant, une portion du Na pourra être associée à la matière organique. Cette portion sera négligeable si le taux de conversion est suffisant. De plus, la matière organique est convertie en gaz avec un rendement énergétique pouvant atteindre le double de celui du procédé actuel : à l'équilibre thermodynamique, le rendement énergétique dépasse les 60% alors que celui de l'évaporation suivie de la combustion est à 30% dans les mêmes conditions.

Cependant les rendements expérimentaux observés sont faibles : le rendement énergétique du procédé ne dépasse pas 20% dû à une mauvaise conversion des composés aromatiques à basse température (taux de conversion en gaz faible) et à la formation du char lors de la chauffe. Lors d'un procédé en continu à plus haute température (600-700 °C) avec une chauffe rapide, le taux de conversion pourra être meilleur et le procédé plus rentable. Cependant nous n'avons pas à notre disposition une installation capable d'atteindre ces conditions expérimentales pour valider cette hypothèse.

Un mécanisme réactionnel a été proposé et montre la compétition entre la formation de gaz (favorisé à haute température) et celle du char (favorisée à basse température).

CHAPITRE D

**ETUDE DE LA LIQUEFACTION HYDROTHERMALE
DE LA LIQUEUR NOIRE EN REACTEUR BATCH**

Introduction

La liquéfaction hydrothermale (250-350 °C, 5-25 MPa) utilise les propriétés de l'eau sous-critique afin de convertir la matière organique du produit en trois phases :

- Une phase gazeuse, comprenant principalement du CO₂, du CH₄ et du H₂. Cependant la production de gaz est très faible et il est impossible de mesurer les rendements individuels en gaz avec précision ;
- Une phase aqueuse comprenant de la matière organique et des carbonates, ainsi que les composés inorganiques (sels alcalins) dans des proportions variables ;
- Un résidu pâteux ou biocrude contenant une bio-huile et un résidu solide carboné. L'extraction de la biohuile par un solvant est possible, et permet de la séparer du résidu solide. Cependant nous avons choisi de calculer les bilans énergétiques en considérant la combustion de l'intégralité du biocrude. La séparation et l'analyse de la bio-huile et du résidu seront faites partie 4 (p. 177) afin de mieux comprendre la formation du biocrude.

Les images suivantes montrent l'aspect de la phase aqueuse et du biocrude lors d'un essai batch de liquéfaction de liqueur noire (cf. Figure C. 1).



Figure C. 26. Image de la phase aqueuse (à gauche) et du biocrude (à droite)

A notre connaissance très peu d'études ont été faites sur la liquéfaction de liqueur noire, et celle-ci n'ont pas abordé l'intégration de celle-ci dans le procédé papetier. En effet les objectifs de ces travaux de la littérature sont soit la production d'une bio-huile liquide [60, 70], soit la production d'un résidu solide dans des conditions proches de la carbonisation hydrothermale [68].

De plus, la régénération des réactifs de cuisson qui est nécessaire à la viabilité économique et écologique du procédé n'y a pas été quantifiée. Par ailleurs, les liqueurs noires utilisées proviennent d'un procédé kraft et non d'un procédé soude précédé d'une préhydrolyse, applicable au projet de bioraffinerie du bois dont nous avons parlé précédemment.

Enfin, ces études ne montrent pas la possibilité de produire des molécules plateformes phénoliques alors que nous avons vu que la lignine et donc la liqueur noire sont des sources potentielles de ces molécules pour la chimie verte.

Nous commencerons ce chapitre par l'étude paramétrique de la liquéfaction de liqueur noire.

1. Etude paramétrique

Contrairement à la gazéification en eau supercritique, très peu d'études paramétriques ont été faites dans la littérature. Celles-ci ont été effectuées en réacteurs batch et avec des objectifs très différents des nôtres : la production d'un résidu carboné solide et étude de sa morphologie [68] et la production d'un biocarburant liquide [60]. Ces études ont cependant mis en évidence l'effet de plusieurs paramètres :

- **Le temps de séjour** : à 350 °C, son augmentation va entraîner l'augmentation de la proportion de gaz et de solide ainsi que la diminution du COT (entre 0 et 30min). Le pH égal à 10, quel que soit le temps de séjour ($\text{pH}_{\text{initial}}=12$) [68].
- Des **temps de chauffe et de refroidissement** rapides vont favoriser la diminution du COT et la formation de microparticules de petite taille dans le biocrude (350 °C, 30min- 24h : conditions de carbonisation). Cependant la valorisation énergétique n'a pas été étudiée.
- La **température** et le temps de chauffe sont deux paramètres interdépendants [60].

La référence [60] est un poster de conférence et bien que l'influence de plusieurs paramètres semble y avoir été étudiée (température entre 300 et 360 °C, vitesse de chauffe et de refroidissement), très peu de résultats ont été communiqués.

L'objectif de cette partie est donc de compléter et d'approfondir l'influence de ces paramètres (température entre 250 et 310 °C, temps de séjour entre 5min et 2h et concentration entre 5 et 20%, sur une même liqueur noire soude de feuillus préhydrolysé. Le comportement de cette liqueur noire sera comparé à celui d'une liqueur noire soude de résineux préhydrolysé et de feuillus non préhydrolysé. Nous étudierons la répartition du carbone, la composition de la phase aqueuse et la masse moléculaire des composés dans la phase aqueuse.

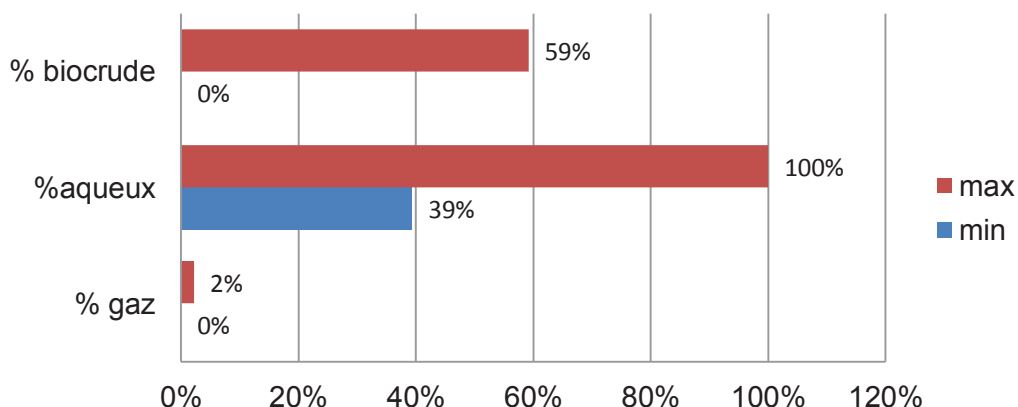


Figure D. 1. Bornes du bilan carbone en fonction de nos conditions expérimentales

Cependant, dû à la limitation en pression du réacteur, les variations de répartition du carbone seront limitées (cf. Figure D. 1). Par exemple, la température ne pouvant excéder 310 °C, le taux de conversion du carbone en gaz sera très faible ($\leq 2\%$).

1.1. Influence de la température

L'influence de la température sur la liquéfaction de la liqueur noire a été étudiée en réacteur batch Parr entre 250 et 310 °C sur une liqueur noire de feuillus préhydrolysé (LN7B) à 19,2% de concentration.

1.1.1. Evolution de l'aspect de la phase aqueuse et du biocrude

Tout d'abord l'aspect du résidu pâteux évolue en fonction de la température : d'un biocrude très visqueux (aspect d'une pâte) il prend de plus en plus l'aspect d'un char solide quand on augmente la température (cf. Figure D. 2). En effet, le biocrude est le mélange entre une biohuile (extractible pas par solvant) et un résidu solide (ou char). Plus la température est élevée, plus le char sera favorisé par rapport à la biohuile.

L'évolution de la morphologie et de la composition du biocrude ne seront pas plus détaillés ici (le mécanisme de génération du solide est déjà détaillé dans la thèse d'H. Boucard [68]).

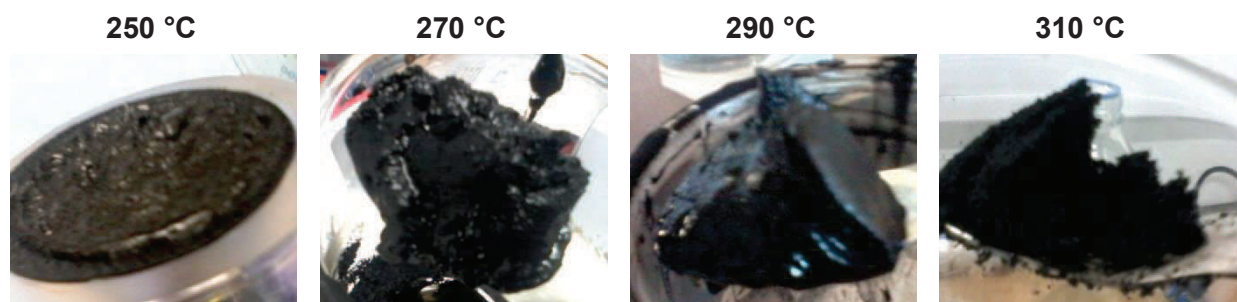


Figure D. 2. Evolution de l'aspect du char en fonction de la température

La phase aqueuse présente elle aussi une modification d'aspect : plus la température de liquéfaction est élevée plus la phase liquide est claire. Les phases aqueuses ont été diluées 1000 fois pour favoriser la visibilité des phénomènes (cf. Figure D. 3).



Figure D. 3. Aspect des phases liquides diluées 1000 fois entre 250 (à gauche) et 310 °C (à droite)

Cet éclaircissement indique une destruction des groupements chromophores d'autant plus importante que la température est plus élevée. Cette destruction peut mettre en évidence deux phénomènes : la diminution de la concentration en espèces organique (i.e. diminution du COT) ou la diminution de la conjugaison des molécules (par dégradation). Nous commencerons par étudier l'évolution du COT pour vérifier la première hypothèse.

1.1.2. Bilan carbone

L'évolution des résultats expérimentaux en fonction de la température est donnée Tableau D. 1. L'évolution du rapport $\frac{TOC}{TOC_{init}}$ montre une diminution de la concentration en composés organiques dans la phase aqueuse quand on augmente la température. Ces composés organiques vont être convertis en biocrude et en gaz. L'analyse de la phase aqueuse (partie 1.1.3) permettra de vérifier la dégradation des molécules.

| Température | gaz | Phase aqueuse | biocrude | <u>bilan carbone</u> | $\frac{COT}{COT_{init}}$ | IC | pH |
|-------------|--------|---------------|----------|----------------------|--------------------------|-----|------|
| °C | % de C | | | | % | g/L | |
| LN7B | | 100% | | <u>100%</u> | 100% | 2,7 | 12,4 |
| 250 | 0,1% | 82,3% | 13,3% | <u>95,6%</u> | 76,8% | 3,8 | 11,3 |
| 270 | 0,5% | 41,7% | 55,1% | <u>97,3%</u> | 52,1% | 3,9 | 10,2 |
| 280 | 0,3% | 42,3% | 61,3% | <u>103,9%</u> | 48,9% | 5,1 | 10,0 |
| 290 | 0,5% | 43,3% | 48,0% | <u>91,8%</u> | 43,2% | 6,2 | 9,7 |
| 300 | 1,4% | 40,0% | 60,1% | <u>101,5%</u> | 35,2% | 7,4 | 9,6 |
| 310 | 2,2% | 42,0% | 53,1% | <u>98,0%</u> | 35,9% | 8,7 | 9,4 |

Tableau D. 1. Résultats expérimentaux entre 250 et 310 °C (LN7B, 1h de palier).

Bien que le rapport $\frac{COT}{COT_{init}}$ diminue, l'évolution du bilan carbone (cf. Figure D. 4) montre qu'il y a peu d'impact de la température entre 270 °C et 310 °C sur la quantité de carbone dans la phase aqueuse, qui est en moyenne à 41,9% ($\pm 1,2\%$). En effet, l'IC augmente, montrant une formation de CO₂ qui va se solubiliser dans la phase aqueuse et former des carbonates. Plus la température est élevée, plus cette formation est importante. Cette dissolution va entraîner l'acidification du milieu : en effet le pH diminue de 1 point à 250 °C, de 3 points à 310 °C.

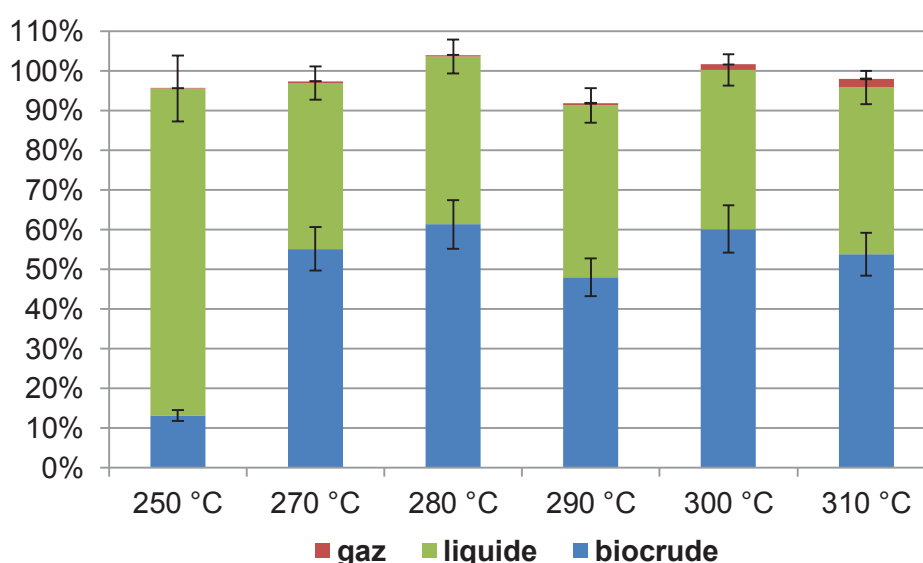


Figure D. 4. Evolution du bilan carbone entre 250 et 310 °C

NB : la plus faible proportion de biocrude à 290 °C provient sûrement d'une mauvaise récupération de celui-ci lors de l'essai. Le bilan carbone de cet essai est d'ailleurs beaucoup plus faible que les autres.

La proportion de biocrude augmente très rapidement entre 250 et 270 °C puis atteint un palier entre 280 et 300 °C puis rediminue à 310 °C. Cela montre que des températures intermédiaires favorisent les réactions ioniques. En effet, ces températures correspondent au maximum de la constante de dissociation de l'eau.

La formation de biocrude passe par la décomposition des composés organiques et de leur recombinaison [57]. Les composés du biocrude seront plus lourds que ceux de la phase aqueuse : la masse moléculaire mesurée dans la phase aqueuse est comprise entre 520 et 1350 g/mol alors qu'elle est comprise entre 2000 et 5800 dans le biocrude.

A plus haute température, la formation de gaz (CO₂, CH₄ et H₂) va diminuer la quantité de matière organique pouvant repolymériser. En effet, le rendement gaz augmente à partir de 300 °C jusqu'à atteindre 2,2% du carbone introduit, ainsi que l'IC. Cependant son analyse précise n'a pas pu être effectuée due à la faible quantité de gaz.

1.1.3. Analyse de la phase aqueuse

Les analyses GC-MS des phases aqueuses ont été effectuées afin d'identifier les espèces présentes. Un exemple de chromatogramme est donné Figure D. 5.

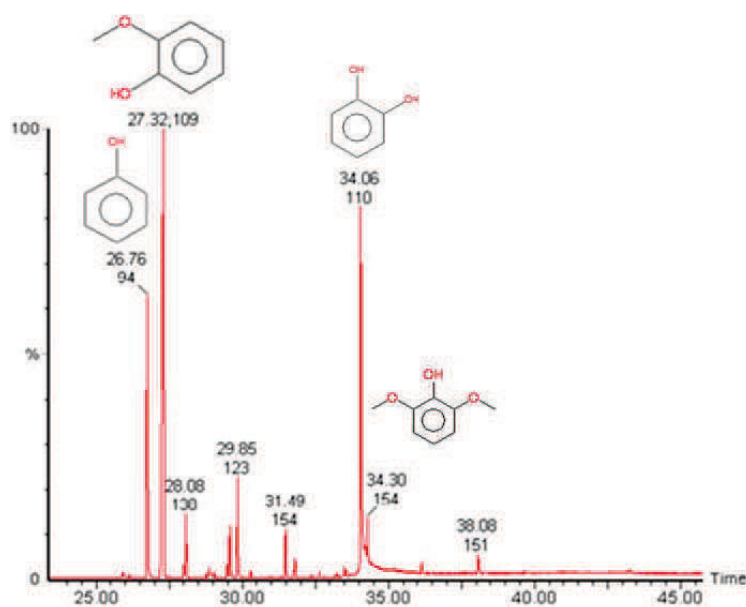


Figure D. 5. Analyse GC-MS de la phase aqueuse à 280 °C/1h

Les chromatogrammes montrent un nombre relativement limité de composés, principalement des méthoxyphénols : phénol à 26,76min, guaiacol à 27,32min, benzène-1,2-diméthoxy à 28,08min, phénol-2-méthoxy-5-méthyl à 29,85min, un phénol-di-méthoxy à 31,49min, catéchol à 34,06min et syringol à 34,30min. Le pic à 38,08min n'a pas pu être identifié.

Les 4 espèces majoritaires sont le phénol, le catéchol, le gaïacol et le syringol qui ont été quantifiées par HPLC (cf. Tableau D. 2). Cette quantification permet de voir la diminution de la proportion en syringol et en gaïacol en parallèle à la hausse de celle en phénol et catéchol lorsqu'on augmente la température. En effet, la déméthoxylation du gaïacol et du syringol va entraîner la formation de catéchol et de phénol, ce qui sera détaillé par l'analyse des molécules modèles, partie 3.

| | $\dot{\eta}_{\text{phénol}}$ | $\dot{\eta}_{\text{catéchol}}$ | $\dot{\eta}_{\text{gaïacol}}$ | $\dot{\eta}_{\text{syringol}}$ | Somme | <i>unité</i> |
|-------------------|------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|--------------|--------------------------|
| 250 °C, 1h | 0,2 | 2,2 | 11,7 | 14,3 | 28,4 | <i>mg/g_{LN}</i> |
| 280 °C, 1h | 1,1 | 9,9 | 6,9 | 0,4 | 18,3 | |
| 310 °C, 1h | 1,2 | 6,2 | 1,6 | 0 | 9,0 | |

Tableau D. 2. Rendement massique du phénol, catéchol, gaïacol et syringol à différentes températures

De plus les rendements massiques des monomères paraissent relativement faibles, comparés à ceux de la littérature sur la lignine. Par exemple Beauchet et al [39] ont obtenu jusqu'à 5% de catéchol avec 1% de 3-méthyl-catéchol et 1% de 4-méthyl-catéchol à 315 °C (lignine Kraft de résineux).

En effet, la lignine de la liqueur noire est plus difficile à dépolymériser que la lignine du bois car elle contient moins de liaisons C-O-C qui sont faciles à hydrolyser [57].

De plus, le rendement des monomères est calculé à partir du taux de matière sèche de la liqueur noire, prenant en compte les composés inorganiques de celle-ci (environ 40% de sa masse sèche) : par exemple, à 310 °C le rendement en molécules d'intérêt provenant de la matière organique serait de 16,4 mg/g_{LN_organique}, le taux de cendres étant à 45,2% (à 250 °C, le rendement est de 51,4 mg/g_{LN_organique}).

De plus, une usine de pâte à papier moyenne en France produisant 1 000t/j de pâte ce qui équivaut à 1 600t/j de liqueur noire sèche, fournira potentiellement 7 000t/an de gaïacol (à 250 °C). Ceci pourra être une source de revenu complémentaire pour l'usine.

Enfin, la somme de ces rendements diminue quand on augmente la température. En effet, ils vont repolymériser et former des oligomères pouvant rester en phase aqueuse ou aller dans le biocrude. Afin d'identifier d'éventuelles formations de composés de plus grande taille, la masse moléculaire des composés en phase aqueuse va être étudiée (cf. Figure D. 6).

La mesure de la masse moléculaire par GPC montre que la liquéfaction hydrothermale permet de dépolymériser la liqueur noire : la masse moléculaire dans la phase aqueuse est au moins divisée par 2 entre 250 et 310 °C, et divisée par 6 à 280 et 290 °C. Ceci suggère qu'à 280 et 290 °C, les réactions d'hydrolyse prédominent par rapport à celles de recondensation. A plus haute température, la recondensation des fragments réactifs va entraîner la hausse de la masse moléculaire et la diminution du rendement en monomères.

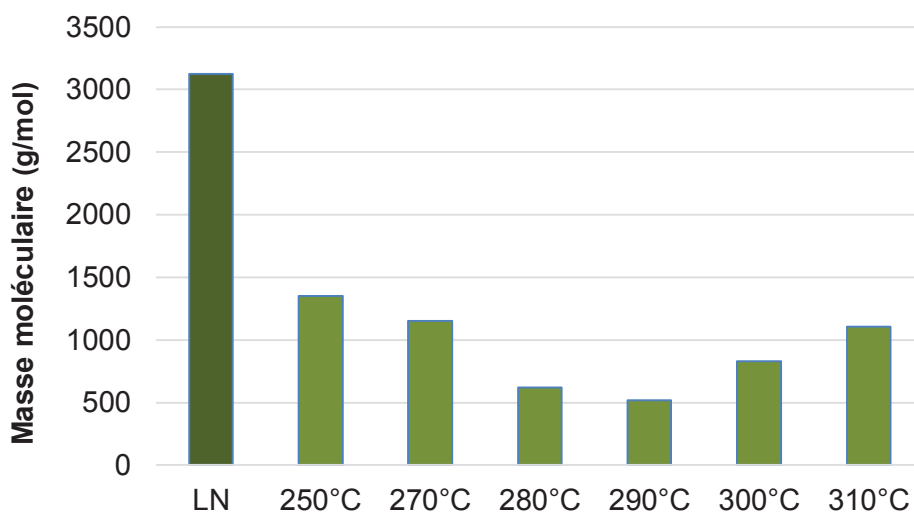


Figure D. 6. Evolution de la masse moléculaire médiane dans la phase aqueuse en fonction de la température

NB : cette mesure ne permet pas de donner une valeur précise de la masse moléculaire moyenne car les composés sont trop petits pour l'appareil utilisé. Elle permet cependant d'avoir un ordre de grandeur de ces masses moléculaires et d'étudier leur évolution.

1.1.4. Efficacité énergétique

La valorisation énergétique se fait par combustion du biocrude (cf. p88) et l'évolution de l'efficacité énergétique (ER) est donnée Figure D. 7.

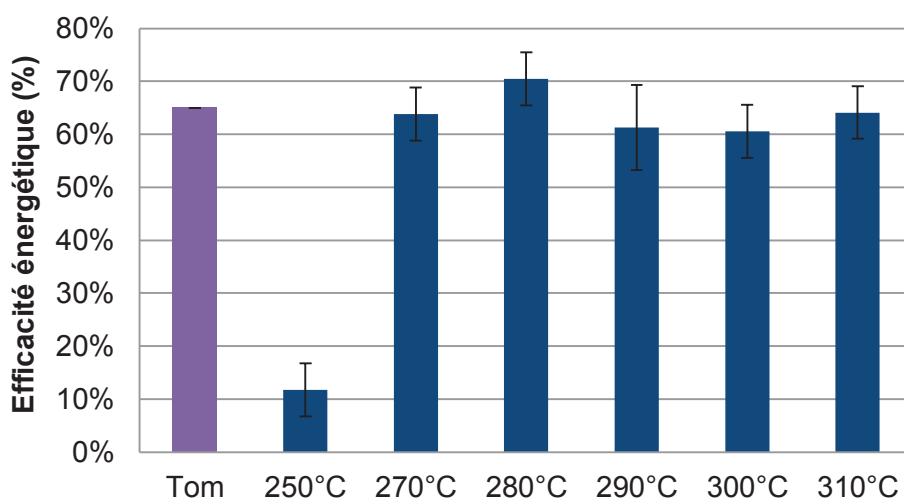


Figure D. 7. Evolution de l'efficacité énergétique entre 250 et 310 °C

Les résultats montrent que quand la température est comprise entre 270 et 310 °C l'efficacité énergétique est similaire voire légèrement supérieure à la chaudière Tomlinson (en violet) qui est à 65% dans le meilleur des cas [5]. Comme il faut 2,05 MJ pour évaporer 1 kg d'eau alors qu'il n'en faut que 1,7 MJ pour chauffer cette eau de 20 à 370 °C, le rendement énergétique du procédé sera meilleur pour la liquéfaction (le bilan énergétique sera détaillé partie 2) que pour la gazéification.

1.2. Influence du temps de palier

L'influence du temps de palier entre 5min et 2h a été étudiée à 280 °C sur la liqueur noire LN7A. Bien qu'elle provienne de la même cuisson que la liqueur noire utilisée précédemment (LN7B), elle présente de légères différences : elle est un peu plus riche en carbone mais moins riche en sodium (cf. p 75 et 76). Les légères différences entre ces deux liqueurs noires pourront induire des différences de comportements en conditions hydrothermales.

L'évolution du rapport $\frac{COT}{COT_{init}}$ donné Tableau D. 3 montre une diminution de la concentration en composés organiques dans le temps. Il est divisé par deux au bout de 30 minutes.

Ces composés organiques vont être convertis en biocrude et en gaz. Cependant la proportion de biocrude et de gaz n'évoluent pas de manière significative après 30min (cf. Figure D. 8).

| temps de palier (min) | gaz | aqueux | biocrude | <u>bilan C</u> | $\frac{COT}{COT_{init}}$ | ER | IC (g/L) | pH |
|-----------------------|------|--------|----------|----------------|--------------------------|-----|----------|------|
| LN7A | | | | | | | 2,9 | 13,0 |
| 0 | 0,5% | 65,9% | 33,6% | <u>99%</u> | 64,3% | 37% | 3,6 | 10,9 |
| 5 | 0,6% | 56,0% | 35,4% | <u>92%</u> | 58,2% | 39% | 4,3 | 10,3 |
| 15 | 0,4% | 64,9% | 37,8% | <u>103%</u> | 60,0% | 44% | 4,3 | 10,4 |
| 30 | 0,9% | 53,2% | 43,1% | <u>97%</u> | 53,9% | 46% | 5,0 | 9,9 |
| 60 | 0,5% | 58,0% | 41,3% | <u>100%</u> | 56,9% | 54% | 5,6 | 9,9 |
| 120 | 0,2% | 50,0% | 43,6% | <u>94%</u> | 46,3% | 54% | 7,3 | 9,6 |

Tableau D. 3. Résultats expérimentaux de liquéfaction de liqueur noire (LN7A) à 280 °C entre 5min et 2h

En effet, la proportion de carbone inorganique (IC) augmente fortement entraînant une acidification du milieu (baisse de 3,4 points de pH). Cela est en partie dû à la formation du CO₂ lors de la dégradation de la matière organique qui est solubilisé dans la phase aqueuse (en raison de la basicité du milieu). Cette augmentation de l'IC compense la diminution du COT, stabilisant la proportion de carbone dans la phase aqueuse qui est visible Figure D. 8.

La matière organique déjà convertie en biocrude sera difficile à convertir à nouveau en composés de plus faible poids moléculaire, entraînant la stabilité du taux de conversion en biocrude.

L'efficacité énergétique (ER) atteint son maximum en 1h de palier alors que le palier de production de biocrude est atteint dès 30min. Cela signifie que des réactions se produisent encore au sein même du biocrude, entraînant une augmentation de son PCS.

Hélène Boucard a étudié l'évolution de la composition élémentaire du biocrude lors d'un traitement hydrothermal de liqueur noire à 350 °C [68]. Elle montre notamment que la proportion d'oxygène diminue avec le temps jusqu'à atteindre un palier en moins de 100min, ce qui est favorable pour le PCS. L'augmentation du temps de réaction dans des conditions hydrothermales favorise les réactions de déshydratation, condensation et décarboxylation dans le biocrude. La distribution atomique du biocrude dans ce cas est proche alors de C_5H_4O après 30min de palier [68].

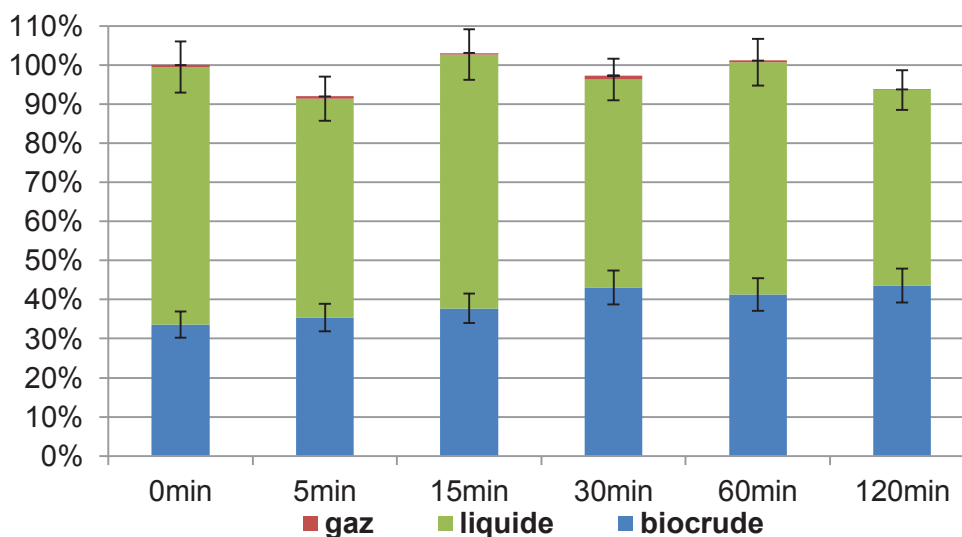


Figure D. 8. Evolution de la distribution du carbone entre 5min et 2h (à 280 °C)

De plus, l'analyse GC-MS de la phase aqueuse permet de montrer la présence de nombreux composés aromatiques dès les premières minutes de la réaction (cf. Figure D. 9) : phénol à 26,74min, gaiacol à 27,30min, benzene-1,2-dimethoxy à 28,08min, phénol-2-methoxy-4-méthyl à 29,59min, phénol-2-methoxy-5-méthyl à 29,84min, un phénol-di-methoxy à 31,49min, 1,2,3-trimethoxybenzene à 32,37min, 1,2,4-trimethoxybenzene à 33,50min, syringol à 34,24min, 1,2,5-trimethoxybenzene à 36,15min, et ethanone-1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl) à 38,07min.

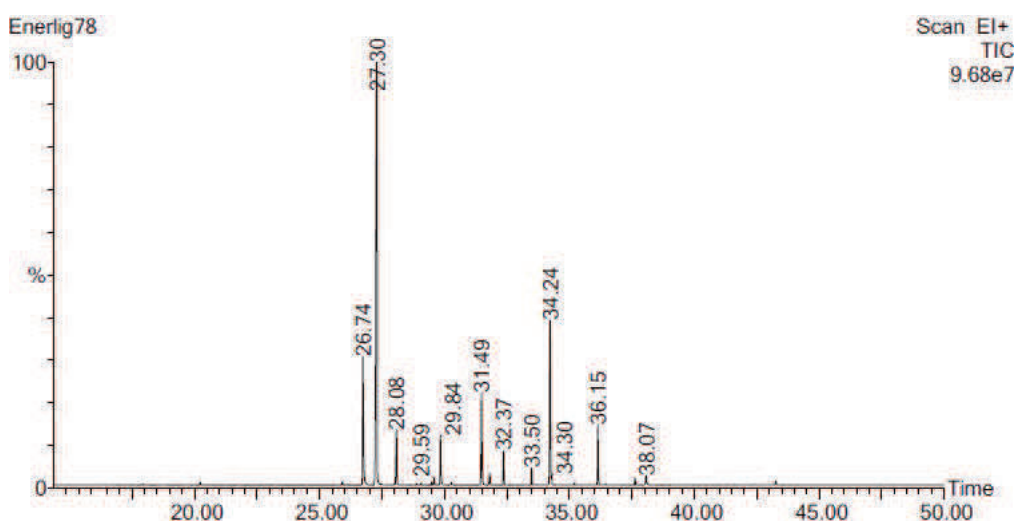


Figure D. 9. Chromatogramme de l'analyse GC-MS de la phase aqueuse à 280 °C/5min

Plus le temps augmente, plus les composés méthoxylés disparaissent et les composés plus 'simples' deviennent prépondérants. En effet les triméthoxybenzenes (32,37, 33,50 et 36,15min) et le benzène-1,2-diméthoxy (à 28,06min) disparaissent. De même, les aires du gaiacol (27,25min) et des phénols-diméthoxy (29,83 et 34,18min) diminuent fortement. Enfin, le catéchol apparaît à partir de 30min de palier et devient prépondérant à 2h de palier (34,04min).

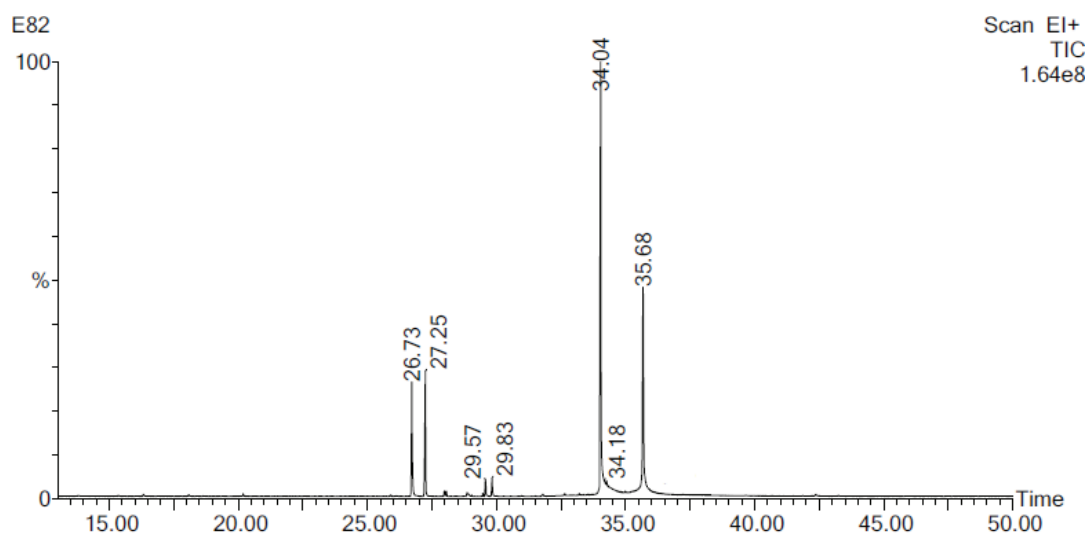


Figure D. 10. Chromatogramme de l'analyse GC-MS de la phase aqueuse à 280 °C / 2h

Ainsi, l'augmentation du temps de palier va favoriser la déméthoxylation des composés phénoliques en phase aqueuse menant à la formation de catéchol et de phénol.

Enfin, on voit que beaucoup de transformations ont déjà été faites pendant la chauffe (à 0min de palier - voir Figure D. 8) : le rapport $\frac{TOC}{TOC_{init}}$ est déjà à environ 66%, le biocrude a déjà atteint 80% de son rendement final, le pH a diminué de 2,1 points et l'IC a déjà augmenté de 25% par rapport à la liqueur noire. En effet, la température augmente très rapidement en début de chauffe puis la chauffe ralentit à l'approche du palier. Par exemple, quand le palier est à 280 °C, le milieu passe environ 20min entre 250 et 280 °C. Ainsi la conversion va commencer pendant la chauffe.

De même la masse moléculaire dans la phase aqueuse va peu varier dans le temps : à 5min il est déjà à 1020 g/mol alors qu'il sera à 960 g/mol à 60min de palier. Ceci indique que les principales réactions de dépolymérisations se passent lors de la chauffe et aux premières minutes du palier.

1.3. Influence de la concentration

Nous avons étudié l'influence de la dilution sur la liqueur noire LN7A à 280 °C et 1h de palier. Les résultats sont donnés Tableau D. 4.

| dilution | gaz | aqueux | biocrude | <u>bilan C</u> | $\frac{COT}{COT_{init}}$ | ER | $\frac{IC}{IC_{init}}$ | pH |
|-------------|------|--------|----------|----------------|--------------------------|-----|------------------------|------|
| | (‰) | | | | % | | | |
| LN7A | | | | | | | 1 | 13,0 |
| dil 1 (19%) | 0,5% | 58,0% | 41,3% | <u>100%</u> | 56,9% | 54% | 1,9 | 9,9 |
| dil X 2 | 0,2% | 58,8% | 41,0% | <u>98%</u> | 53,5% | 54% | 2,3 | 9,7 |
| dil X 4 | 1,2% | 57,0% | 38,4% | <u>97%</u> | 53,3% | 57% | 2,1 | 9,6 |

Tableau D. 4. Résultats expérimentaux de la liquéfaction de liqueur noire à 280 °C/1h à plusieurs dilutions

On voit que la concentration de la liqueur noire impacte peu le bilan carbone : en effet le taux de conversion en biocrude est autour de 40%, la quantité de carbone en phase aqueuse est autour de 58%. L'efficacité énergétique augmente très légèrement, ce qui est dans l'imprécision de la mesure.

Cependant, le rapport $\frac{COT}{COT_{init}}$ est très légèrement plus grand quand la liqueur noire est plus concentrée, ce qui pourrait indiquer une inhibition modérée des réactions par la concentration de la liqueur noire.

L'influence de la concentration initiale de la liqueur noire sur la composition de la phase aqueuse est montrée Figure D. 11. Il apparaît que quand la liqueur noire est non diluée (à 19%_{wT}), peu d'espèces monomères sont identifiables dans la phase aqueuse alors que de nombreuses molécules sont identifiables quand la liqueur noire est diluée 2 fois et 4 fois. Ainsi concentrer la matière organique va favoriser la repolymérisation des fragments réactifs en augmentant leur probabilité de rencontre.

Cela est partiellement confirmé par l'analyse de la masse molaire des composés en phase aqueuse, qui est légèrement plus élevée quand la liqueur noire est non diluée (900 g/mol), comparé à la valeur quand elle est diluée 2 et 4 fois (960 g/mol), la différence entre ces deux valeurs étant équivalente à l'intervalle de confiance.

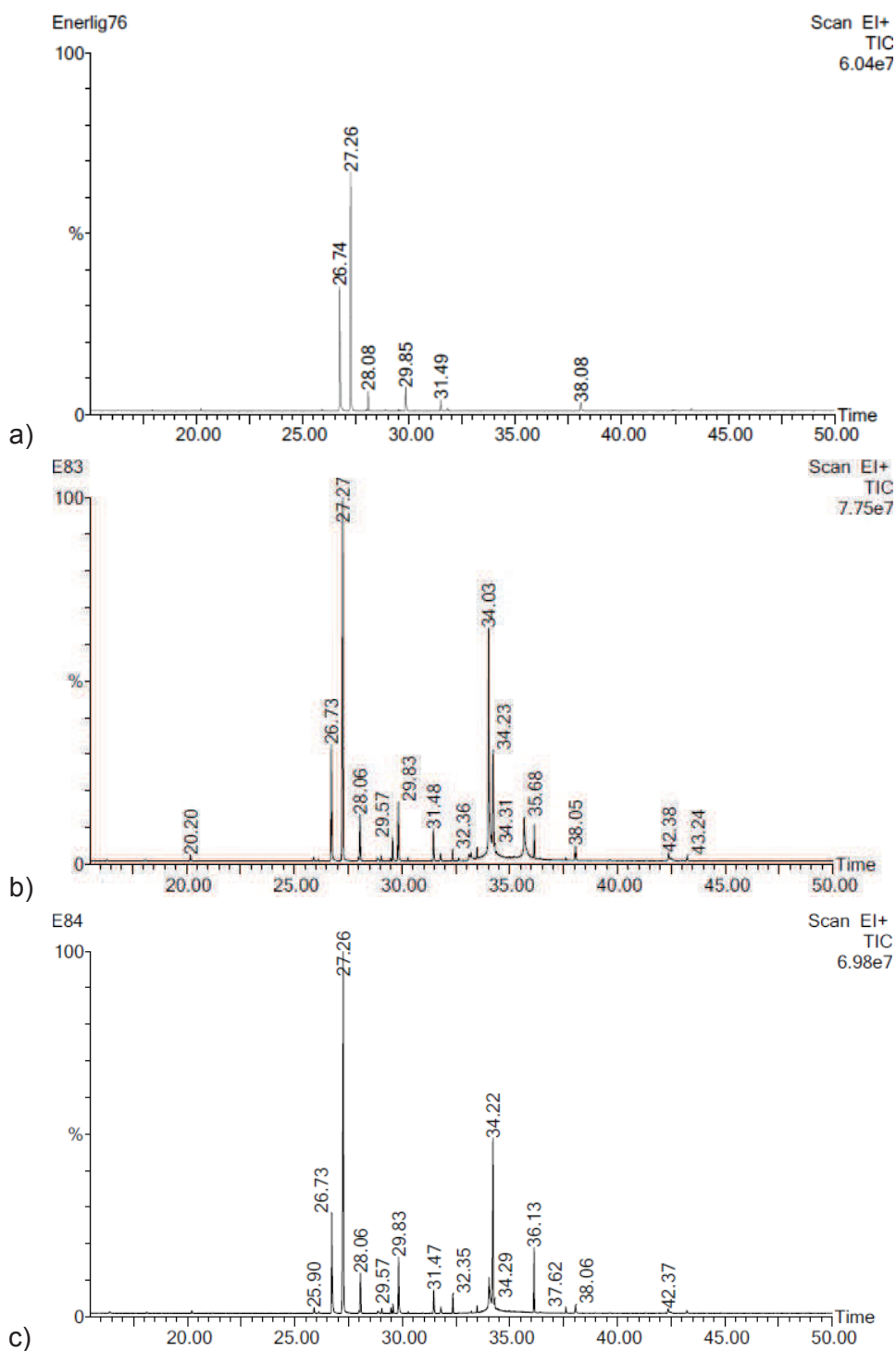


Figure D. 11. Chromatogramme CG-MS de la LN7A à 280 °C / 1h non diluée (a), diluée X2 (b) et diluée X3 (c)

Enfin, plus la liqueur noire est diluée, plus les composés méthoxylés sont prédominants. En effet, quand la liqueur noire est diluée 4 fois, les espèces prédominantes sont le gaiacol (27,26min) et le syringol (34,22min) ; alors que quand la liqueur noire est diluée 2 fois, le catéchol (34,03min) est aussi une espèce prédominante.

1.4. Influence de la préhydrolyse du bois

On rappelle que la préhydrolyse du bois va extraire une grande partie des hémicelluloses du bois avant la cuisson, rendant la liqueur noire moins riche en composés provenant de la dégradation des hémicelluloses qu'une liqueur noire de bois non préhydrolysé.

Le Tableau D. 5 permet de comparer les résultats expérimentaux de la liquéfaction hydrothermale d'une liqueur noire de feuillus préhydrolysé (FS PH) ou LN8 à ceux d'une liqueur noire de feuillus non préhydrolysé (FS) ou LN10. Les deux liqueurs noires proviennent d'une cuisson avec les mêmes paramètres et ont une concentration très proche (18% pour LN8 et 17% pour LN10).

| | gaz | aqueux | biocrude | bilan C | $\frac{COT}{COT_{init}}$ | ER | $\frac{IC}{IC_{init}}$ |
|---------------------|-------------------|--------|----------|---------|--------------------------|-------|------------------------|
| | (% _C) | | | % | | | |
| FS PH 250 °C | 0% | 100,0% | 0% | 100,0% | 88,4% | 0,0% | 2,2 |
| FS 250 °C | 0% | 78,6% | 21,4% | 99,9% | 75,4% | 51,9% | 1,9 |
| FS PH 280 °C | 0% | 59,7% | 38,0% | 97,7% | 57,2% | 66,8% | 3,6 |
| FS 280 °C | 0,2% | 59,2% | 36,1% | 95,5% | 55,5% | 55,5% | 3,1 |
| FS PH 310 °C | 1,2% | 44,7% | 54,0% | 96,1% | 35,2% | 64,7% | 6,1 |
| FS 310 °C | 1,9% | 53,9% | 50,1% | 104,0% | 42,8% | 45,8% | 5,3 |

Tableau D. 5. Résultats expérimentaux à 250, 280 et 310 °C de LN de FS PH et de FS (1h de palier)

Les résultats montrent que la liquéfaction de liqueur noire de bois non préhydrolysé forme plus de gaz que celle de la liqueur noire de bois préhydrolysée. En effet, les acides carboxyliques provenant des sucres sont plus faciles à dégrader que la lignine de la liqueur noire. Par exemple, à 320 °C / 25 MPa / 46s, 86% de l'acide formique est converti en CO₂ et en H₂ [83]. Comme la préhydrolyse entraîne la diminution d'hémicelluloses dans les copeaux de bois, il y a moins d'acides carboxyliques provenant de leur dégradation dans la liqueur noire, et donc la conversion en gaz est plus faible.

De plus, aucun biocrude n'est formé à 250 °C quand la liqueur noire provient d'un bois préhydrolysé alors que 21,4% du carbone est converti en biocrude quand la liqueur noire est issue d'un bois non préhydrolysé. En effet, le biocrude est formé par la repolymérisation de composés phénoliques connectés par de petites molécules comme des aldéhydes [89]. Ces aldéhydes proviennent principalement de la dégradation des sucres et de leurs dérivés [51] dont la liqueur noire non préhydrolysée est plus riche.

Cependant à plus haute température, le rendement en biocrude est plus faible quand la liqueur noire est non préhydrolysée : par exemple à 310 °C, il est de 50,1% au lieu de 54,0% quand elle est préhydrolysée. Les dérivés des sucres étant plus facilement convertis en gaz, ils auront moins d'impact sur la formation de biocrude.

L'efficacité énergétique est aussi impactée par la préhydrolyse du bois. En effet, alors que l'efficacité énergétique est de 52% à 250 °C quand la liqueur noire est non préhydrolysée, elle est à 0% quand elle est préhydrolysée, car aucun biocrude n'a été produit.

Cependant, à 280 et 310 °C, l'efficacité énergétique est meilleure quand la liqueur noire est préhydrolysée, bien que son PCS initial soit plus élevé (cf. partie B.1.3). Par exemple, à 310 °C l'efficacité énergétique est de 45,8% quand la liqueur noire est non préhydrolysée, alors qu'elle est à 64,7% quand elle est préhydrolysée. Ceci est probablement dû à la diminution du rendement en biocrude conjointement à une différence dans la composition du biocrude.

Enfin, les rendements massiques des molécules plateformes sont donnés Tableau D. 6. Il montre que les meilleurs rendements en gaiacol et en syringol sont atteints à 250 °C, comme vu précédemment. En effet, ces molécules dérivent directement de l'hydrolyse de la lignine. Leur rendement diminue à plus haute température montrant l'effet de leur déméthoxylation en catéchol et en syringol [39].

| | η _{phénol} | η _{catéchol} | η _{gaiacol} | η _{syringol} | somme |
|---------------------|------------------------------------|-----------------------|----------------------|-----------------------|-------|
| | mg/g _{LN_{sèche}} | | | | |
| FS PH 250 °C | 0,2 | 2,2 | 11,7 | 14,3 | 28,4 |
| FS 250 °C | 3,1 | 1,7 | 7,3 | 9,8 | 21,9 |
| FS PH 280 °C | 1,1 | 9,9 | 6,9 | 0,4 | 18,2 |
| FS 280 °C | 3,5 | 7,8 | 3,5 | 0,3 | 15,2 |
| FS PH 310 °C | 1,2 | 6,2 | 1,6 | 0,0 | 9,0 |
| FS 310 °C | 5,3 | 5,1 | 0,1 | 0,0 | 10,5 |

Tableau D. 6. Rendement des molécules plateformes 250, 280 et 310 °C de LN de FS PH et de FS

Il apparaît que le rendement total des 4 monomères est meilleur quand la liqueur noire est préhydrolysée. En effet, contenant moins de dérivés des carbohydrates elles sont plus riches en composés phénoliques provenant de la lignine, et donc l'hydrolyse de cette lignine dégradée va entraîner une plus grande quantité de monomères aromatiques. De plus, la préhydrolyse va impacter les liaisons entre la lignine et les carbohydrates (ou LCC), rendant la lignine plus accessible [7], donc plus facile à dépolymériser.

Ceci est vrai pour le syringol, le gaiacol et le catéchol et non pour le phénol dont le rendement est toujours meilleur pour la liqueur noire non préhydrolysée. Or le phénol est aussi un intermédiaire de dégradation des sucres en conditions hydrothermales [51], créant une source complémentaire de phénol dans la liqueur noire. L'étude de la dégradation des sucres (glucose et xylose) sera détaillée partie 3.

1.5. Influence du type de bois (feuillus et résineux)

De même qu'en gazéification, il n'y a à notre connaissance qu'une seule étude comparant le comportement du bois de feuillus à celui du bois de résineux en conditions sous-critiques (à 330 °C, 50 MPa et 10s) [91]. La liquéfaction de résineux (Sugi) entraîne une plus grande proportion de lignine non convertie que pour le bois de feuillus (Buna). En effet, 70% de la lignine introduite est mesurée dans le biocrude pour le Sugi (36% pour le Buna), ce qui est expliqué par la différence de structure entre les deux types de lignine (probablement la proportion des liaisons C-C et C-O-C entre les monolignols). Cependant la cuisson hydrolysant les liaisons C-O-C, la différence de proportion entre ces liaisons est sans doute plus faible que pour le bois originel.

Le Tableau D. 7 permet de comparer les résultats expérimentaux de la liquéfaction hydrothermale d'une liqueur noire de feuillus préhydrolysé (FS PH, LN8) à ceux d'une liqueur noire de résineux préhydrolysés (RX PH, LN9). Les deux liqueurs noires proviennent d'une cuisson similaire et ont une concentration très proche (LN8 : 18%, LN9 18,5%).

| | gaz | aqueux | biocrude | <u>bilan C</u> | $\frac{COT}{COT_{init}}$ | ER | $\frac{IC}{IC_{init}}$ |
|---------------------|-------------------|--------|----------|----------------|--------------------------|-------|------------------------|
| | (% _C) | | | % | | | |
| FS PH 250 °C | 0% | 100,0% | 0% | 100,0% | 88,4% | 0,0% | 2,2 |
| RX PH 250 °C | 0% | 87,6% | 0% | 87,6% | 82,1% | 0,0% | 2,9 |
| FS PH 280 °C | 0% | 59,7% | 38,0% | 97,7% | 57,2% | 66,8% | 3,6 |
| RX PH 280 °C | 0,1% | 93,4% | 3,4% | 96,9% | 87,1% | 5,4% | 5,3 |
| FS PH 310 °C | 1,2% | 44,7% | 54,0% | 96,1% | 35,2% | 64,7% | 6,1 |
| RX PH 310 °C | 0% | 51,3% | 41,8% | 93,1% | 45,0% | 52,4% | 10,0 |

Tableau D. 7. Résultats expérimentaux à 250, 280 et 310 °C de la LN de FS et de RX

Les résultats montrent que la liqueur noire de résineux est plus difficile à convertir que celle de feuillus. Par exemple, aucun gaz n'a été formé pour le résineux alors que le rendement gaz atteint 1,2% à 310 °C pour le feuillus. De plus, le rapport $\frac{CI}{CI_{init}}$ est 1,5 fois plus élevé pour le résineux. Or l'IC initial de la liqueur noire de résineux est deux fois plus faible que celui de feuillus, la quantité de CO₂ formée qui est solubilisé dans la phase aqueuse est donc inférieure pour le résineux.

Nous avons vu que le CO₂ provient principalement de la dégradation des acides carboxyliques qui proviennent de la dégradation des carbohydrates du bois lors de la cuisson. Or comme le bois de résineux est plus riche en lignine que celui de feuillus et que le rendement pâte est proche pour les deux cuissons, la liqueur noire de résineux est moins riches en composés provenant de la dégradation des sucres, dont les acides carboxyliques. Ceux-ci étant moins nombreux à convertir, moins de CO₂ sera formé.

Ensuite, beaucoup moins de biocrude a été formé à partir du résineux. Par exemple, à 280 °C, 38% du carbone de la liqueur noire de feuillus est retrouvé dans le biocrude alors que ce

taux atteint seulement 3,4% pour le résineux (respectivement 54 et 41,8% à 310 °C). En effet, la formation du biocrude passe par la dépolymérisation de la liqueur noire en fragments réactifs qui seront reconnectés par des petites molécules comme les aldéhydes. Ces aldéhydes provenant des produits de dégradation des sucres dont la liqueur noire de feuillus est plus riche, la formation de biocrude est plus importante pour la liqueur noire de feuillus.

L'efficacité énergétique (ER) suit les variations du rendement en biocrude et est inférieure pour le résineux.

Enfin le rapport $\frac{COT}{COT_{init}}$ est plus élevé pour la liqueur noire de résineux que de feuillus, confirmant qu'il est plus difficile de convertir la liqueur noire de résineux que celle de feuillus.

NB : à 250 °C, ce rapport est plus faible pour le résineux que pour le feuillus, ce qui est sûrement dû à une erreur de mesure du COT. En effet, le bilan carbone est faible (87%), aucun gaz et biocrude n'ont été formés et l'augmentation de l'IC est trop faible pour expliquer cette différence.

Nous allons maintenant étudier la formation des molécules d'intérêt (cf. Tableau D. 8). Aucun syringol n'est mesuré lors de la dégradation du résineux ce qui est facilement explicable par la prédominance des groupements gaïacyles dans le bois de résineux, qui seront hydrolysés en gaïacol.

| | phénol | catéchol | gaïacol | syringol | Somme |
|---------------------|--------------------------|----------|---------|----------|-------|
| | mg/g _{LN sèche} | | | | |
| FS PH 250 °C | 0,2 | 2,2 | 11,7 | 14,3 | 28,4 |
| RX PH 250 °C | 0,2 | 0,6 | 20,1 | 0,1 | 21,1 |
| FS PH 280 °C | 1,1 | 9,9 | 6,9 | 0,4 | 18,2 |
| RX PH 280 °C | 0,9 | 6,9 | 10,0 | 0,0 | 17,9 |
| FS PH 310 °C | 1,2 | 6,2 | 1,6 | 0,0 | 9,0 |
| RX PH 310 °C | 1,6 | 4,4 | 1,7 | 0,0 | 7,6 |

Tableau D. 8. Rendement des molécules plateformes 250, 280 et 310 °C de LN de FS et de RX

Enfin, bien que le bois de résineux soit plus riche en lignine que celui de feuillus (entraînant une plus grande proportion de lignine dégradée dans la liqueur noire de résineux à même conditions de cuisson), le rendement en molécules d'intérêt est moins bon pour le résineux.

Toutefois, ces composés viennent de l'hydrolyse des liaisons C-O-C et C-C dans les oligomères aromatiques de la liqueur noire. Or la liqueur noire de résineux a une proportion plus importante de liaisons C-C plus difficile à hydrolyser, ce qui peut expliquer le résultat observé.

1.6. Conclusion sur l'étude paramétrique

Le tableau suivant résume l'effet des paramètres de la liquéfaction hydrothermale de la liqueur noire sur le gaz, la phase aqueuse et sur le biocrude (cf. Tableau D. 9) :

| | gaz | phase aqueuse | biocrude |
|--|--|---|---|
| température (250-310 °C) <i>sur LN de FS PH</i> | Augmentation de la quantité de gaz produit | <ul style="list-style-type: none"> - Dépolymérisation des composés organiques max à 280-290 °C (M divisée par 6) - Production de phénols et méthoxyphénols, (principalement phénol, catéchol, gaïacol et syringol avec un rendement maximal à 250 °C) - Diminution du COT, augmentation de l'IC et acidification | <ul style="list-style-type: none"> - Très peu de biocrude à 250 °C - Peu d'évolution en masse entre 270 et 310 °C - Efficacité énergétique maximale à 280 °C |
| temps de séjour (15-120min) | Stable au bout de 30min | <ul style="list-style-type: none"> - Diminution du COT, augmentation de l'IC et acidification du milieu - Nombreux composés phénoliques dès les premières minutes (hydrolyse très rapide) puis déméthoxylation | Bilan carbone stable au bout de 30min, efficacité énergétique stable à partir d'une heure |
| concentration (3,5-13%) | Peu d'influence sur le bilan carbone | <ul style="list-style-type: none"> - Peu d'influence sur le bilan carbone - Réactions d'hydrolyses facilité par la dilution, DP un peu plus faible | Peu d'influence sur le bilan carbone et sur l'efficacité énergétique |
| préhydrolyse (PH) du bois | Moins de gaz quand PH | COT et IC plus élevés quand PH, rendement en molécules d'intérêt plus élevé | <ul style="list-style-type: none"> - A 250 °C, pas de biocrude quand PH - 280-310 °C plus de biocrude et meilleure efficacité énergétique si PH |
| feuillus / résineux | Pas de gaz pour le RX | IC plus faible, COT plus élevé et moins de molécules d'intérêt pour le RX | Moins de biocrude et efficacité énergétique inférieure pour le RX |

Tableau D. 9. Influence des paramètres sur le gaz/ la phase aqueuse et le biocrude

2. Etude de l'intégration de la liquéfaction dans le procédé papetier

Nous allons maintenant étudier la possibilité d'intégrer ce procédé de liquéfaction dans le procédé papetier, d'un point de vue énergétique et pour la régénération du sodium. Nous commencerons par ce dernier.

2.1. Récupération du sodium

Comme nous l'avons vu précédemment, dans une usine de pâte à papier, 96,6% du Na est récupéré sous forme de NaOH et de Na₂CO₃ [5]. L'étape de caustification va ensuite permettre de régénérer NaOH à partir de Na₂CO₃. Nous allons maintenant étudier la récupération du Na lors de la liquéfaction hydrothermale de la liqueur noire.

Contrairement aux conditions supercritiques et bien que la constante diélectrique soit plus basse qu'à température ambiante (elle est à 22 à 300 °C / 30 MPa au lieu de 80 en conditions ambiantes [36]), le sodium de la liqueur noire ne précipite pas en dessous de 320 °C [106].

Il faudra cependant vérifier que le sodium ne soit pas transféré au biocrude et qu'il soit entièrement récupérable en phase aqueuse. De plus, il faudra s'assurer qu'il sera dans une forme compatible avec le procédé de caustification.

Tout d'abord nous allons vérifier que le sodium présent initialement se retrouve dans la phase liquide. La mesure de la concentration en sodium se fait par chromatographie cationique après dilution de la phase liquide et de la liqueur noire. Le volume de liqueur noire introduite et de phase liquide en sortie permettent de calculer la quantité de sodium en entrée et en sortie. 97,3% ($\pm 6,7\%$) du sodium introduit est récupéré en phase aqueuse, ce qui est similaire au procédé Tomlinson (moyenne sur une vingtaine d'essais).

Le pH de la phase aqueuse est compris entre 9 et 11, ce qui indique que le Na⁺ est associé avec les ions carbonates et bicarbonates [$pK_A(\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}) = 10,3$ et $pK_A(\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-) = 6,3$], ce qui est compatible avec la caustification.

Cependant Na⁺ peut aussi être associé avec des composés phénoliques et des acides carboxyliques. Une diminution de pH pourra permettre de limiter cette association.

Nous allons maintenant étudier l'efficacité énergétique du procédé.

2.2. Bilan énergétique du procédé

L'évaluation du rendement énergétique du procédé est réalisée par simulation avec le logiciel Prosim. L'énergie à apporter au système (évaporation pour concentrer la liqueur noire dans le procédé kraft, enthalpie de chauffe et de réaction pour la liquéfaction) seront prises en compte. Le schéma du procédé est donné Figure B. 9 (p.90).

Nous allons maintenant comparer le rendement énergétique pondéré du procédé kraft dans les meilleures conditions à celui de la liquéfaction hydrothermale de la même liqueur noire avec nos meilleurs résultats expérimentaux. Les bilans seront effectués pour 1 kg_{LN}.

2.2.1. Rendement énergétique du procédé Kraft dans les mêmes conditions

Le rendement énergétique pondéré du procédé Kraft est calculé de la même manière que dans la partie C.2.1).

On considère 1 kg de liqueur noire à 18%. Pour concentrer cette liqueur noire à 80%, il faudra évaporer 775 g d'eau (enthalpie de vaporisation à 2,05 MJ/kg_{eau}). Le Tableau C. 10 détaille le bilan du procédé kraft.

| | | |
|------------------------------|---------------|----|
| Quantité d'eau à évaporer | 0,75 | kg |
| ΔH vaporisation (MJ) | 1,59 | MJ |
| énergie dans LN (MJ) | 2,59 | |
| énergie récupérée | 1,68 | |
| rdmt kraft | 40,3 % | |

Tableau C. 29. Bilan énergétique du procédé Kraft (LN8)

Ainsi, le rendement du procédé Kraft dans les mêmes conditions est de 40,3%. Nous allons maintenant comparer ce rendement à celui de liquéfaction.

2.2.2. Calcul du rendement de liquéfaction

Il n'est pas possible de décrire l'équation exacte de liquéfaction. En effet, la liqueur noire, la phase aqueuse et le biocrude sont composés de centaines de molécules dont la plupart n'ont pas pu être identifiées ici. Nous devons donc poser les hypothèses suivantes :

- La liqueur noire LN8 est symbolisée par un mélange $0,838 C_6H_{8,93}O_{1,82} + 47,06 H_2O$
- La phase aqueuse est représentée par un mélange de phénol, catéchol, gaïacol et syringol. La quantité de ces composés est calculée à partir de l'abattement du COT de la phase aqueuse et de leurs proportions relatives.

NB : bien qu'ils soient majoritaires, les composés de plus haute masse moléculaire ne seront pas représentés ici car nous n'avons pas pu les identifier.

Par exemple pour le composé i la formule est :

$$n_i = 6 * n_{LN} * \frac{COT}{COT_{init}} * \frac{\eta_i}{\sum(\eta_{phénol} + \eta_{catéchol} + \eta_{gaiacol} + \eta_{syringol})}$$

- La quantité de CO₂ représentée ici est la somme du carbone inorganique (CO₂ aqueux) et de celui mesuré par µGC dans la phase gaz.
- Le biocrude n'a pas pu être analysé et nous utiliserons les résultats d'Hélène Boucard sur la composition du biocrude (qui est proche de C₅H₄O [68]). La molécule de naphthalènediol (C₁₀H₈O₂) est ainsi utilisée pour symboliser le biocrude.

L'équation correspondante est donnée Tableau D. 10 :

| | | |
|-----------------|---|---|
| 280 °C 8 MPa | 0,997 C ₆ H _{8,93} O _{1,82} + 45,57 H ₂ O → | 46,26 H ₂ O + 0,02 CH ₄ + 0,42 CO ₂ + 0,07 H ₂ + 0,03 C ₆ H ₆ O + 0,26 C ₆ H ₆ O ₂ + 0,16 C ₇ H ₈ O ₂ + 0,01 C ₈ H ₁₀ O ₃ + 0,26 C ₁₀ H ₈ O ₂ |
|-----------------|---|---|

Tableau D. 10. Equation bilan de la réaction de liquéfaction à 280 °C

Le bilan énergétique est calculé de la même manière que pour le chapitre C. Cependant un point de dépense énergétique est à ajouter, celui du séchage du biocrude avant sa combustion. En effet, le biocrude a une humidité de 40%. Ainsi les 0,262mol de C₁₀H₈O₂ correspondent à 41,9 g de C₁₀H₈O₂ qui sont associés à 27,9 g d'eau. L'évaporation de cette eau nécessite 57 kJ.

Le bilan énergétique du procédé est égal à 49,2% (cf. Tableau D. 11), ce qui est supérieur à celui du procédé kraft avec la même liqueur noire (40,3%). Ce résultat démontre l'intérêt de la liquéfaction hydrothermale de la liqueur noire.

| | 280 °C / 7 MPa | unités |
|--------------------------|----------------|---------------------|
| compression | 7 | kJ/kg _{LN} |
| chauffe | 1007 | |
| enthalpie réaction | -23 | |
| refroidissement | -1069 | |
| séchage du biocrude | 57 | |
| énergie dans LN | 2589 | |
| énergie dans le biocrude | 1824 | |
| rendement pondéré | 49,2% | |

Tableau D. 11. Rendement pondéré du procédé de liquéfaction à 280 °C et 1h de palier

NB : A noter que les principaux postes énergétiques sont la chauffe et l'énergie de la liqueur noire. L'enthalpie de réaction est très petite, ce qui réduit les imprécisions dues à nos hypothèses.

2.3. Etudes de sensibilité

De nombreux paramètres peuvent influencer le bilan énergétique : la température de liquéfaction, la concentration de la liqueur noire, le type de bois utilisé, la préhydrolyse du bois et l'efficacité de la technologie de récupération de l'enthalpie de chauffe. Nous étudierons l'impact de ces paramètres sur le bilan énergétique pondéré du procédé, en commençant par la température.

2.3.1. Impact de la température

Nous utilisons les résultats expérimentaux de la partie 1.1.2 afin d'étudier l'impact de la température à 250, 280 et 310 °C (détails partie 2.2.2). Les équations bilans ci-dessous (cf. Tableau D. 12) sont établies de la même manière que dans la partie précédente.

| | | |
|------------------|---|--|
| 250 °C 5 MPa | $0,997 \text{ C}_6\text{H}_{8,93}\text{O}_{1,82} + 45,57 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow$ | $45,95 \text{ H}_2\text{O} + 0,004 \text{ CH}_4 + 0,31 \text{ CO}_2 + 0,003 \text{ H}_2 + 0,006 \text{ C}_6\text{H}_6\text{O} + 0,06 \text{ C}_6\text{H}_6\text{O}_2 + 0,28 \text{ C}_7\text{H}_8\text{O}_2 + 0,28 \text{ C}_8\text{H}_{10}\text{O}_3 + 0,01 \text{ C}_{10}\text{H}_8\text{O}_2$ |
| 280 °C 8 MPa | $0,997 \text{ C}_6\text{H}_{8,93}\text{O}_{1,82} + 45,57 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow$ | $46,26 \text{ H}_2\text{O} + 0,02 \text{ CH}_4 + 0,42 \text{ CO}_2 + 0,07 \text{ H}_2 + 0,03 \text{ C}_6\text{H}_6\text{O} + 0,26 \text{ C}_6\text{H}_6\text{O}_2 + 0,16 \text{ C}_7\text{H}_8\text{O}_2 + 0,008 \text{ C}_8\text{H}_{10}\text{O}_3 + 0,26 \text{ C}_{10}\text{H}_8\text{O}_2$ |
| 310 °C 12 MPa | $0,997 \text{ C}_6\text{H}_{8,93}\text{O}_{1,82} + 45,57 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow$ | $46,13 \text{ H}_2\text{O} + 0,06 \text{ CH}_4 + 0,76 \text{ CO}_2 + 0,05 \text{ C}_6\text{H}_6\text{O} + 0,24 \text{ C}_6\text{H}_6\text{O}_2 + 0,05 \text{ C}_7\text{H}_8\text{O}_2 + 0,26 \text{ C}_{10}\text{H}_8\text{O}_2$ |

Tableau D. 12. Equation bilan des réactions de liquéfaction à 250, 280 et 310 °C

Le bilan est calculé de la même manière que dans la partie 2.2.2 (cf. Tableau D. 13). Il montre que le rendement est maximal à 280 °C, ce qui est principalement dû à l'efficacité énergétique qui est maximale à cette température (cf. partie D.1.1.4).

A 310 °C, le bilan est inférieur car l'énergie contenue dans le biocrude est inférieure de 10% et que l'enthalpie de chauffe augmente de 20%. Le rendement reste toutefois au niveau de celui du procédé kraft.

| | 250 °C / 5 MPa | 280 °C / 8 MPa | 310 °C / 12 MPa | unités |
|--------------------------|----------------|----------------|-----------------|---------------------|
| compression | 4 | 7 | 10 | kJ/kg _{LN} |
| chauffe | 867 | 1007 | 1166 | |
| enthalpie réaction | -22 | -23 | -7 | |
| refroidissement | -919 | -1069 | -1239 | |
| séchage du biocrude | 23 | 53 | 66 | |
| énergie dans LN | 2589 | 2589 | 2589 | |
| énergie dans le biocrude | 305 | 1824 | 1660 | |
| rendement pondéré | 8,5% | 49,2% | 43,6% | |

Tableau D. 13. Rendement pondéré du procédé de liquéfaction à 280 °C et 1h de palier

2.3.2. Impact de la concentration

L'impact de la concentration de la liqueur noire a été étudié à partir des résultats expérimentaux de la partie 1.4 (à 280 °C, 1h). La liqueur noire a été utilisée dans sa dilution initiale (dil 1 = 19%), diluée 2 fois (dil 2 = 9%) et diluée 4 fois (dil 4 = 4,5%). Les équations bilans sont données ci-dessous (cf. Tableau D. 14) :

| | | |
|-------|---|--|
| dil 1 | $0,997 \text{ C}_6\text{H}_{8,93}\text{O}_{1,82} + 45,57 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow$ | $46,26 \text{ H}_2\text{O} + 0,02 \text{ CH}_4 + 0,42 \text{ CO}_2 + 0,07 \text{ H}_2 + 0,03 \text{ C}_6\text{H}_6\text{O} + 0,26 \text{ C}_6\text{H}_6\text{O}_2 + 0,16 \text{ C}_7\text{H}_8\text{O}_2 + 0,008 \text{ C}_8\text{H}_{10}\text{O}_3 + 0,26 \text{ C}_{10}\text{H}_8\text{O}_2$ |
| dil 2 | $0,477 \text{ C}_6\text{H}_{8,93}\text{O}_{1,82} + 51,31 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow$ | $51,59 \text{ H}_2\text{O} + 0,004 \text{ CH}_4 + 0,24 \text{ CO}_2 + 0,01 \text{ H}_2 + 0,005 \text{ C}_6\text{H}_6\text{O} + 0,03 \text{ C}_6\text{H}_6\text{O}_2 + 0,18 \text{ C}_7\text{H}_8\text{O}_2 + 0,003 \text{ C}_8\text{H}_{10}\text{O}_3 + 0,11 \text{ C}_{10}\text{H}_8\text{O}_2$ |
| dil 4 | $0,233 \text{ C}_6\text{H}_{8,93}\text{O}_{1,82} + 53,43 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow$ | $53,57 \text{ H}_2\text{O} + 0,002 \text{ CH}_4 + 0,11 \text{ CO}_2 + 0,01 \text{ H}_2 + 0,01 \text{ C}_6\text{H}_6\text{O} + 0,03 \text{ C}_6\text{H}_6\text{O}_2 + 0,06 \text{ C}_7\text{H}_8\text{O}_2 + 0,002 \text{ C}_8\text{H}_{10}\text{O}_3 + 0,04 \text{ C}_{10}\text{H}_8\text{O}_2$ |

Tableau D. 14. Equations bilan des réactions de liquéfaction avec de la LN dilués 1, 2 et 4 fois

Les rendements énergétiques pondérés (cf. Tableau D. 15) sont établis de la même manière que précédemment. La différence entre la valeur de la liqueur noire diluée 1 fois et celle de la partie 2.2.2 est due à la différence entre l'efficacité énergétique qui est de 54% pour la LN7A au lieu de 70% pour la LN7B (à 280 °C).

| | dil 1 | dil 2 | dil 4 | unités |
|--------------------------|--------------|--------------|--------------|---------------------|
| compression | 7 | 7 | 8 | kJ/kg _{LN} |
| chauffe | 1007 | 1104 | 1138 | |
| enthalpie réaction | -23 | -8 | -4 | |
| refroidissement | -1069 | -1135 | -1152 | |
| séchage du biocrude | 57 | 24 | 12 | |
| énergie dans LN | 2809 | 1405 | 702 | |
| énergie dans le biocrude | 1521 | 762 | 399 | |
| rendement pondéré | 38,2% | 33,5% | 28,1% | |

Tableau D. 15. Rendement pondéré du procédé de liquéfaction à 280 °C en fonction de la dilution

Les résultats montrent que la dilution entraîne la diminution du rendement. En effet, nous avons vu partie D.1.3 (p. 153) que diluer la liqueur noire n'influence pas de manière significative ni le rendement en biocrude ni l'efficacité énergétique (ER). Ainsi, comme on va introduire deux ou quatre fois moins de matière organique, on va récupérer 2 ou 4 fois moins de biocrude et donc 2 ou 4 fois moins d'énergie. On va chauffer également un peu plus d'eau : l'enthalpie de chauffe augmente de 10% entre la dil1 et la dil4.

La diminution du rendement énergétique pondéré de la liquéfaction hydrothermale est d'environ 25% avec la dilution de la liqueur noire, contre une diminution de 60% pour le procédé Kraft (si on réalise le calcul décrit partie D.2.2.1, il diminue de 40,3 à 16,3% entre la dil1 et dil4). C'est l'enthalpie de vaporisation de l'eau (2,05 MJ/kg_{eau}) qui joue un rôle important pour le procédé Kraft alors qu'en liquéfaction on n'a besoin de chauffer l'eau que jusqu'à 280 °C (1,04 MJ/kg_{eau}).

2.3.3. Impact du rendement de la récupération de l'énergie de refroidissement

Nous avons vu précédemment que l'enthalpie de chauffe est le point de dépense énergétique le plus important. La récupération énergétique lors du refroidissement est un point crucial de la rentabilité de l'usine. Or l'efficacité de cette récupération varie en fonction des technologies utilisées, et l'impact de cette efficacité est étudiée Figure D. 12).

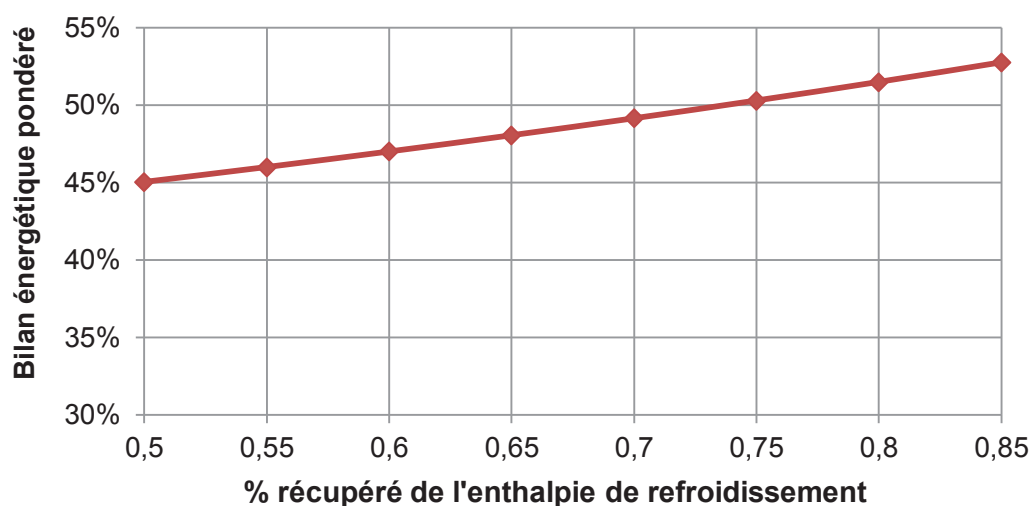


Figure D. 12. Evolution du bilan énergétique pondéré en fonction de l'efficacité de récupération de l'enthalpie de refroidissement

Contrairement au procédé de gazéification, améliorer l'efficacité de récupération entre 50 et 85% ne permet de gagner que 17% d'efficacité énergétique pour le procédé (augmentation de 45,3 à 52,9%). En effet, le rendement énergétique est déjà bon et l'enthalpie de refroidissement est 2,5 fois plus faible à 280 qu'à 470 °C.

Le gain énergétique est cependant significatif : en améliorant la récupération de 70 à 75%, le rendement énergétique augmentera d'un point (50,5 au lieu de 49,3%).

2.3.4. Impact du type de bois

Nous avons vu partie 1.8 que la liquéfaction de liqueur noire de résineux est plus difficile que celle de feuillus. En effet, dans le cas du résineux, une plus grande quantité de matière énergétique reste en phase aqueuse, très peu de gaz est formé et l'efficacité énergétique est plus faible quelle que soit la température.

Nous utilisons les résultats expérimentaux de la partie 1.8 afin d'étudier l'impact du type de bois sur le rendement énergétique du procédé. Le comportement d'une liqueur noire de feuillus préhydrolysé (LN8, 18%) et de résineux préhydrolysé (LN9, 18,5%) sont comparés à 3 températures (250, 280 °C et 310 °C).

Les équations bilans ci-dessous (cf. Tableau D. 16) sont établies de la même manière que précédemment :

| | | |
|------------------------|--|---|
| 250 °C 5 MPa FS | $0,997 C_6H_{8,93}O_{1,82} + 45,57 H_2O \rightarrow$ | $45,95 H_2O + 0,004 CH_4 + 0,31 CO_2 + 0,003 H_2 + 0,006 C_6H_6O + 0,06 C_6H_6O_2 + 0,28 C_7H_8O_2 + 0,28 C_8H_{10}O_3 + 0,01 C_{10}H_8O_2$ |
| 250 °C 5 MPa RX | $0,939 C_6H_{8,91}O_{3,63} + 45,28 H_2O \rightarrow$ | $46,83 H_2O + 0 CH_4 + 0,13 CO_2 + 0 H_2 + 0,01 C_6H_6O + 0,03 C_6H_6O_2 + 0,75 C_7H_8O_2 + 0,004 C_8H_{10}O_3 + 0 C_{10}H_8O_2$ |
| 280 °C 8 MPa FS | $0,997 C_6H_{8,93}O_{1,82} + 45,57 H_2O \rightarrow$ | $46,26 H_2O + 0,02 CH_4 + 0,42 CO_2 + 0,07 H_2 + 0,03 C_6H_6O + 0,26 C_6H_6O_2 + 0,16 C_7H_8O_2 + 0,008 C_8H_{10}O_3 + 0,26 C_{10}H_8O_2$ |
| 280 °C 8 MPa RX | $0,939 C_6H_{8,91}O_{3,63} + 45,28 H_2O \rightarrow$ | $46,70 H_2O + 0,006 CH_4 + 0,20 CO_2 + 0,06 H_2 + 0,05 C_6H_6O + 0,33 C_6H_6O_2 + 0,42 C_7H_8O_2 + 0 C_8H_{10}O_3 + 0,02 C_{10}H_8O_2$ |
| 310 °C 12 MPa FS | $0,997 C_6H_{8,93}O_{1,82} + 45,57 H_2O \rightarrow$ | $46,13 H_2O + 0,06 CH_4 + 0,76 CO_2 + 0,05 C_6H_6O + 0,24 C_6H_6O_2 + 0,05 C_7H_8O_2 + 0,26 C_{10}H_8O_2$ |
| 310 °C 12 MPa RX | $0,939 C_6H_{8,91}O_{3,63} + 45,28 H_2O \rightarrow$ | $46,65 H_2O + 0 CH_4 + 0,464 CO_2 + 0,12 H_2 + 0,11 C_6H_6O + 0,26 C_6H_6O_2 + 0,09 C_7H_8O_2 + 0 C_8H_{10}O_3 + 0,23 C_{10}H_8O_2$ |

Tableau D. 16. Equation bilan des réactions de liquéfaction de FS et de RX à 250, 280 et 310 °C

De même, le bilan énergétique pondéré du procédé est donné Tableau D. 17.

| | 250 °C 5 MPa FS | 250 °C 5 MPa RX | 280 °C 8 MPa FS | 280 °C 8 MPa RX | 310 °C 12 MPa FS | 310 °C 12 MPa RX | unités |
|--------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|------------------------|------------------------|---------------------|
| compression | 4 | 4 | 7 | 6 | 10 | 10 | kJ/kg _{LN} |
| chauffe | 867 | 866 | 1007 | 1006 | 1166 | 1165 | |
| enthalpie réaction | -22 | -57 | -23 | -48 | -7 | -30 | |
| refroidissement | -919 | -936 | -1069 | -1083 | -1239 | -1254 | |
| séchage du biocrude | 23 | 0 | 53 | 4 | 57 | 44 | |
| énergie dans LN | 2589 | 2589 | 2589 | 2589 | 2589 | 2589 | |
| énergie dans le biocrude | 305 | 0 | 1824 | 173 | 1660 | 1356 | |
| rendement pondéré | 8,5% | 0,0% | 49,3% | 4,9% | 43,7% | 36,5% | |

Tableau D. 17. Rendement énergétique pondéré des procédés de liquéfaction de FS et de RX

Le rendement énergétique du procédé est toujours meilleur pour la liqueur noire de feuillus, et ce quelle que soit la température. L'effet est particulièrement visible à 280 °C où le rendement énergétique pondéré est 10 fois plus faible pour le résineux que pour le feuillus.

Ceci est principalement dû à la plus faible quantité de biocrude produit par la liqueur noire de résineux, qui est environ 10 fois plus faible que pour le feuillus (cf. Tableau D. 7, p. 157), et donc à une énergie valorisable 10 fois plus faible (173 kJ/kg_{LN} au lieu de 1824 kJ/kg_{LN}), les autres postes étant à peu près identiques.

Enfin, le rendement énergétique pondéré pour la liqueur noire issue de résineux est toujours inférieur à celui du procédé Tomlinson (qui est de 40,4% pour la LN9) alors qu'il lui est supérieur à 280 et 310 °C pour le feuillus (rendement Tomlinson à 40,3% pour la LN8). Ainsi, pour une usine utilisant du bois de résineux, une diminution du rendement énergétique du procédé de régénération sera à prévoir. Une étude technico-économique permettrait de déterminer si cette perte de rendement peut être économiquement compensée par un revenu généré par la production de molécules d'intérêt.

2.3.5. Impact de la préhydrolyse

La liqueur noire de feuillus non préhydrolysée va contenir proportionnellement plus de composés provenant de la dégradation des sucres et donc aura un PCS plus faible. Or nous avons vu partie D. 1.4 (p. 155) que l'influence de la préhydrolyse du bois dépend de la température :

- Entre 280 et 310 °C, la préhydrolyse permet de produire une plus grande proportion de biocrude, avec une meilleure efficacité énergétique.
- A 250 °C, lorsque la liqueur noire provient de bois non préhydrolysé, du biocrude en quantité significative est formé permettant une meilleure efficacité énergétique que dans le cas d'une liqueur noire préhydrolysée.

Nous allons maintenant étudier l'impact de la préhydrolyse du bois sur le rendement énergétique pondéré du procédé de liquéfaction de liqueur noire. Les rendements énergétiques pondérés de la liquéfaction d'une liqueur noire de feuillus préhydrolysé (FS PH) ou LN8 sont comparés à ceux d'une liqueur noire de feuillus non préhydrolysé (FS) ou LN10. Les liqueurs noires ont une concentration proche (18% pour LN8 et 17% pour LN10) mais le rendement énergétique du procédé kraft est meilleur quand la liqueur noire est préhydrolysée (40,3% au lieu de 36,1%).

Les équations bilans ci-après (cf. Tableau D. 16) sont établies de la même manière que précédemment :

| | | |
|---------------------------|--|---|
| 250 °C 5 MPa FS PH | $0,997 C_6H_{8,93}O_{1,82} + 45,57 H_2O \rightarrow$ | $45,95 H_2O + 0,004 CH_4 + 0,31 CO_2 + 0,003 H_2 + 0,006 C_6H_6O + 0,06 C_6H_6O_2 + 0,28 C_7H_8O_2 + 0,28 C_8H_{10}O_3 + 0,01 C_{10}H_8O_2$ |
| 250 °C 5 MPa FS | $0,857 C_6H_{8,93}O_{1,82} + 45,12 H_2O \rightarrow$ | $46,52 H_2O + 0 CH_4 + 0,232 CO_2 + 0 H_2 + 0,10 C_6H_6O + 0,05 C_6H_6O_2 + 0,18 C_7H_8O_2 + 0,20 C_8H_{10}O_3 + 0,11 C_{10}H_8O_2$ |
| 280 °C 8 MPa FS PH | $0,997 C_6H_{8,93}O_{1,82} + 45,57 H_2O \rightarrow$ | $46,26 H_2O + 0,02 CH_4 + 0,42 CO_2 + 0,07 H_2 + 0,03 C_6H_6O + 0,28 C_6H_6O_2 + 0,17 C_7H_8O_2 + 0,008 C_8H_{10}O_3 + 0,24 C_{10}H_8O_2$ |
| 280 °C 8 MPa FS | $0,857 C_6H_{8,93}O_{1,82} + 45,12 H_2O \rightarrow$ | $46,58 H_2O + 0,08 CH_4 + 0,36 CO_2 + 0,02 H_2 + 0,13 C_6H_6O + 0,24 C_6H_6O_2 + 0,10 C_7H_8O_2 + 0,007 C_8H_{10}O_3 + 0,19 C_{10}H_8O_2$ |
| 310 °C 12 MPa FS PH | $0,997 C_6H_{8,93}O_{1,82} + 45,57 H_2O \rightarrow$ | $46,13 H_2O + 0,06 CH_4 + 0,76 CO_2 + 0,06 C_6H_6O + 0,28 C_6H_6O_2 + 0,06 C_7H_8O_2 + 0,26 C_{10}H_8O_2$ |
| 310 °C 12 MPa FS | $0,857 C_6H_{8,93}O_{1,82} + 45,12 H_2O \rightarrow$ | $46,47 H_2O + 0,07 CH_4 + 0,63 CO_2 + 0 H_2 + 0,17 C_6H_6O + 0,14 C_6H_6O_2 + 0,002 C_7H_8O_2 + 0 C_8H_{10}O_3 + 0,26 C_{10}H_8O_2$ |

Tableau D. 18. Equation bilan des réactions de liquéfaction de FS PH et de FS à 250, 280 et 310 °C

Le bilan énergétique pondéré du procédé est donné Tableau D. 19 et montre des conclusions similaires à celles de la partie 1.7. :

- A 250 °C, la préhydrolyse du bois va pénaliser le rendement énergétique car la quantité de biocrude formée est trop faible. Le rendement énergétique pondéré de la liquéfaction de liqueur noire non préhydrolysée sera légèrement supérieure à celle du procédé Tomlinson avec la même liqueur noire. Cette différence est due à la quantité d'énergie dans le biocrude qui est 3,4 fois plus élevée que pour liqueur noire préhydrolysée. En effet, le principal poste de dépense énergétique est la chauffe de l'eau qui est similaire dans les deux cas (humidité des deux liqueurs noires très proche).
- A 280 et 310 °C, la tendance est inversée, et la préhydrolyse va permettre d'avoir des rendements énergétiques supérieurs de près de 10 points (par exemple, 49,3% pour la liqueur noire préhydrolysée au lieu de 38,7% à 280 °C). A 280 °C, il sera alors supérieur de 9 points à celui du procédé Tomlinson.

Ainsi la liquéfaction de la liqueur noire de bois de feuillus préhydrolysé va permettre d'améliorer très significativement le rendement énergétique de l'usine de pâte (de 22%) ainsi que de produire des molécules d'intérêt (principalement du catéchol et du gáiacol) avec un rendement significatif.

| | 250 °C 5 MPa FS PH | 250 °C 5 MPa FS | 280 °C 8 MPa FS PH | 280 °C 8 MPa FS | 310 °C 12 MPa FS PH | 310 °C 12 MPa FS | unités |
|--------------------------|--------------------------|-----------------------|--------------------------|-----------------------|---------------------------|------------------------|---------------------|
| compression | 4 | 4 | 7 | 6 | 10 | 10 | kJ/kg _{LN} |
| chauffe | 867 | 851 | 1007 | 989 | 1166 | 1145 | |
| enthalpie réaction | -22 | -46 | -23 | -40 | -7 | -21 | |
| refroidissement | -919 | -916 | -1069 | -1061 | -1239 | -1228 | |
| séchage du biocrude | 23 | 24 | 53 | 41 | 57 | 56 | |
| énergie dans LN | 2589 | 2021 | 2589 | 2021 | 2589 | 2021 | |
| énergie dans le biocrude | 305 | 1051 | 1824 | 1132 | 1660 | 929 | |
| rendement pondéré | 8,5% | 37,2% | 49,3% | 38,7% | 43,7% | 30,6% | |

Tableau D. 19. Rendement énergétique pondéré des procédés de liquéfaction de FS PH et de FS

Enfin, si la production de molécules d'intérêt est prioritaire sur le gain énergétique, alors une liqueur noire de feuillus non préhydrolysée permettrait d'avoir des rendements énergétiques légèrement supérieurs au procédé Tomlinson par la combustion du biocrude avec des rendements en molécules d'intérêt légèrement supérieurs dans la phase aqueuse (cf. Tableau D. 6, p. 156).

2.3.6. Conclusion sur l'étude de sensibilité

Contrairement au procédé de gazéification en eau supercritique (cf. Chapitre C), la liquéfaction hydrothermale permet d'obtenir des rendements énergétiques jusqu'à 22% supérieurs à ceux du procédé Tomlinson avec la même liqueur noire. De plus, la concentration de la liqueur noire ne va pas pénaliser la production de biocrude. Ainsi le rendement énergétique pondéré est bien meilleur quand la liqueur noire a une concentration de 19% (au lieu de 9 et 4,5%).

L'efficacité de la technologie de récupération de l'enthalpie de refroidissement sera moins impactante que dans le cas de la gazéification car l'enthalpie de chauffe est 2 à 3 fois plus faible pour la liquéfaction. Cependant, celle-ci peut permettre de gagner quelques points d'efficacité énergétique.

Enfin, comme pour la gazéification, la liqueur noire de résineux présente un rendement énergétique pondéré plus faible que celle de feuillus. La préhydrolyse va elle aussi influencer les résultats, pénalisant le rendement énergétique pondéré à basse température mais l'augmentant à 280 et 310 °C.

3. Compréhension des mécanismes : études des molécules modèles

Nous allons maintenant comparer la liquéfaction hydrothermale de liqueur noire à celle de composés purs en conditions alcaline (pH 13). Nous comparerons son comportement à celui de la lignine commerciale, puis à celui des molécules plateformes identifiées (phénol, catéchol, gaiacol et syringol) et à 2 sucres (glucose et xylose).

3.1. Comparaison de la lignine et la liqueur noire en conditions sous-critiques

La lignine dégradée étant le principal constituant de la liqueur noire, nous avons étudié son comportement en conditions hydrothermales. De la lignine de résineux sous forme de poudre a été achetée à Sigma-Aldrich France Co (ref 370959, CAS 8068-05-1) et solubilisée à une concentration de 10 g/L dans de l'eau déionisée basifiée à la soude (0,1M, pH13).

Le Tableau D. 20 permet de comparer les résultats obtenus par la liquéfaction hydrothermale de la lignine à ceux par la liqueur noire de résineux.

| | | gaz | phase aqueuse | biocrude | bilan carbone | $\frac{COT}{COT_{init}}$ | IC |
|--------|---------|-----|---------------|----------|---------------|--------------------------|-----|
| | | %C | | | | | g/L |
| 250 °C | LN | 0% | 87,6% | 0% | 87,6% | 82,1% | 1,6 |
| | lignine | 0% | 93,2% | 0% | 93,2% | 87,6% | 0,1 |
| 280 °C | LN | 0% | 99,1% | 2,7% | 101,8% | 87,1% | 3,0 |
| | lignine | 0% | 97,5% | 3,8% | 101,3% | 98,2% | 0,2 |
| 310 °C | LN | 0% | 51,3% | 41,8% | 93,1% | 45,0% | 5,4 |
| | lignine | 0% | 91,3% | 5,3% | 96,5% | 88,4% | 0,3 |

Tableau D. 20. Résultats expérimentaux de la lignine et de la liqueur noire à 250, 280 et 310 °C

Nous avons supposé partie D.1.4 que la formation du biocrude passait principalement par la connexion des composés aromatiques par des composés de petite taille provenant de la dégradation des acides carboxyliques, issus des carbohydrates du bois. Or un peu de biocrude est créé à partir de lignine seule, ce qui montre que la lignine est hydrolysée en composés aromatiques et en composés aliphatiques de plus petite taille (par exemple méthanol, acides acétique et formique [39]) qui vont ensuite permettre de connecter les composés aromatiques pour former du biocrude.

Cependant à 310 °C, la production de biocrude est très supérieure pour la liqueur noire, montrant que la production de biocrude est favorisée par la présence de composés dérivant des carbohydrates du bois.

Nous n'avons pas indiqué sur le tableau l'efficacité énergétique de la liquéfaction de lignine car la quantité de biocrude à partir de lignine est trop faible pour permettre une récupération énergétique intéressante, même à 310 °C. Ceci met en évidence l'intérêt de la liquéfaction

de liqueur noire par rapport à celle de la lignine car elle permet une valorisation énergétique de la matière organique conjointement à la production de molécules d'intérêt.

Aucun gaz n'a été mesuré dans les deux cas. Cependant l'IC est beaucoup plus faible pour la lignine que pour la liqueur noire : il est de 0,3 g/L pour la lignine à 310 °C alors qu'il est de 5,4 g/L pour la liqueur noire. Ceci confirme la théorie que nous avons énoncée partie D.1.4 : les acides carboxyliques de la liqueur noire vont être dégradés en CO₂ qui va être solubilisé dans la phase aqueuse et former de l'IC. La légère production de CO₂ à partir de la lignine vient de la dégradation des composés aliphatiques provenant de l'hydrolyse de celle-ci.

Ainsi, la lignine pure est plus difficile à convertir que la liqueur noire du fait de la présence d'acides carboxyliques issus des hydrates de carbone, qui vont agir de deux manières :

- Ces acides carboxyliques vont être décarboxylés, formant du CO₂ qui va être solubilisé dans la phase aqueuse et former de l'IC ;
- Ces composés ou leurs produits de dégradation vont permettre la connexion de composés aromatiques et favoriser la formation de biocrude.

La grande majorité du carbone de la lignine va rester en phase aqueuse, et le rapport $\frac{COT}{COT_{init}}$ va être plus élevé pour la lignine (> 87%) que pour la liqueur noire (entre 45 et 87%).

Nous allons maintenant voir si cette plus grande proportion de composés en phase aqueuse va favoriser la production de molécules d'intérêt (cf. Figure D. 13).

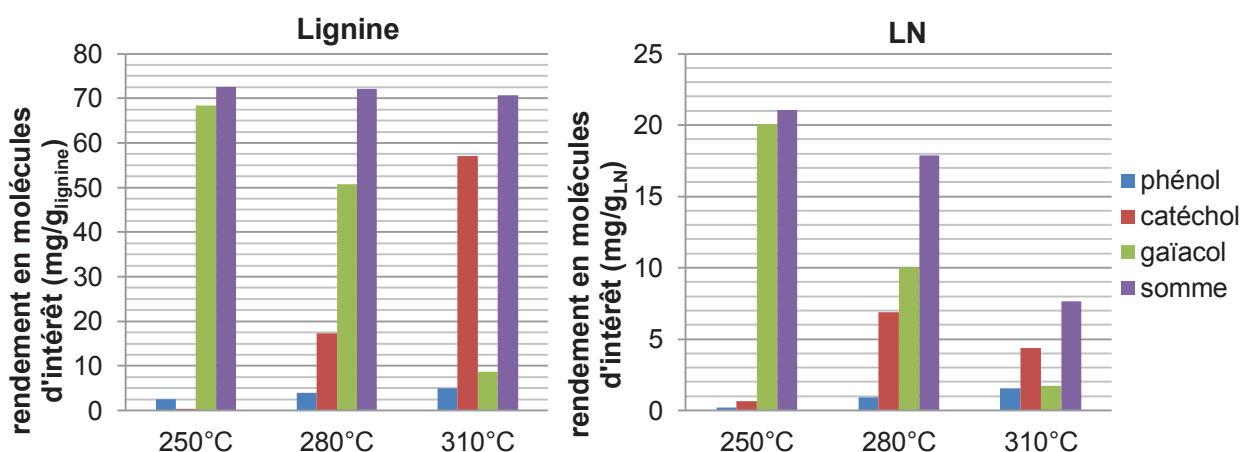


Figure D. 13. Rendement des molécules plateformes à partir de lignine (gauche) et de LN (droite)

Le rendement total en molécules plateforme diminue pour la liqueur noire quand on augmente la température (de 21,1 à 7,6 mg/g_{LN}sèche entre 250 et 310 °C) alors qu'il reste presque constant pour la lignine dans les mêmes conditions (baisse légère de 72,5 à 70,7 mg/g_{lignine}). La légère diminution du rendement pour la lignine est due à la diminution de la masse moléculaire des molécules (le gaïacol est converti en catéchol). En effet, le rendement molaire de ces molécules augmente dans le cas de la lignine (de 0,590 à 0,641 mmol/g_{lignine} entre 250 et 310 °C), ce qui est dû à la plus grande conversion de la lignine.

Ce résultat suggère que la diminution observée dans le cas de la liqueur noire provient de la repolymérisation des composés aromatiques pour former du biocrude. En effet, des composés de petite taille provenant de la dégradation des sucres vont reconnecter les composés aromatiques entre eux et donc diminuer leur quantité.

Cependant cette théorie n'explique pas pourquoi le rendement pour la lignine est beaucoup plus élevé que pour la liqueur noire, même à 250 °C où aucun biocrude n'est produit.

En effet, la liqueur noire n'est pas composée de lignine pure mais aussi de composés inorganiques et de dérivés des sucres. Le taux de cendre étant de 45,4% pour cette liqueur noire, le rendement en molécules d'intérêt par rapport à la matière organique est de 38,6 mg/g_{L_Norganique} (au lieu de 21,1 mg/g_{LN}). De plus, la liqueur noire contient aussi des dérivés des carbohydrates (25-30% [5] dans une liqueur noire kraft, moins pour une liqueur noire préhydrolysée comme ici). Si on suppose que la matière organique est composée de 2/3 de lignine alcaline et de 1/3 de dérivés des sucres, le rendement en molécules d'intérêt monterait à 58,8 mg/g, ce qui est comparable au rendement de la lignine seule.

Un autre facteur est à prendre en compte : la liqueur noire contient moins de liaison C-O-C que la lignine du bois et plus de liaisons C-C qui sont plus difficiles à hydrolyser [57]. L'hydrolyse de la liqueur noire sera moins bonne et va produire moins de monomères.

Les rendements individuels présentent les mêmes variations vis-à-vis de la température pour la lignine et la liqueur noire.

L'augmentation de la température va entraîner la diminution du rendement en gaïacol qui va être déméthoxylé (hydrolyse de la liaison O-CH₃) formant du catéchol et du méthanol (voir partie D.3.2.3). Pour la lignine le rendement en gaïacol est divisé par 10 entre 250 et 310 °C, ce qui est en accord avec la littérature [39]. Du syringol ne sera pas mesuré de manière significative sauf à 250 °C pour la lignine où son rendement est faible. En effet, bien que les groupements gaïacyles soient prédominants dans le bois de résineux, la présence de quelques groupements syringyles est possible et ceux-ci peuvent être libérés par hydrolyse, puis déméthoxylés à plus haute température.

Le rendement en catéchol augmente avec la température (de 0,04% à 5,7% pour la lignine), ce qui est cohérent avec la littérature : l'augmentation de la température (entre 270 et 310°C) [39] et une forte basicité favorisent la génération de catéchol, notamment à partir du gaïacol.

Enfin le phénol est produit à partir du gaïacol avec le catéchol comme intermédiaire [46] et favorisé par une hausse de la température. Le rendement en phénol est multiplié par 2 pour la lignine entre 250 et 310 °C (de 0,02 à 0,2%), ce qui est cohérent avec la littérature (augmentation de 1,4 à 2,5% entre 250 et 300 °C, lignine soude, catalyseur Pd/C [55]).

3.2. Comportement des monomères aromatiques

Nous allons maintenant étudier le comportement des monomères d'intérêts seuls (phénol, gaïacol et syringol) en conditions hydrothermales.

Ces molécules ont toutes des puretés supérieures à 99% et sont dissoutes dans de l'eau déionisée basifiée (0,1M de NaOH, pH 13), à une concentration de 10 g/L.

3.2.1. Comportement du Phénol

Nous l'avons vu dans la bibliographie, le phénol est stable à des températures inférieures à 500 °C. Nous l'avons vérifié à 280 et 310°C en conditions alcalines. Seul le phénol est détecté par HPLC et GC-MS mis à part quelques impuretés (cf. Figure D. 14).

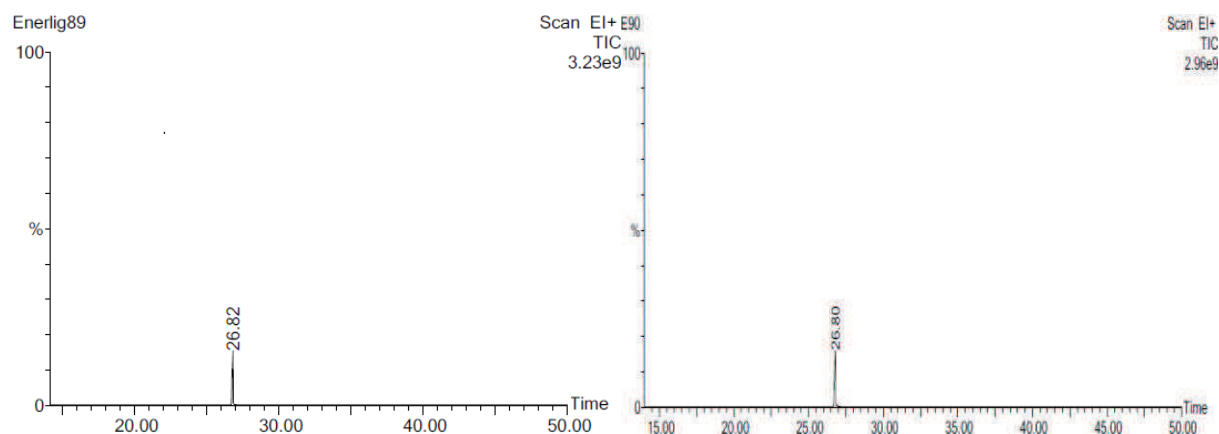


Figure D. 14. Chromatogramme GC-MS de la liquéfaction hydrothermale de phénol à 280°C (à gauche) et 310°C (droite)

92,8% du phénol introduit est mesuré dans la phase aqueuse à 280°C (92,1% à 310 °C), ce qui correspond à une récupération totale dans la marge d'erreur de la mesure de l'HPLC qui est à $\pm 10\%$.

3.2.2. Comportement du Catéchol

De même que pour le phénol, le catéchol semble stable en phase aqueuse : le seul pic détecté par GC-MS est celui du catéchol, avec une récupération de 42,7% à 310 °C. Le faible taux de récupération est vraisemblablement dû à la transformation du catéchol en orthoquinone, favorisé en conditions basiques.

NB : cette hypothèse est supportée par la couleur de la phase aqueuse qui est marron foncée alors que le gaïacol est incolore.

Cependant ce résultat est en désaccord avec la littérature qui suggère que le phénol est formé à partir du catéchol, ce qui ne semble pas être le cas dans ces conditions.

3.2.3. Comportement du Gaïacol

Le comportement du gaïacol en conditions hydrothermales a été étudié à 280 °C et à 310 °C. Le gaïacol subit alors une déméthoxylation entraînant la formation de catéchol et de méthanol [39]. Cette réaction est décrite Figure D. 15.

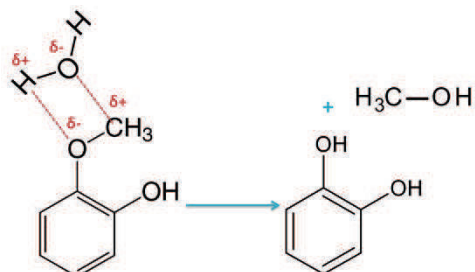


Figure D. 15. Mécanisme réactionnel probable de la dégradation du gaïacol en catéchol et en méthanol

A 280 °C, 100% du carbone reste en phase aqueuse alors qu'à 310 °C, 6% du carbone est converti en gaz (rendements carbone individuels : 5,5% de CO₂, 0,6% de CH₄ ; rendement H individuel : 0,8% de H₂), le reste restant en solution aqueuse. 1,2% du carbone a été converti en IC aux deux températures.

L'analyse GC-MS des phases aqueuses montre la présence exclusive de catéchol et de gaïacol à 280 °C et la présence très majoritaire de catéchol et de gaïacol avec la présence d'une espèce pouvant être du phénol (bon emplacement mais pic trop petit pour être identifié) à 310 °C. L'analyse HPLC (cf. Tableau D. 21) permet de quantifier ces espèces.

| | $\eta_{\text{phénol}}$ | $\eta_{\text{catéchol}}$ | $\eta_{\text{gaïacol}}$ | η_{syringol} | Somme | $\eta_{\text{méthanol}} \text{ équivalent}$ |
|---------------|----------------------------------|--------------------------|-------------------------|--------------------------|--------------|---|
| | g/g _{gaïacol} introduit | | | | | |
| 280 °C | 0,0% | 21,6% | 52,4% | 0,0% | 74,0% | 6,3% |
| 310 °C | 0,2% | 57,7% | 12,6% | 0,2% | 70,8% | 16,8% |

Tableau D. 21. Rendement des molécules plateformes 280 et 310 °C à partir du gaïacol

A 280 °C, plus de la moitié du gaïacol n'est pas converti, alors qu'à 310 °C, 87% du gaïacol est converti. Il forme principalement du catéchol (rendement catéchol de 21,6% à 280 °C, 57,7% à 310 °C) et du méthanol. Comme nous ne pouvons pas mesurer celui-ci, son rendement équivalent est calculé par stœchiométrie (cf. réaction Figure D. 15). Ce méthanol va ensuite être partiellement converti en gaz, principalement en CO₂.

Une très faible méthylation du gaïacol et syringol peut aussi être observée : le groupement méthoxy « détaché » d'un gaïacol pourrait se fixer sur un autre gaïacol et former du syringol (rendement de 0,2% à 310 °C).

Enfin, le gaïacol peut être partiellement converti en phénol et en formaldéhyde ($\eta_{\text{phénol}} = 0,2\%$). Cette réaction a déjà été mise en évidence par Gosselink [55].

NB : le bilan matière est inférieur à 100%, ce qui est dû à la présence de composés non mesurés ici, dont des quinones (provenant de l'oxydation du catéchol produit).

3.2.4. Comportement du Syringol

Le comportement du syringol en conditions hydrothermales a été étudié à 280 et à 310 °C. A 280 °C, 100% du carbone reste en phase aqueuse avec 3,2% du carbone a été converti en Cl, ce qui est plus élevé que pour le gaïacol.

Cependant, à 310 °C, 0,8% du carbone se retrouve sous forme de gaz (rendements carbone individuels : 0,1% de CO₂, 0,7% de CH₄ ; rendement H individuel 0,5% de H₂), le reste étant en solution aqueuse. 7,2% du carbone est converti en carbone inorganique.

L'analyse GC-MS des phases aqueuses (cf. Figure D. 16) montre la présence de gaïacol (27,25min) à 280 et 310 °C, de 2-methoxy-5-methylphénol (29,48min) à 310 °C ; de 3,5-diméthoxyphénol (31,51min) et de 1,2,3-triméthoxyphénol (32,29min) à 280 °C, de catéchol (34,05) à 310 °C ainsi que du syringol (34,30) à 280 °C et à 310 °C.

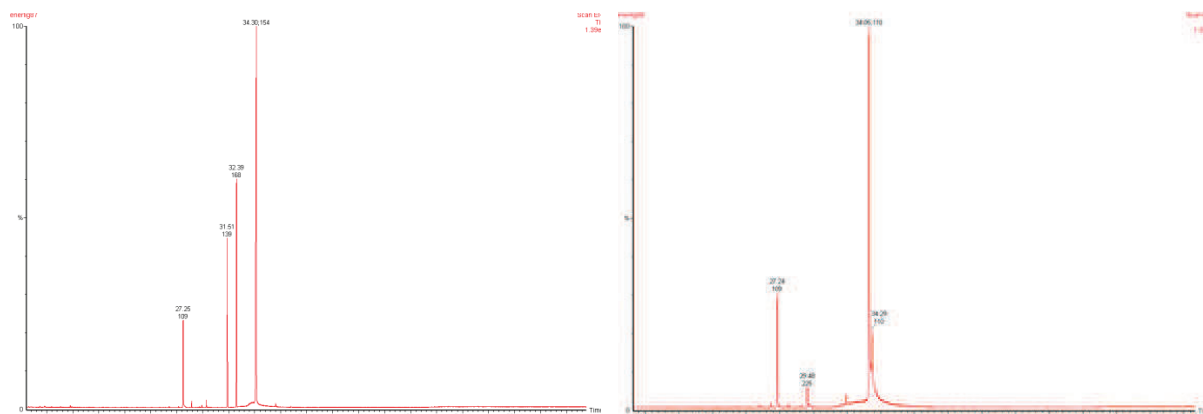


Figure D. 16. Chromatogrammes de la liquéfaction du syringol à 280 °C (gauche) et 310 °C (droite)

L'analyse HPLC (cf. Tableau D. 22) permet de quantifier les molécules d'intérêt.

| | phénol | catéchol | gaïacol | syringol | Somme | méthanol équivalent |
|---------------|-----------------------------------|----------|---------|----------|--------------|---------------------|
| | g/g _{syringol} introduit | | | | | |
| 280 °C | 0% | 4,3% | 6,0% | 63,4% | 73,6% | 1,3% |
| 310 °C | 0% | 17,1% | 1,2% | 0,2% | 18,4% | 5,0% |

Tableau D. 22. Rendement des molécules d'intérêt à 280 et 310 °C à partir du syringol

Ces résultats mettent en évidence la formation de gaïacol puis de catéchol à partir du syringol. Cependant ce ne sont pas les seules réactions qui ont lieu : des réactions de déméthoxylation puis de re-méthoxylation vont entraîner la formation de 3,5-diméthoxyphénol et de triméthoxyphénol. Ces composés ne sont cependant pas stables à de plus hautes températures et disparaissent à 310 °C.

Des réactions d'alkylations sont aussi visibles à 310 °C : il y a formation de 2-methoxy-5-methylphénol.

3.3. Comportement des sucres : glucose et xylose

Le comportement du glucose et du xylose en conditions hydrothermales a été étudié à 280 et à 310 °C afin de déterminer si des composés aromatiques peuvent provenir des carbohydrates et de leurs dérivés. Les deux sucres (pureté > 99%) ont été dissous dans de l'eau déionisée basifiée (0,1 M de NaOH, pH 13), à une concentration de 10 g/L.

100% du carbone reste en phase aqueuse, avec un rendement en carbone inorganique de 4,5% à 280 °C et de 5,2% à 310 °C pour le glucose (respectivement 6,6% et 7,2% pour le xylose). Il y a donc formation de CO₂ qui a été solubilisé dans la phase aqueuse.

L'analyse GC-MS des phases aqueuses montre la présence de guaiacol. D'autres composés n'ont pas été identifiés : la présence de cyclopentènes et d'acides carboxyliques est possible mais les pics sont trop petits pour être identifiés avec certitude (conditions diluées).

L'analyse HPLC de ces phases aqueuses est donnée Tableau D. 23.

| | | η _{phénol} | η _{catéchol} | η _{gaïacol} | η _{syringol} | somme |
|--------|---------|---------------------------------|-----------------------|----------------------|-----------------------|-------|
| | | g/g _{sucres} introduit | | | | |
| 280 °C | glucose | 0% | 0,6% | 1,4% | 0% | 2,1% |
| | xylose | 0% | 0,5% | 1,4% | 0% | 1,9% |
| 310 °C | glucose | 0% | 1,0% | 2,8% | 0% | 3,7% |
| | xylose | 0% | 0,8% | 1,1% | 0% | 1,9% |

Tableau D. 23. Rendement des molécules plateformes 280 et 310°C à partir du glucose et du xylose

Les analyses montrent la présence de gaïacol et de catéchol (provenant de la dégradation du gaïacol). La présence de ce dernier n'a jamais été décrite dans la littérature, et nous pouvons expliquer sa présence de deux manières :

- La déhydroxylation suivie de la méthylation du benzenetriol qui est formé lors du traitement hydrothermal de la cellulose [131] (formation par l'intermédiaire du 5-HMF). Cependant aucun benzenetriol n'a été identifié ce qui tend à invalider cette hypothèse, bien que le benzenetriol ait pu s'oxyder en quinone et ne pas être détectable par nos appareils ;
- La pollution de l'appareil batch : bien que le réacteur soit lavé entre chaque essai, les lignes auxiliaires comme celle du capteur de pression ne peuvent être lavées. Cependant les essais de xylose ont tous été faits juste après ceux de glucose, donc la concentration en gaïacol devrait alors être inférieure pour les essais de xylose, ce qui n'est pas le cas à 280 °C. De plus, un essai avec de l'eau seule (à pH13) montre certes une pollution du réacteur, mais qui est trop faible pour expliquer le rendement massique de 2,8% à partir du glucose à 280 °C (la pollution correspond à environ 1% de rendement).

4. Analyse du biocrude

Nous allons maintenant analyser le biocrude afin de mesurer la proportion d'huile et de résidu solide dans ce biocrude et de déterminer si une biohuile riche en composés aromatiques peut être extraite. En effet, dans la littérature, des molécules d'intérêt sont souvent extraites à partir de la biohuile bien que dans le cas de la lignine, leur rendement est souvent quantifié directement ou indirectement (par extraction) à partir de la phase aqueuse [39, 55, 57].

Les conditions choisies sont celles où le rendement énergétique est le meilleur : liqueur noire de feuillus préhydrolysé (LN8), 280 °C, 1h. Après la séparation de la phase aqueuse et du biocrude, le biocrude est « lavé » deux fois par de l'acétate d'éthyle afin de récupérer la biohuile selon la procédure décrite ci-après. L'essai a été répété 2 fois.

Une certaine quantité d'acétate d'éthyle (5 fois la quantité de biocrude) est introduite dans le biocrude. Au bout de 20min, l'acétate et les molécules solubilisées par celui-ci (appelées biohuile) sont séparées du résidu par filtration. Un deuxième lavage est effectué avec la même quantité d'acétate d'éthyle et pendant 10min. Un fois le résidu séparé de l'acétate d'éthyle et de la biohuile, le résidu est récupéré puis analysé. L'acétate est évaporé pendant 24h à l'air libre (sous hotte), afin de récupérer la biohuile.

Le schéma suivant (cf. Figure D. 17) permet de comprendre la séparation du résidu et de la biohuile :

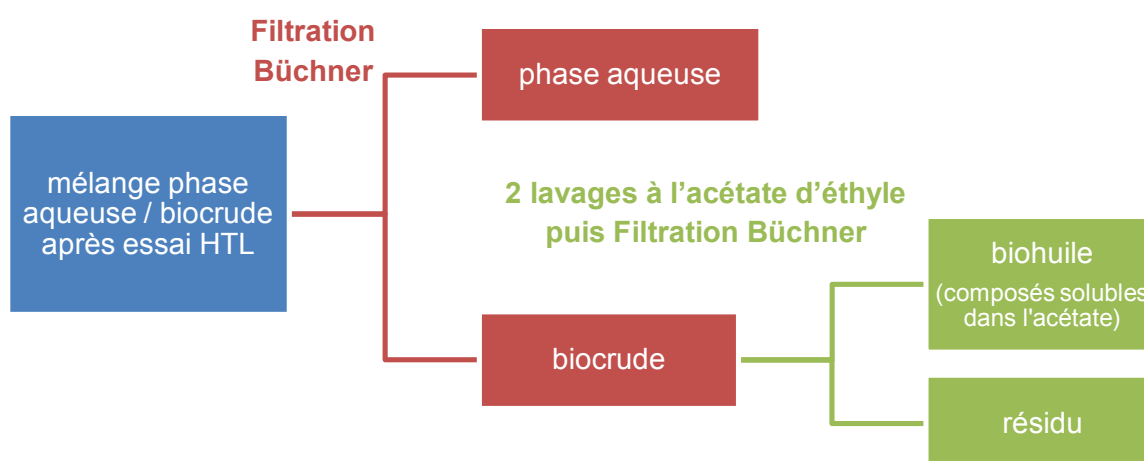


Figure D. 17. Procédure de séparation de la biohuile et du résidu

Une très faible quantité de biohuile est produite : seulement 2,3% ($\pm 0,5\%$) en masse du biocrude forme la biohuile. Le résidu quant-à-lui représente 97,7% ($\pm 0,5\%$) de la masse du biocrude, 98,8% de son énergie (mesurée par le PCS) et 86,6% ($\pm 0,9\%$) de son carbone. Ainsi, l'extraction de la biohuile ne pénalise pas significativement le rendement énergétique du procédé lié à la combustion du biocrude.

L'analyse GC-MS permet de comparer la composition de la phase aqueuse, du biocrude et de la biohuile. Celle-ci montre que les espèces identifiées sont similaires dans les 3 cas (cf. Figure D. 18) : phénol à 26,77 ou 26,95min, gaïacol à 27,19 ou 27,18min, benzène-1,2-diméthoxy a 28,02 ou 28,14min, phénol-2-méthoxy-4-méthyl à 29,57 ou 29,66min, phénol-2-méthoxy-5-méthyl à 29,81 ou 29,91min, diéthoxytoluène à 30,32min, phénol-3-4-diéthoxy à 31,44min, catéchol à 34,14 ou 34,22min, triméthoxybenzène à 36,06 ou 36,10min et ethanone-1-(4hydroxy 3methoxyphenyl) à 38,01min. Les espèces à 20,14 / 20,23, 31,83, 32,59 / 32,66 et 42,22min n'ont pas pu être identifiées.

NB : le décalage de temps de rétention des pics entre le chromatogramme de la phase aqueuse et ceux du biocrude et de la biohuile est dû à une différence de concentration de ces espèces dans l'acétate d'éthyle.

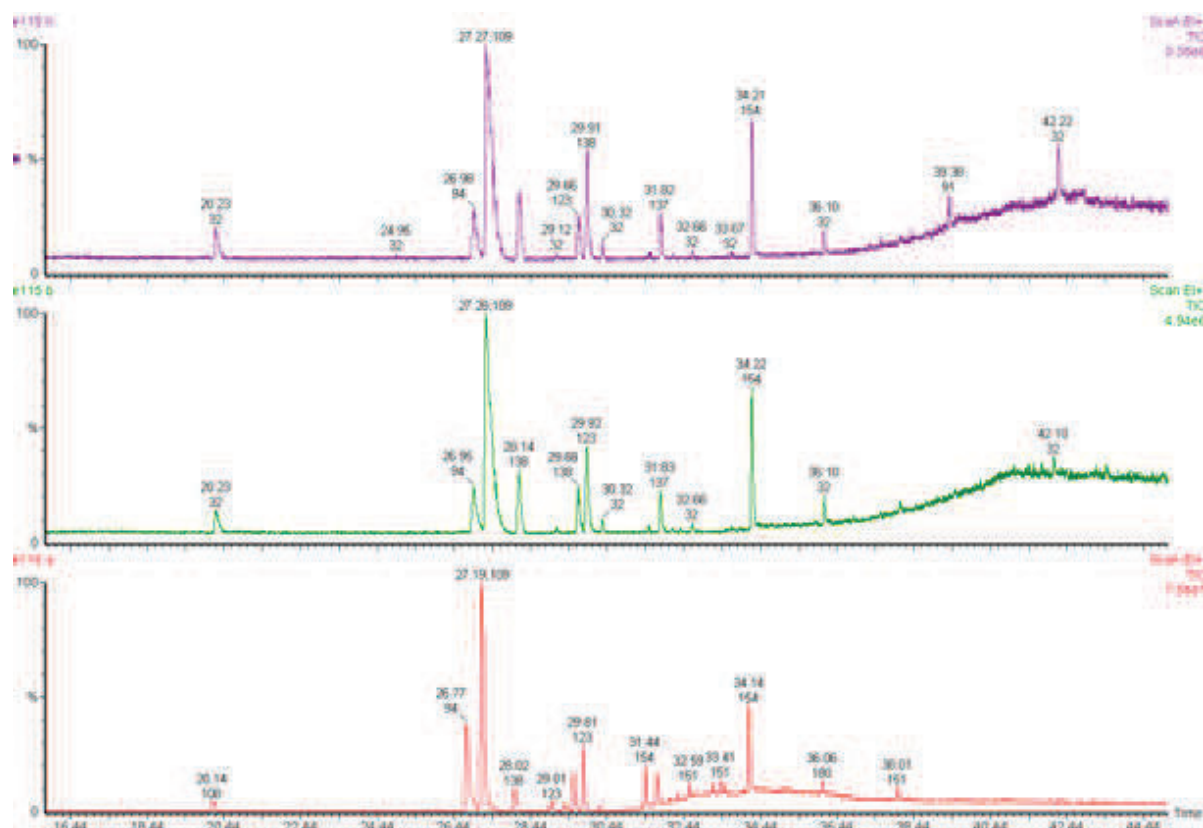


Figure D. 18. Comparaison entre les chromatogrammes GC-MS de la phase aqueuse (rouge, en bas), du biocrude (vert, au milieu) et de la biohuile (violet, en haut)

Afin de pouvoir estimer la concentration en molécules d'intérêt, des mesures de la concentration en phénol et en gaïacol ont été effectuées par GC-MS en utilisant la technique de l'ajout dosé. Ces mesures ont été effectuées sur la phase aqueuse (extraction 1 :1 à l'acétate d'éthyle) et sur le biocrude (dilution 10 dans de l'acétate d'éthyle). La concentration dans la biohuile n'a pas pu être mesurée car la dilution était trop importante.

NB : la concentration en catéchol n'a pas pu être mesurée de cette manière car la méthode d'ajouts dosés n'était pas répétable dans le cas du catéchol.

Le calcul du rendement en phénol et en gaïacol dans la phase aqueuse et dans le biocrude est donné Tableau D. 24. Il montre que le rendement massique en phénol est 10 fois moins important dans le biocrude que dans la phase aqueuse (5 fois moins important pour le gaïacol). Ainsi le biocrude peut constituer une source complémentaire de molécules plateforme, bien que leur rendement soit faible, et que leur extraction nécessite l'utilisation d'un solvant qu'il faudra recycler au cours du process.

| | Phase aqueuse (mg/g_{LN}sèche) | Biocrude (mg/g_{LN}sèche) | Somme (mg/g_{LN}sèche) |
|----------------|---|--|---|
| Phénol | 2,1 (±0,2) | 0,20 (±0,02) | 2,3 (±0,2) |
| Gaïacol | 8,8 (±1,8) | 1,95 (±0,23) | 10,8 (±2,0) |

Tableau D. 24. Rendement en phénol et en gaïacol dans la phase aqueuse et dans le biocrude (FS PH, 280 °C, 1h)

NB : les résultats présentés ici sont cohérents avec les résultats d'un essai fait plusieurs mois auparavant dans les mêmes conditions. Le rendement en phénol dans la phase aqueuse était de 1,1 mg/g_{LN}sèche, celui en gaïacol de 6,9 mg/g_{LN}sèche (cf. Tableau D. 6, p156). Les différences sont faibles quand on prend en compte le fait que les concentrations n'ont pas été mesurées par la même méthode (HPLC de la phase aqueuse).

Cependant la littérature montre des rendements en biohuile bien meilleurs, notamment en termes de molécules d'intérêt, que ce soit pour la liqueur noire [60, 70, 67], ou pour la lignine solubilisée dans de l'eau basifiée [46, 55, 56, 57]. Ceci est dû à une définition différente de la biohuile entre la littérature et la procédure décrite ici : alors que nous l'extrayons à partir du biocrude, dans la littérature, la biohuile est extraite à partir du mélange de la phase aqueuse et du biocrude ou de la phase aqueuse seule.

Par exemple, Gosselink extrait la biohuile à partir de la phase aqueuse (préalablement séparée du biocrude et acidifiée à pH 3) [55], Wahydiono extrait le mélange phase aqueuse/biocrude avec du méthanol puis récupère les composés solubles dans le méthanol [46], Kudo analyse par GC-MS la phase aqueuse extraite par du dichlorométhane [56], Barbier analyse directement la phase aqueuse [57]. L'équipe de Rosendahl ne décrit pas la procédure de séparation de biohuile (communications poster) [60, 70].

Le procédé d'extraction de biohuile de Sugano [67] est quant à lui similaire au nôtre : la biohuile est extraite du biocrude par de l'acétone. Ses résultats sont similaires aux nôtres : le rendement massique en huile est d'environ 1% à 300 °C, 8% à 350 °C à partir de liqueur noire. Cependant le type de liqueur noire et la concentration en molécules d'intérêt dans la biohuile n'ont pas été précisés.

NB : le choix du solvant va influencer les rendements en huile et en molécules d'intérêt.

5. Schéma réactionnel simplifié de la liquéfaction hydrothermale de la liqueur noire

Contrairement à la gazéification, très peu de schémas réactionnels ont été établis pour la liquéfaction hydrothermale de la lignine, et les mécanismes réactionnels ont été peu étudiés.

Les études sur la dégradation hydrothermale de la lignine montrent généralement un mécanisme réactionnel en trois étapes (cf. Figure D. 19) :

- Une réaction rapide où des fragments à faible poids moléculaires sont produits par la coupure des liaisons éther C-O-C de la lignine [39, 32, 132] et des liaisons C-C [132] ;
- Une réaction plus lente où les fragments réactifs formés précédemment vont réagir entre eux et recondenser ou repolymériser, formant un résidu à haut poids moléculaire [32, 132]. Ceci est facilité par la présence de composés organiques (méthanol, acides acétique et formique [39]) libérés lors du procédé hydrothermal [132].
- Des réactions de déméthylation, déméthylation et alkylation [39, 57, 32] permettent la formation de phénol, catéchol et crésols à partir de gaïacol et de syringol notamment.

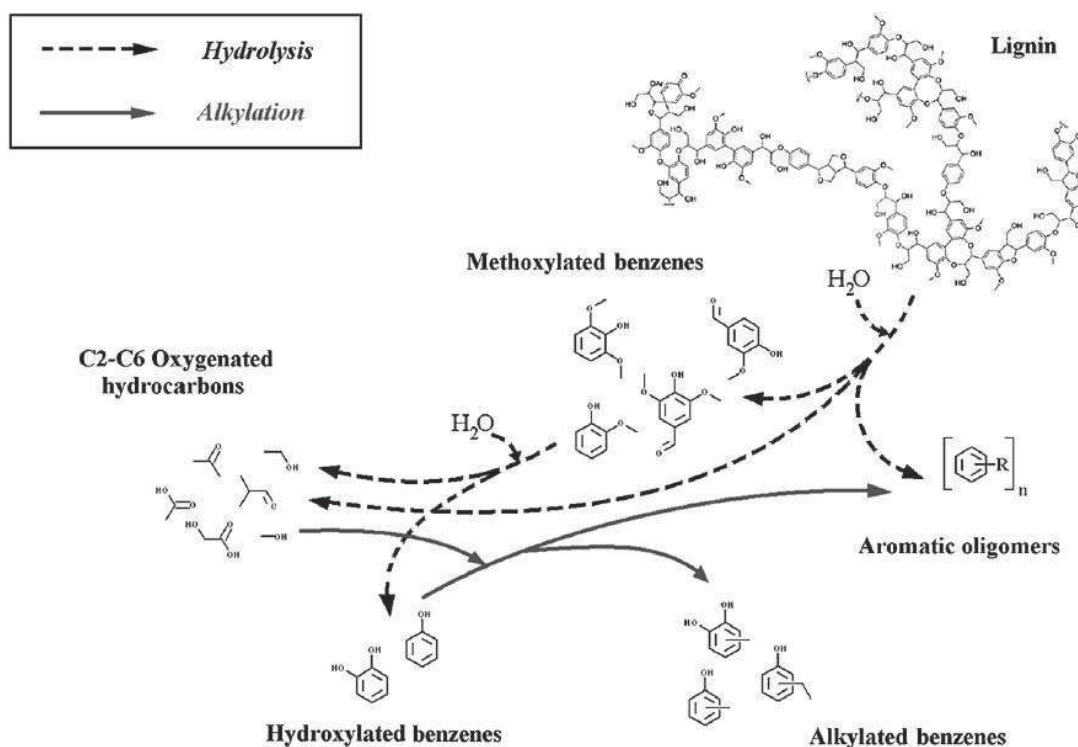


Figure D. 19. Schéma réactionnel possible de la dégradation hydrothermal de la lignine [57]

Cependant ces modèles ne sont pas adaptés à la liqueur noire car la majorité des liaisons C-O-C sont hydrolysées lors de la cuisson du bois. De plus, l'impact des dérivés des carbohydrates (acides carboxylique) ne peut pas être étudié dans le cadre de la lignine pure.

5.1. Schéma réactionnel de la littérature

De même qu'en gazéification en eau supercritique, H. Boucard est la seule à notre connaissance à avoir dessiné un schéma réactionnel de la liquéfaction hydrothermale de liqueur noire [68].

Elle a supposé la dégradation de la liqueur noire en composés aromatiques (gaïacol) et en glycérol (cf. Figure D. 20). Le glycérol va être ensuite déshydraté en aldéhydes qui vont favoriser les réactions d'alkylation des composés aromatiques. Le gaïacol va quant-à-lui être dégradé en phénol qui va subir des réactions d'alkylation, d'aldolisation et de condensation.

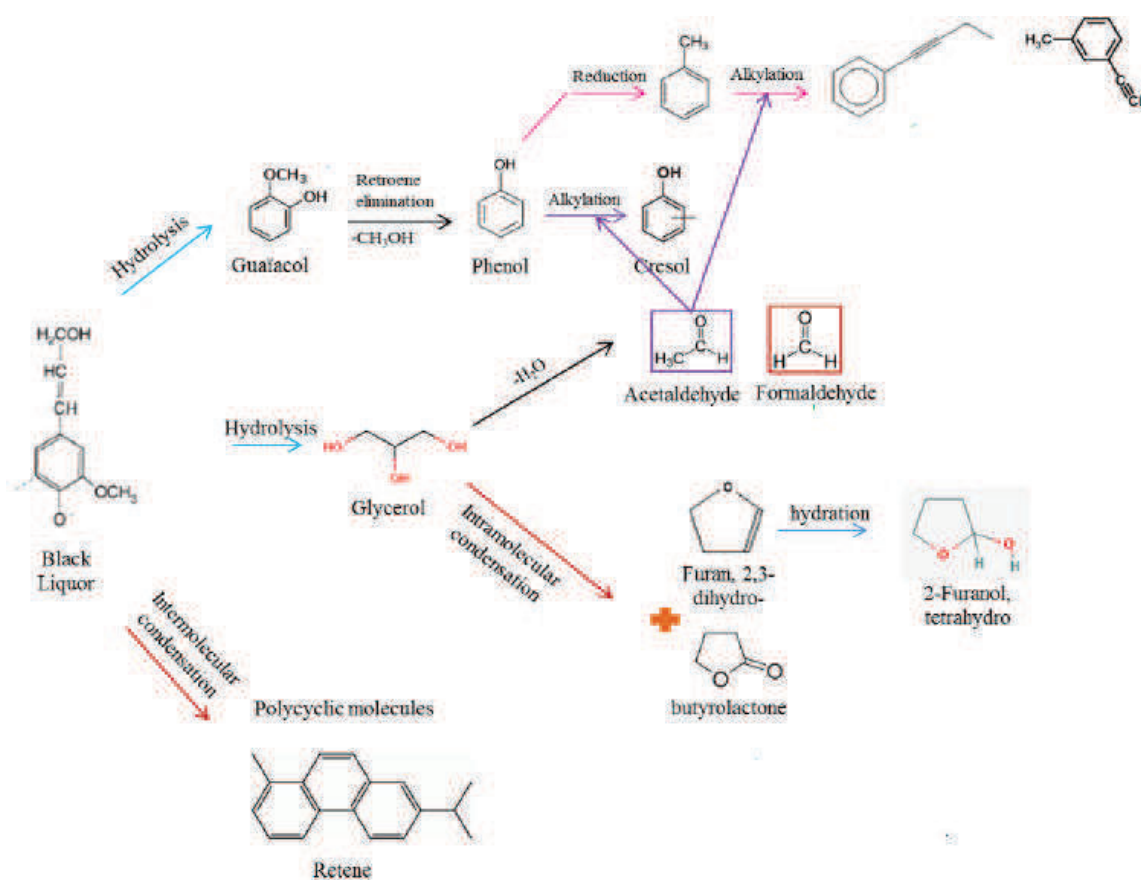


Figure D. 20. Schéma réactionnel de la liquéfaction hydrothermale de la liqueur noire de la littérature [68] (schéma repris sans l'effet du catalyseur CeO_2)

Pendant plusieurs points n'ont pas été mis en évidence par ce schéma :

- La réactivité des composés dérivant des hydrates de carbone qui vont principalement impacter la formation du biocrude et du CO_2 .
- La formation de résidu de plus haut poids moléculaire n'est représentée que par la condensation intramoléculaire de composés de la lignine alors que nous avons vu qu'elle est minoritaire par rapport aux interactions avec les dérivés des carbohydrates (cf. partie D. 3.1).
- Cette représentation ne montre pas l'impact des liaisons éther et aryl-aryl sur la réactivité de la liqueur noire.

5.2. Choix de la représentation de la liqueur noire

Nous avons vu précédemment que la représentation de la liqueur noire est en elle-même un point limitant des schémas réactionnels. En effet, celle-ci est composée de lignine dégradée et d'acides carboxyliques aliphatiques provenant des hémicelluloses.

Comme pour la gazéification, nous avons choisi de représenter la lignine par un trimère de phénylpropane avec une liaison éther (β -O-4) et une liaison C-C (β -5) (cf. Figure D. 21 Figure C. 24). La limite de cette représentation est que la liaison C-C est bien plus fréquente que celle C-O-C alors que sur le schéma elles semblent être dans les mêmes proportions. Cependant il nous paraissait nécessaire de montrer ces deux types de liaison.

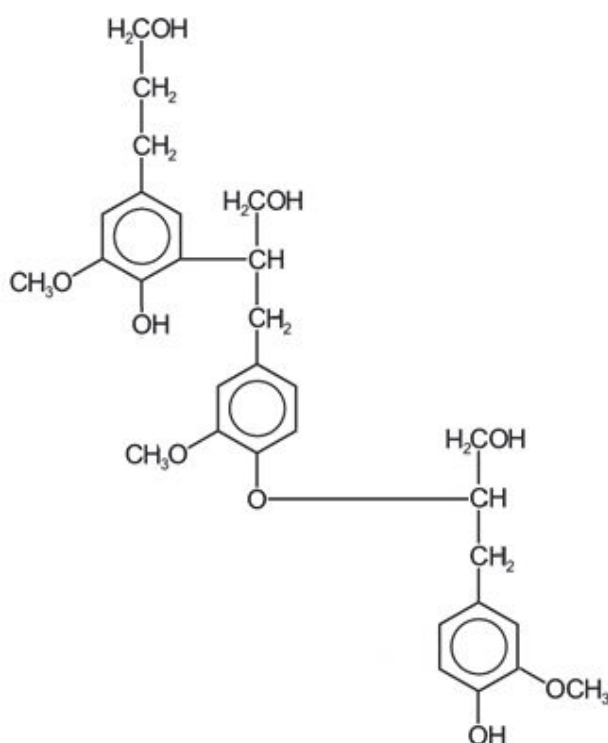


Figure D. 21. Choix de représentation de la lignine dégradée de la liqueur noire

De plus, la liqueur noire ne contient pas d'oligomères de lignine de taille constante mais de distribution en masse moléculaire assez importante. Nous avons cependant mesuré une masse moléculaire médiane de 3100 g/mol (avec des molécules pouvant atteindre les 8000 g/mol) pour une de nos liqueurs noires, ce qui correspond à un oligomère d'une quinzaine d'unités ($M(\text{alcool coniférylique}) = 180 \text{ g/mol}$ et $M(\text{alcool synaptylique}) = 210 \text{ g/mol}$). Ainsi la molécule représentée est plus petite que celle de la liqueur noire, ce qui est un choix pour favoriser la lisibilité du schéma.

Enfin, comme pour la gazéification, les composés provenant des sucres seront symbolisés par des acides carboxyliques, représentés par RCOOH (cf. partie A.1.2.5).

5.3. Identification des principales réactions

La majorité des liaisons éther C-O-C ainsi qu'une partie plus limitée des liaisons aryl-aryl (C-C) vont être hydrolysées, entraînant la dépolymérisation de la lignine résiduelle de la liqueur noire. Cette dépolymérisation va entraîner la formation de fragments réactifs qui pourront ensuite être décomposés ou se re-condenser :

- Ces fragments réactifs (monolignols ou oligomères de monolignols) vont être à leur tour hydrolysés en composés aromatiques (gaïacol et syringol) et composés aliphatiques de plus petites tailles (méthanol, acides acétique et formique par exemple, cf. partie 3.1).
- Ces fragments réactifs vont recondenser et former des molécules de plus haut poids moléculaire que l'on va retrouver dans la phase aqueuse et dans le biocrude. La présence d'acides carboxyliques (provenant des carbohydrates) et des composés aliphatiques provenant de la lignine (alcool, aldéhyde) vont faciliter cette réaction, en connectant les composés aromatiques entre eux (cf. parties 1.7 et 3.1). Les composés aliphatiques vont avoir un impact similaire dans le cas de la lignine pure, pouvant générer des composés à plus haut poids moléculaire à partir de lignine pure. Cependant leur concentration étant plus faible, leur impact sera moindre.
- Les monomères aromatiques formés vont être déméthoxylés (cf. partie 3.2). Par exemple le gaïacol est converti à plus de 50% en catéchol et en méthanol à 310 °C. Du phénol provenant directement du gaïacol peut aussi être formé. Des réactions de re-méthoxylations sont possibles mais auront un impact limité, entraînant la formation de diméthoxyphénol à partir de gaïacol et de triméthoxyphénol à partir de syringol. Des réactions d'alkylation de ces composés peuvent aussi se produire.

Les acides ainsi que la partie aliphatique de la lignine dégradée vont former du CO₂ (cf. partie 3.1), ce qui est favorisé par l'augmentation de la température. Ces composés ou leurs intermédiaires de réaction peuvent aussi favoriser la formation de composés à plus haut point moléculaire.

NB : comme nous n'avons pas pu analyser la composition du biocrude, nous avons choisi de ne pas le représenter par une molécule équivalente.

5.4. Schéma réactionnel proposé

Le schéma ci-dessous propose un mécanisme réactionnel de la liquéfaction hydrothermale de liqueur noire (cf. Figure D. 22).

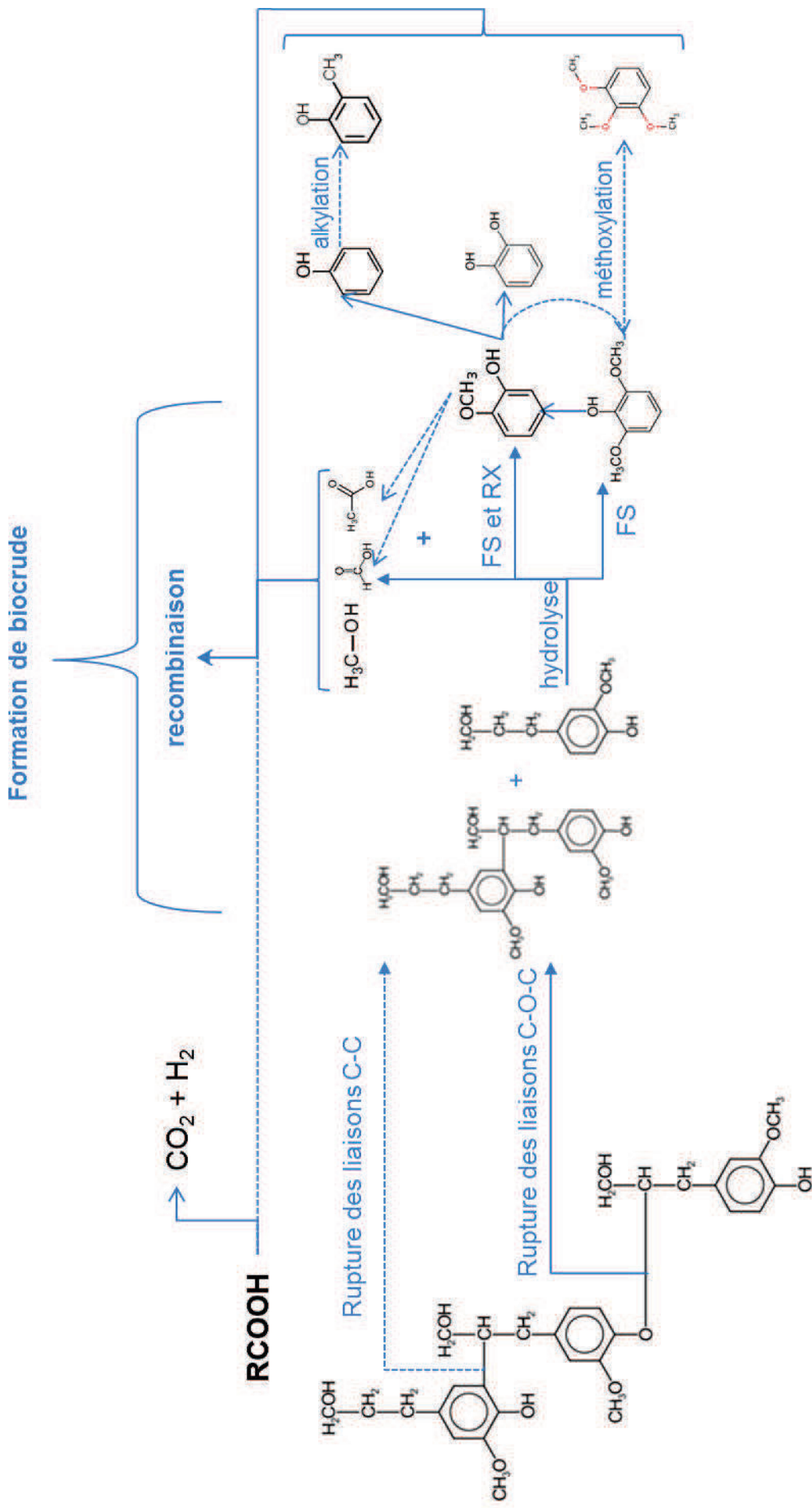


Figure D. 22. Mécanisme réactionnel proposé de la liquéfaction hydrothermale de liqueur noire

Conclusion

La liquéfaction hydrothermale de liqueur noire permet la production simultanée d'un biocrude combustible (valorisation énergétique) et de molécules plateformes telles que le phénol, le catéchol, le gaïacol et le syringol (chimie verte). Elle permet aussi de récupérer le sodium avec des rendements satisfaisants.

Pour la liqueur noire de feuillus préhydrolysé, l'optimum opératoire semble être à 280 °C / 1h, ce qui correspond à une dépolymérisation maximale en phase aqueuse, une production de biocrude et une efficacité énergétique maximales. A 280 °C, le rendement énergétique pondéré atteint 49% alors que le procédé Tomlinson atteint 40% avec la même liqueur noire. La production des molécules d'intérêt est cependant maximisée à basse température (28 mg/g_{LN} à 250 °C). De plus, contrairement à la gazéification, le taux de matière sèche de la liqueur noire a peu d'impact sur sa conversion.

La préhydrolyse du bois permet d'augmenter les rendements des molécules d'intérêt et l'efficacité énergétique au-dessus de 280 °C car la liqueur noire est plus riche en lignine dégradée. La liqueur noire de résineux est plus difficile à liquéfier que celle de feuillus, entraînant une efficacité énergétique et des rendements des molécules d'intérêt plus faibles.

Les mécanismes réactionnels de la liquéfaction de liqueur noire mettent en évidence l'hydrolyse de la lignine par la rupture des liaisons C-O-C et d'une partie des liaisons C-C entre deux unités phénylpropane. Les fragments réactifs ainsi formés peuvent à leur tour se dégrader et former des molécules d'intérêt, ou se recombiner, formant du biocrude. Cependant, tous les mécanismes réactionnels n'ont pas été mis en évidence et mériteraient une étude plus poussée, ce qui n'a pas été possible lors de cette thèse.

Ainsi, d'après ces résultats, la liquéfaction de la liqueur noire pourrait apporter de nombreux avantages en étant intégrée à une usine de production de cellulose à la place des étapes d'évaporation et de la chaudière Tomlinson. Cependant, un compromis devra être trouvé, entre la maximisation du rendement énergétique (maximal à 280 °C) et celui de la production de molécules d'intérêt (maximale à 250 °C). Une étude technico-économique pourrait permettre d'identifier les stratégies les plus pertinentes à mettre en place.

Enfin, cette technologie semble très bien s'adapter au concept de la bioraffinerie papetière présentée dans l'introduction générale. En particulier, l'utilisation de bois de feuillus préhydrolysé donne de meilleurs rendements énergétiques et une meilleure production en molécules d'intérêts. Le bois de résineux ne permet pas d'aussi bons rendements énergétiques mais permet une meilleure sélectivité vers le gaïacol.

CHAPITRE E

VERS UNE BIORAFFINERIE PAPETIERE :

ETUDE ET COMPARAISON DES DIFFERENTS

PROCEDES ETUDIES

Introduction

Nous allons maintenant évaluer l'intégration des procédés que nous avons étudiés dans les deux précédents chapitres dans le contexte de bioraffinerie papetière énoncé dans l'introduction générale : le bois est tout d'abord préhydrolysé afin de récupérer les hémicelluloses. Ensuite une cuisson sans soufre est effectuée afin de récupérer la pâte cellulosique. La liqueur noire ainsi formée va donc être valorisée par une Technologie X afin de permettre de régénérer le sodium, l'eau et de produire l'énergie nécessaire au fonctionnement de l'usine (cf. Figure E. 1).

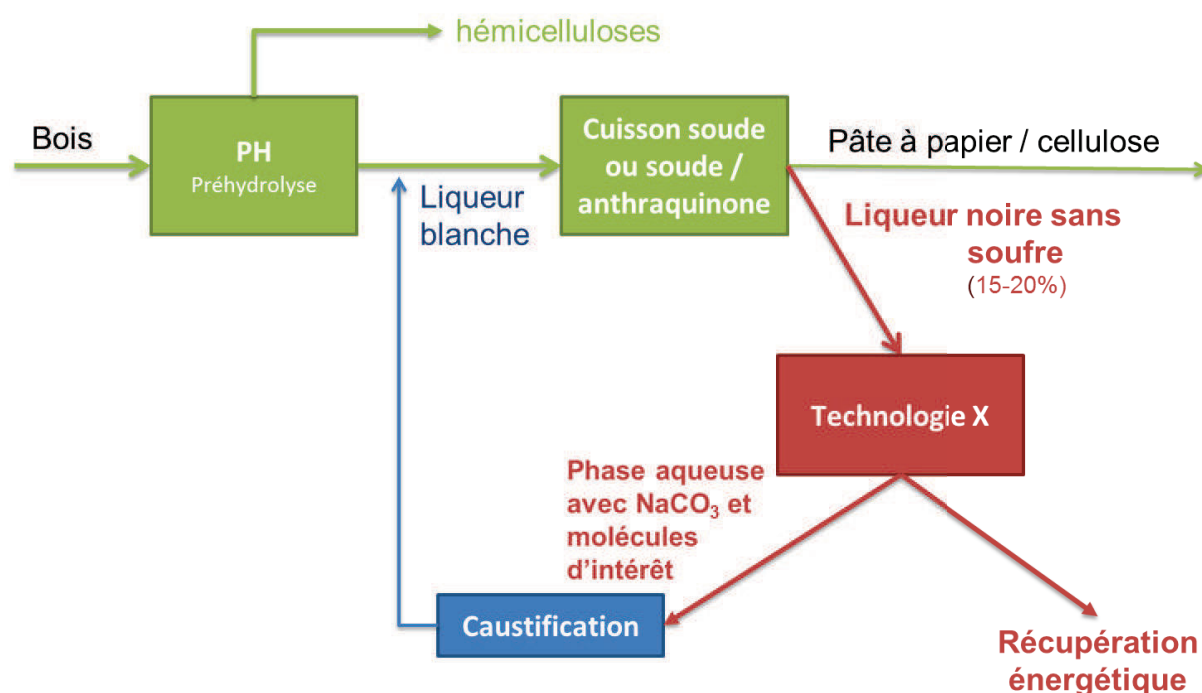


Figure E. 1. Modèle de bioraffinerie papetière étudié ici

Dans ce travail nous avons étudié deux technologies afin de les comparer à la technologie Tomlinson, utilisée industriellement depuis plus de 50 ans : la gazéification en eau supercritique de la liqueur noire et la liquéfaction hydrothermale de liqueur noire. Deux points seront nécessaires à la viabilité du procédé : la régénération du sodium (cf. partie 1) et l'efficacité énergétique du procédé (cf. partie 2).

D'autres points seront cependant importants pour comparer les procédés : le coût des installations (CAPEX partie E.4), la possibilité de s'assurer un revenu complémentaire par la production de molécules plateformes biosourcées (cf. partie E.3), ainsi que l'impact des principaux paramètres de cuisson (préhydrolyse partie E.5 et type de bois partie E.6) sur l'efficacité du procédé. Enfin la possibilité de recycler l'eau de la cuisson (cf. partie E.7) permettra de diminuer les coûts de traitement de l'eau.

1. Régénération du sodium

Nous avons vu dans le chapitre A que la caustification permet de convertir le Na_2CO_3 en NaOH dans une solution aqueuse appelée liqueur verte. Ainsi, le rendement de la récupération du sodium et sa forme chimique seront deux facteurs importants pour la régénération de la soude. N'ayant pas de moyens expérimentaux de tester la caustification, nous ne vérifierions que le taux de récupération de Na et la présence de carbonates.

A la sortie de la chaudière Tomlinson, le salin est redissous dans de la liqueur blanche peu concentrée et 96,6% du Na est récupéré sous forme de NaOH et de Na_2CO_3 [5].

Lors de la gazéification en eau supercritique, 97,0% ($\pm 7\%$) du sodium introduit est récupéré en phase aqueuse (sous forme de Na^+), ce qui est similaire au procédé Tomlinson (moyenne sur une vingtaine d'essais en semi-continus). De plus, le pH de la phase aqueuse (entre 8 et 10) et la forte concentration en Cl, i.e. en carbonates, indiquent que le Na^+ est associé avec les ions carbonates et bicarbonates, ce qui est compatible avec la caustification. De plus, à température suffisamment élevée, la conversion de la matière organique sera suffisamment élevée pour limiter l'association de Na^+ avec ces derniers.

Enfin, lors de la liquéfaction hydrothermale, 97,3% ($\pm 6,7\%$) du sodium introduit est également récupéré en phase aqueuse (sous forme de Na^+), ce qui est similaire au procédé Tomlinson (moyenne sur une vingtaine d'essais). De même, le pH de la phase aqueuse (entre 9 et 11) et la forte concentration en Cl, indiquent que le Na^+ est associé avec les ions carbonates et bicarbonates, ce qui est compatible avec la caustification. La forte concentration en matière organique cependant peut potentiellement inhiber la caustification, ce que nous ne pouvons pas vérifier expérimentalement.

2. Rendements énergétiques pondérés

Le Tableau E. 1 (p 189) permet de comparer les rendements énergétiques pondérés au rendement Tomlinson (évaporation + chaudière) avec la même liqueur noire, en fonction des conditions expérimentales. Il se lit horizontalement : par exemple pour la première ligne, la gazéification hydrothermale de la liqueur noire de feuillus préhydrolysé (LN6 à 11,5%) à 430 °C / 25 MPa est de 11,8% alors que celui du procédé Tomlinson est de 30% avec la même liqueur noire à la même concentration (LN6 à 11,5%).

Les valeurs soulignées sont celles dont les rendements sont supérieurs au procédé actuel.

| technologie | LN utilisée | concentration | rendement Tomlinson équivalent | T | P | rendement pondéré |
|---|-------------|-----------------|--------------------------------|-------------|-------|-------------------|
| | | % _{WT} | | °C | MPa | % |
| gazéification eau supercritique | LN6 (FS PH) | 11,5% | 30,0% | 430 | 25 | 11,8% |
| | | | | 470 | 25 | 19,8% |
| | | | | 600 (batch) | 25 | 19,9% |
| | LN8 (FS PH) | 15,1% | 34,0% | 470 | 25 | 15,5% |
| | LN9 (RX PH) | 15,7% | 34,6% | 470 | 25 | 12,8% |
| LN10 (FS) | 14,6% | 30,6% | 470 | 25 | 24,7% | |
| gazéification + combustion du char (cogénération) | LN6 (FS PH) | 11,5% | 30,0% | 430 | 25 | 46,7% |
| | | | | 470 | 25 | 52,9% |
| LN8 (FS PH) | 15,1% | 34,0% | 470 | 25 | 61,3% | |
| gazéification + combustion du char (autothermie) | LN6 (FS PH) | 11,5% | 30,0% | 430 | 25 | 24,2% |
| | | | | 470 | 25 | 34,1% |
| LN8 (FS PH) | 15,1% | 34,0% | 470 | 25 | 44,4% | |
| liquéfaction | LN8 (FS PH) | 18,0% | 40,3% | 250 | 5 | 8,5% |
| | | | | 280 | 8 | 49,2% |
| | | | | 310 | 12 | 43,6% |
| | LN9 (RX PH) | 18,5% | 40,4% | 250 | 5 | 0,0% |
| | | | | 280 | 8 | 4,9% |
| | | | | 310 | 12 | 36,5% |
| | LN10 (FS) | 17,0% | 36,1% | 250 | 5 | 37,2% |
| | | | | 280 | 8 | 38,7% |
| | | | | 310 | 12 | 30,6% |

Tableau E. 1. Rendement énergétique pondéré en fonction des conditions opératoires

Ce tableau montre que la gazéification en eau supercritique donne de meilleurs rendements énergétiques seulement si le char produit est valorisé de la même manière que le gaz ou utilisé comme source de chaleur pour la chauffe. En effet, le taux de conversion en gaz est faible dû à la stabilité des composés aromatiques à ces températures (la formation de char est alors favorisée). Cependant la gazéification en eau supercritique est un procédé trop complexe pour que la production d'un solide valorisable énergétiquement soit intéressante.

Des essais à 600 °C ont aussi été réalisés mais le rendement reste faible car la chauffe lente des mini-réacteurs favorise la formation de char au détriment du gaz. Des essais à plus haute température avec une chauffe rapide permettrait de réduire cette formation de char et de casser les cycles aromatiques, améliorant le rendement.

Pour la liquéfaction hydrothermale, le meilleur rendement pondéré obtenu est de 49,2% à 280 °C en réacteur batch, ce qui permet de gagner 22% de rendement par rapport au rendement du procédé Tomlinson. Ainsi la liquéfaction hydrothermale peut permettre d'améliorer la valorisation énergétique de la liqueur noire.

3. Production de molécules d'intérêt

Lors du procédé Tomlinson, la matière organique est totalement dégradée et aucune molécule plateforme ne peut être récupérée.

| technologie | LN utilisée | concentration % _{WT} | température °C | pression MPa | rendement phénol | rendement catéchol | rendement gaiacol mg/gLN | rendement syringol | rendement total |
|---------------|--------------|----------------------------------|-------------------|-----------------|---------------------|-----------------------|--------------------------------|-----------------------|--------------------|
| | | | | | | | | | |
| gazéification | LN 8 (FS PH) | 15,1% | 470 | 25 | 3,2 | 0,0 | 0,4 | 0,6 | 4,2 |
| | LN9 (RX PH) | 15,7% | 470 | 25 | 3,4 | 0,0 | 0,3 | 0,0 | 3,7 |
| | LN10 (FS) | 14,6% | 470 | 25 | 3,4 | 0,2 | 0,4 | 0,6 | 4,6 |
| liquéfaction | LN 8 (FS PH) | 18,0% | 250 | 5 | 0,2 | 2,2 | 11,7 | 14,3 | 28,4 |
| | | | 280 | 8 | 1,1 | 9,9 | 6,9 | 0,4 | 18,2 |
| | LN 9 (RX PH) | 18,5% | 310 | 12 | 1,2 | 6,2 | 1,6 | 0,0 | 9,0 |
| | | | 250 | 5 | 0,2 | 0,6 | 20,1 | 0,1 | 21,1 |
| | LN 10 (FS) | 17,0% | 280 | 8 | 0,9 | 6,9 | 10,0 | 0,0 | 17,9 |
| | | | 310 | 12 | 1,6 | 4,4 | 1,7 | 0,0 | 7,6 |
| 250 | | | 5 | 3,1 | 1,7 | 7,3 | 9,8 | 21,9 | |
| | | | 280 | 8 | 3,5 | 7,8 | 3,5 | 0,3 | 15,2 |
| | | | 310 | 12 | 5,3 | 5,1 | 0,1 | 0,0 | 10,5 |

Tableau E. 2. Rendement en molécules d'intérêt (phénol, catéchol, gaiacol et syringol) en fonction des conditions opératoires

La phase aqueuse après gazéification en eau supercritique contient de nombreux composés aromatiques dont principalement du phénol, des crésols et éthyl-phénols. Le Tableau E. 2 permet de comparer les rendements des molécules d'intérêt en fonction des conditions opératoires. Celui-ci montre que le rendement est très faible : par exemple, à 470 °C, le rendement en phénol est de 0,3%.

Inversement, la phase aqueuse après liquéfaction hydrothermale contient jusqu'à 28,4 kg/t_{LN,sèche} de molécules d'intérêt, qui sont valorisables pour la chimie verte. Des conditions douces, et l'utilisation d'une liqueur noire de feuillus préhydrolysé vont maximiser ce rendement.

Enfin, le procédé d'extraction de ces molécules en phase aqueuse sera un point important pour la rentabilité du procédé. Bien que le solvant puisse être recyclé, son utilisation devra être prise en compte lors de l'étude technico-économique du procédé

4. Calcul de l'ordre de grandeur du CAPEX

Cette partie vise à donner des ordres de grandeurs du coût d'installation d'une unité de traitement de liqueur noire, en fonction des trois technologies dont nous avons parlé dans ce manuscrit. Nous ne visons pas une étude technico-économique complète mais l'objectif est d'avoir quelques ordres de grandeurs à titre indicatif.

Pour le calcul du CAPEX, nous allons calculer celui d'une unité pouvant traiter la liqueur noire d'une usine moyenne de pâte à papier en France, soit de 1000 t/j de pâte. Ceci correspond à environ 1600 $t_{LN\text{sèche}}/j$, soit un débit humide de 8000 t_{LN}/j . Comme nous n'avons pas de données aux mêmes années ni aux mêmes capacités (i.e. taille d'installation), nous utiliserons les formules suivantes pour comparer les données [133, 134] :

- Mise à jour de la capacité : $CAPEX = CAPEX_{ref} * \left[\frac{Capacité}{capacité_{ref}} \right]^f$ avec f facteur d'extrapolation, choisit à 0,7. Cette extrapolation n'est pas exacte quand on dépasse un facteur de 3 de changement de capacité ;
- Mise à jour des coûts en fonction de l'année : $CAPEX_{2015} = CAPEX_{an X} * \frac{DCCI_{2015}}{DCCI_{an X}}$.
L'indice DCCI (Downstream Capital Costs Index) a été retenu car il prend en compte l'inflation et la variation du coût du travail;

Consonni et al [135, 17] définissent un CAPEX de 136 $M\$_{2005}$ pour une unité Tomlinson traitant 2722 $t_{LN\text{sèche}}/j$, ce qui, actualisé et adapté à la capacité étudiée, correspond à un CAPEX de **142 $M\$_{2015}$** . Cette valeur ne prend cependant pas en compte le CAPEX de l'étape d'évaporation.

S. Galera et F.J Gutiérrez Ortiz [136] définissent un CAPEX compris entre 11,7 et 12,7 $M\$_{2013}$ pour une unité de gazéification en eau supercritique de glycérol de 1 t_{sec}/h à 800 °C et 24 MPa (glycérol à 26,5%_{WT}, soit une capacité de 90,6 t_{hum}/j). Actualisé et adapté à la capacité étudiée, le CAPEX serait compris entre **260 et 282 $M\$_{2015}$** . Cependant l'unité est trop petite pour pouvoir utiliser cette formule, il y a presque un facteur 100 entre les deux unités, la valeur est donc peu fiable.

E. Gasafi et al [137] quant-à-eux proposent un CAPEX de 14,1 $M€_{2007}$ pour une unité de gazéification en eau supercritique de boues de STEP de 1 t_{sec}/h à 600 °C et 28 MPa (soit une capacité de 120 t_{hum}/j). Actualisé et adapté à la capacité étudiée, le CAPEX serait de **445 $M\$_{2015}$** . Cette valeur permet de mieux apprécier les incertitudes liées à ce type d'évaluation, qui sont très grandes.

Zhu et al [69] définissent un CAPEX de 275 $M\$_{2007}$ pour une unité de liquéfaction hydrothermale de bois de 2000 t_{sec}/j à 336 °C et 16,6 MPa (concentration à 15%, soit une

capacité de 13,3kt_{hum}/j). Dans notre cas, le CAPEX serait de **218 M\$**₂₀₁₅. Cette valeur est plus faible que celle de gazéification, ce qui est logique car la température et la pression étant plus faibles, la paroi du réacteur devra être moins épaisse et le matériau sera moins cher (utilisation de certains aciers inoxydables au lieu de l'inconel).

Cependant, les deux procédés hydrothermaux sont loin d'être industrialisés et l'estimation de leur CAPEX est très difficile. A l'étape du screening (modèle se basant sur la capacité), l'intervalle de certitude est de l'ordre de -50% / +100% [138]. Cette valeur d'incertitude n'est valable que pour la liquéfaction car les capacités de références sont trop faibles.

Enfin, comme le procédé Tomlinson est mature, l'incertitude est plus faible car réduite par des retours d'expérience: de l'ordre de -20% / + 30% [138].

De plus, chaque estimation a été faite à partir d'une ou de deux valeurs dont la fiabilité et la précision ne peuvent être bien définies. Ainsi les valeurs de CAPEX calculées ici ne peuvent pas être utilisées pour la prise de décision par rapport à la viabilité de ces technologies. Ils permettent cependant de supposer que les procédés hydrothermaux auront des coûts d'investissement plus élevés que le procédé Tomlinson.

5. Impact de la préhydrolyse

L'impact de la préhydrolyse sur le rendement énergétique pondéré et sur le rendement (massique) des monomères d'intérêt est donné Tableau E. 3. Deux liqueurs noires ont été comparées : une de feuillus préhydrolysé (LN8) et une de feuillus non préhydrolysé (LN10).

| Technologie | Effet de la préhydrolyse sur : | |
|---|--|--|
| | Rendement énergétique pondéré | Rendement des monomères d'intérêt |
| Evaporation + chaudière Tomlinson | <u>Augmentation</u> (40,3% au lieu de 36,1%) | Non applicable |
| Gazéification en eau supercritique | Forte <u>diminution</u> (15,5% au lieu de 24,7% à 470 °C / 1h) | <u>Similaire</u> (4,2 mg/g _{LN} au lieu de 4,6 mg/g _{LN} à 470 °C / 1h) |
| Liquéfaction hydrothermale | Forte <u>augmentation</u> (49,3% au lieu de 38,7% à 280 °C / 1h) | <u>Augmentation</u> (28,4 mg/g _{LN} au lieu de 21,9 mg/g _{LN} à 250 °C / 1h) |

Tableau E. 3. Influence de la préhydrolyse du bois sur la valorisation de la liqueur noire

En conclusion, la préhydrolyse du bois est bénéfique dans le cadre de la liquéfaction hydrothermale et du procédé Tomlinson, et pénalise la gazéification en eau supercritique. En effet, la plus grande proportion en composé aromatique va pénaliser la conversion en gaz dans le cas de la gazéification. Dans le cas de la liquéfaction, elle va favoriser le rendement en molécules d'intérêt.

6. Impact du type de bois (feuillus et résineux)

L'influence du type de bois sur le rendement énergétique pondéré et sur le rendement (massique) des monomères d'intérêt est donné Tableau E. 3. Deux liqueurs noires ont été comparées : une de feuillus préhydrolysé (LN8) et une de résineux préhydrolysé (LN9).

| Technologie | Effet du type de bois sur : | |
|---|--|---|
| | Rendement énergétique pondéré | Rendement des monomères d'intérêt |
| Evaporation + chaudière Tomlinson | <u>Pas de différence significative</u> (40,3% pour RX, 40,4% pour FS) | Non applicable |
| Gazéification en eau supercritique | <u>Plus faible pour RX</u> (12,8% au lieu de 15,5% pour le FS à 470 °C / 1h) | <u>Plus faible pour RX</u> (3,7 mg/g _{LN} au lieu de 4,2 mg/g _{LN} pour le FS à 470 °C / 1h) |
| Liquéfaction hydrothermale | <u>Meilleur pour le FS</u> (49,3% au lieu de 4,9% pour le RX à 280 °C / 1h) | <u>Meilleur pour le FS</u> (28,4 mg/g _{LN} au lieu de 21,1 mg/g _{LN} pour le RX à 250 °C / 1h) + grande sélectivité pour le gaïacol avec RX (19,6 mg/g _{LN} au lieu de 11,7 mg/g _{LN} pour le FS à 250 °C / 1h) |

Tableau E. 4. Influence de la préhydrolyse du bois sur la valorisation de la liqueur noire

Ainsi, l'utilisation de résineux pénalise les rendements énergétiques et monomères des deux procédés hydrothermaux car il possède plus de liaisons C-C que le bois de feuillus.

7. Traitement de l'eau

Le bouclage du bilan en eau sera un élément prépondérant pour la viabilité du procédé. En effet, la consommation moyenne d'eau d'une usine de pâte à papier kraft (non blanchie) est de 14-80 m³/adt de pâte alors que la commission européenne recommande une consommation comprise entre 15 et 40 m³/adt [139].

Après la chaudière Tomlinson, de l'eau est ajoutée au salin pour former la liqueur verte qui est principalement composée de Na₂CO₃ à 13,5%_{WT} [3]. Le Na₂CO₃ est converti en NaOH par le procédé de caustification, décrit dans l'étude bibliographique (cf. partie A.1.4.4).

La phase aqueuse après liquéfaction et gazéification va contenir le sodium et les carbonates pouvant être ensuite directement caustifiés pour régénérer la soude. Cependant, la phase aqueuse va encore contenir un certain pourcentage de matière organique. En particulier, des composés aromatiques vont rester en phase aqueuse et pourraient pénaliser la cuisson du bois ainsi que caustification. Aussi des stratégies pour recycler cette phase aqueuse doivent être envisagées, afin de réduire les coûts de traitement de l'eau : la caustification directe de la phase aqueuse et l'impact de la pollution de la liqueur blanche sur la cuisson de la pâte devront être évalués.

Conclusion

Le tableau suivant permet de synthétiser la comparaison de ces trois procédés :

| | Procédé Tomlinson | Gazéification en eau supercritique | Liquéfaction hydrothermale |
|--|------------------------------------|---|---|
| Régénération du Na | 96,6% | 97% ($\pm 7\%$) | 97,3% ($\pm 6,7\%$) |
| Rendement énergétique pondéré | référence | inférieur (essais à haute température nécessaires) supérieur si combustion du char | jusqu'à 22% supérieur |
| production de molécules d'intérêt | aucune | très peu (phénol, crésols) | phénol, catéchol, gaïacol et syringol $\leq 28,4$ kg/t _{LN sèche} |
| impact de la préhydrolyse | PCI plus élevé, meilleur rendement | pénalise la conversion en gaz et le rendement énergétique | améliore le rendement énergétique et la production de molécules d'intérêt |
| impact du type de bois | peu d'impact | rendement énergétique meilleur pour le FS | rendement énergétique et productions de molécules d'intérêt meilleurs pour le FS, plus grande sélectivité de gaïacol pour le RX |
| recyclage de l'eau | coût énergétique | Retraitement de la phase aqueuse à étudier | |

Tableau E. 5. Comparaison des procédés Tomlinson, de gazéification en eau supercritique et de liquéfaction hydrothermale de liqueur noire

La liquéfaction semble donc être le meilleur procédé de traitement de la liqueur noire dans le cadre de la bioraffinerie papetière dont nous avons parlé précédemment : le rendement énergétique est meilleur que le procédé Tomlinson et la récupération du Na est similaire. De plus la liquéfaction permet la production de molécules d'intérêt avec des rendements intéressants, permettant un revenu supplémentaire à l'usine. Cependant, le CAPEX est a priori supérieur à celui du procédé Tomlinson bien que les incertitudes soient trop élevées pour que ce critère permette une décision sur la viabilité du procédé.

De plus, le rendement énergétique et la production de molécules d'intérêt ne sont pas maximisés par les mêmes conditions et une étude technico-économique détaillée serait nécessaire pour déterminer les conditions optimales de rentabilité du procédé, intégré au procédé papetier.

La préhydrolyse quant-à-elle montre des impacts positifs sur les rendements énergétiques et de molécules d'intérêt, validant le modèle de bioraffinerie papetière décrit dans l'introduction. Enfin, la liquéfaction ne semble pas adaptée à la valorisation énergétique de liqueur noire de résineux car elle ne permet pas de gain énergétique et le rendement en molécules est faible.

**CONCLUSION GENERALE
ET
PERSPECTIVES**

Le concept de bioraffinerie papetière se développe pour répondre à de nombreux challenges :

- la meilleure utilisation d'une ressource naturelle et renouvelable, le bois ;
- le développement de procédés plus propres et écoresponsables ;
- l'obtention d'une ressource alternative au pétrole pour la production de produits chimiques.

Des sucres peuvent être extraits des hémicelluloses, des composés aromatiques de la lignine du bois. De plus, ceux-ci peuvent apporter un revenu complémentaire aux usines européennes, pouvant améliorer leur compétitivité face aux pays où le coût du bois est beaucoup plus faible.

Dans le cadre du développement de ce concept, la préhydrolyse du bois permet d'extraire les sucres des hémicelluloses, et de développer un procédé de mise en pâte sans soufre. Ce procédé est notamment étudié dans la thèse de Claire Monot au LGP2 : « Bioraffinerie papetière : mise au point de cuisson sans soufre dans l'objectif de valoriser la liqueur noire par gazéification ».

La suppression du soufre dans le procédé papetier va permettre la production de liqueur noire sans soufre et simplifier sa valorisation. Des procédés alternatifs à la chaudière Tomlinson pourront être alors envisagés. Les procédés hydrothermaux comme la gazéification en eau supercritique et la liquéfaction hydrothermale ont été étudiés dans ce travail. En effet, ils utilisent les propriétés de l'eau à haute température et à haute pression, qui se comporte alors à la fois comme un réactif et un solvant.

L'objectif de ce travail de thèse est d'étudier la faisabilité de la valorisation hydrothermale de la liqueur noire par deux procédés : la gazéification en eau supercritique et la liquéfaction hydrothermale. Ces deux procédés sont ensuite comparés au procédé actuel de valorisation de liqueur noire (concentration par évaporation puis combustion dans la chaudière Tomlinson). Les principaux critères utilisés sont : le rendement énergétique, le recyclage du sodium et la production de molécules d'intérêt. De plus, les principaux mécanismes réactionnels sont identifiés.

La gazéification en eau supercritique a été étudiée en réacteur batch. Un gaz, principalement composé de H₂, CH₄ et CO₂, a été formé. Les aldéhydes provenant de la dégradation acides carboxyliques issus des hémicelluloses vont faciliter la connexion entre les composés aromatiques issus de la lignine et favoriser la formation de char.

De plus, les réactions de formation de gaz et de char (solide) sont compétitives. L'augmentation de la température, la dilution, et une chauffe rapide permettent d'améliorer le rendement en gaz et donc l'efficacité énergétique du procédé.

Cependant, malgré un système de chauffe rapide par injection, le taux de conversion reste faible en raison de la stabilité des composés aromatiques dans la gamme de température étudiée. Des essais à des températures supérieures à 600 °C dans un réacteur continu en construction au CEA de Grenoble devront être faits pour valider les hypothèses.

Le bois de feuillus non préhydrolysé apparaît comme le type de bois permettant les meilleurs rendements énergétiques dans la gamme de température étudiée, car, les composés issus des hémicelluloses (principalement des acides carboxyliques), qui sont en quantité plus importante dans la liqueur noire, sont plus faciles à gazéifier que les composés aromatiques.

Nous avons vu que la formation de char était le principal verrou, réduisant le rendement en gaz. Bien que la combustion du char dans une chaudière auxiliaire puisse être envisagée, ce qui permet d'avoir de bons rendements énergétiques comparé au procédé, cela complexifiera considérablement le procédé. Cependant, la production d'un combustible solide n'est pas l'objectif de ce travail, et le procédé de gazéification en eau supercritique est trop complexe et coûteux (température et pressions élevées) pour que sa valorisation énergétique provienne principalement de la combustion d'un solide. Cela pourrait être fait à des températures et pressions plus douces (par carbonisation hydrothermale).

La suppression du char est donc un enjeu technologique de ce procédé. Celle-ci peut être envisagée par une chauffe rapide à des températures élevées (> 600 °C). La liqueur noire apparaît alors, aux yeux de la littérature, comme une biomasse idéale à gazéifier à haute température :

- sa concentration est proche de 20%, ce qui est considéré comme un optimum technologique [22] ;
- la lignine est souvent extraite du bois par un procédé proche au procédé papetier puis purifiée et séchée avant d'être re-solubilisée pour la gazéification. La gazéification directe de la liqueur noire sur site permet de minimiser la complexité du procédé et de faciliter l'approvisionnement de la ressource, qui est déjà en place dans l'usine ;
- celle-ci est composée principalement de composés phénoliques et d'acides carboxyliques. Or Matsumura a très récemment démontré que les acides carboxyliques (comme l'acide formique et acétique) peuvent capter les radicaux provenant de la lignine et diminuer la formation de char à haute température [140].

Ainsi la liqueur noire contient ces capteurs de radicaux (hémicelluloses dégradées) et sa gazéification produire moins de char que celle de la lignine seule.

Nous avons ensuite étudié la liquéfaction hydrothermale de la liqueur noire en réacteur batch. Les résultats montrent qu'il se produit une hydrolyse de la lignine qui permet la formation de fragments réactifs pouvant être ensuite dégradés jusqu'à former des monomères aromatiques, principalement du phénol, du catéchol, du gaïacol et du syringol. La production de ces molécules d'intérêt peut atteindre les 28 mg/g_{LN}.

Les fragments réactifs peuvent aussi être connectés par des composés aliphatiques provenant de la dégradation de la lignine et des acides carboxyliques de la liqueur noire. Ces composés de plus haut poids moléculaire forment le biocrude. La combustion de celui-ci permet d'obtenir des rendements énergétiques meilleurs que le procédé Tomlinson pour le bois de feuillus préhydrolysé (à 280 et 310 °C).

La liqueur noire de feuillus préhydrolysé apparaît comme la meilleur candidate à la liquéfaction hydrothermale puisqu'elle présente les meilleurs rendements énergétiques et la plus grande production en molécules d'intérêt.

L'extraction par un solvant d'une biohuile, contenant les molécules d'intérêt, à partir du biocrude est possible. Bien que le rendement de celles-ci soit faible, cette extraction pourrait permettre l'augmentation de la production de molécules d'intérêt sans pénaliser le rendement énergétique de l'usine. Cependant le rendement en biohuile est alors extrêmement faible, et des études complémentaires devront être faites afin de déterminer si l'extraction de la biohuile est rentable ou non.

Le procédé d'extraction des molécules d'intérêt à partir de la phase aqueuse, qui n'a pas pu être étudié dans ce travail, est un facteur important pour la viabilité du procédé. Par exemple, si leur extraction se fait pas le biais d'un solvant organique, il serait plus intéressant de le faire avant la filtration séparant la phase aqueuse du biocrude, ce qui permettra de maximiser le rendement en molécules d'intérêt sans pénaliser excessivement le rendement énergétique. D'autres procédés d'extraction sont envisageables (par membrane ou nanofiltration [141] par exemple).

Enfin, le recyclage de la phase aqueuse est indispensable à la viabilité du procédé et sa faisabilité devra être vérifiée lors d'un travail ultérieur. En effet, la phase aqueuse est riche en composés organiques qui ne seront pas tous extraits et valorisés. Le traitement de cette phase aqueuse devra être validé expérimentalement, ainsi que la récupération du sodium dans l'optique de régénération de la soude.

De nombreux scénarii de bioraffinerie papetière sont proposés dans ce travail. En effet, de nombreux choix devront être faits: type de bois, préhydrolyse, procédé de valorisation de la liqueur noire (liquéfaction ou gazéification) et conditions du procédé (température, pression). Dans tous les cas, la régénération du sodium est théoriquement satisfaisante. Une étude technico-économique devrait permettre d'identifier les chemins les plus rentables et de donner des valeurs de CAPEX plus précises que celles calculées ici. De plus, des essais dans un pilote en continu de plus grande capacité permettra de valider ou non les conclusions présentées ici.

A la vue des résultats présentés, l'option qui paraît la plus pertinente est la liquéfaction d'une liqueur noire de feuillus préhydrolysé, permettant à 280 °C un rendement supérieur au procédé Tomlinson avec un rendement en molécules d'intérêt qui n'est certes pas maximal (il est maximal à 250 °C) mais reste encore bon. Ce scénario est d'autant plus pertinent que la préhydrolyse de bois de feuillus suivi d'un procédé de cuisson sans soufre permet de produire une pâte cellulosique correctement délignifiée [9].

Bibliographie

- [1] D. Lachenal, «Cours de génie de fabrication des pâtes,» G-INP Pagora, Grenoble, 2011.
- [2] D. Fengel et G. Wegener, Wood: chemistry, ultrastructure, reactions, Munich, Allemagne: De Gruyter, 1984.
- [3] VTT, «Recovery boiler - general,» Knowpulp, 2007. [En ligne]. Available: http://www.knowpulp.com/english/demo/english/pulping/recovery_boiler/1_general/frame.htm. [Accès le mars 2013].
- [4] E. Sjöström et R. Alen, Analytical Methods in Wood Chemistry, Pulping and Papermaking, Berlin: Springer, 1998.
- [5] T. N. Adams, Kraft recovery boilers, Tappi press, AF&PA, 1997.
- [6] C. Chirat, D. Lachenal et M. Sanglard, «Extraction of xylans from hardwood chips prior to kraft cooking,» *Process Biochemistry*, vol. 47, n° 13, pp. 381-385, 2012.
- [7] C. Monot, B. Evangelista et C. Chirat, «Relationship between lignin-carbohydrates complexes (LCC) from chips and pulps and their,» chez *International Pulp Bleaching Conference*, Grenoble, 2014.
- [8] J. Boucher, C. Chirat et D. Lachenal, «Extraction of hemicelluloses from wood in a pulp biorefinery, and subsequent fermentation into ethanol,» *Energy Conversion and Management*, vol. 88, pp. 1120-1126, 2014.
- [9] M. Sanglard, C. Chirat, B. Jarman et D. Lachenal, «Biorefinery in a pulp mill: Simultaneous production of cellulosic fibers from Eucalyptus globulus by soda-anthraquinone cooking and surface-active agents,» *Holzforschung*, vol. 67, n° 15, pp. 481-488, 2013.
- [10] G. Gea, M. B. Murillo, J. Arauzo et W. J. Frederick, «Swelling behavior of black liquor from soda pulping of wheat straw,» *Energy and Fuels*, vol. 17, pp. 46-53, 2003.
- [11] J. Gullichsen, J. Paulapuro et E. Vakkilainen, Chemical pulping. Books 6A and 6B, Papermaking Science and Technology, Helsinki: Fapet Oy, 1999.
- [12] R. P. Green et G. Hough, Chemical recovery in the alkaline pulping processes, third ed, Atlanta: TAPPI Press, 1998.
- [13] M. Naqvi, J. Yan et E. Dahlquist, «Black liquor gasification integrated in pulp and paper mills: A critical review,» *Bioresource Technology*, vol. 101, p. 8001-8015, 2010.
- [14] D. Parrish, «Black Liquor Recovery Boilers - An Introduction,» The national board of boiler and pressure vessel inspectors, 1998. [En ligne]. Available: <http://www.nationalboard.org/index.aspx?pageID=164&ID=231>. [Accès le 03 2013].
- [15] B. Blackwell et T. King, Chemical reaction in kraft recovery boilers, Vancouver: Sandwell, 1985.
- [16] M. Bardin, «Etude de l'encrassement de la chaudière à liqueur noire. Action du MnO₂ sur le blanchiment. (Projet de fin d'étude),» INPG EFPG, International paper - usine de Saillat, 2002.
- [17] S. Consonni, R. E. Katofsky et E. D. Larson, «A gasification-based biorefinery for the pulp and paper industry,» *Chemical Engineering Research and Design*, vol. 87, p. 1293-1317, 2009.
- [18] C. Lévy, «Les techniques de cogénération,» Techniques de l'Ingénieur, Sources d'énergie hors nucléaire, 1996.
- [19] G. Comodi, L. Cioccolanti, L. Pelagalli, M. Renzi, S. Vagni et F. Caresana, «A survey of cogeneration in the Italian pulp and paper sector,» *Applied Thermal Engineering*, vol. 54, pp. 336-344, 2013.

- [20] Copacel, «Les statistiques de l'industrie papetière française - 2011.,» 2012.
- [21] Copacel, «L'industrie papetière : rapport développement durable - 2008,» 2009.
- [22] A. Peterson, F. Vogel, R. Lachance, M. Froling, M. Antal et J. Tester, «Thermochemical biofuel production in hydrothermal media: A review of sub- and supercritical water technologies,» *Energy & Environmental Science*, vol. 1, p. 32–65, 2008.
- [23] A. Kruse, «Hydrothermal biomass gasification (Review),» *The Journal of Supercritical Fluids*, vol. 49, pp. 391-399, 2009.
- [24] A. Kruse et N. Dahmen, «Water – A magic solvent for biomass conversion,» *Journal of Supercritical Fluids*, vol. 96, pp. 36-45, 2015.
- [25] G. Akgul et A. Kruse, «Influence of salts on the subcritical water-gas shift reaction,» *The Journal of Supercritical Fluids*, vol. 66, pp. 207-214, 2012.
- [26] Y. Matsumura, T. Minowa, B. Potic et A. Kruse, «Biomass gasification in near- and supercritical water: Status and prospects,» *Biomass and Bioenergy*, vol. 29, pp. 269-292, 2005.
- [27] E. Dinjus, A. Kruse et N. Troger, «Hydrothermal Carbonization – 1. Influence of Lignin in Lignocelluloses,» *Chemical Engineering & Technology*, vol. 34, p. 2037–2043, 2011.
- [28] L. P. Xiao, Z. J. Shi, F. Xu et R. C. Sun, «Hydrothermal carbonization of lignocellulosic biomass,» *Bioresource Technology*, vol. 118, p. 619–623, 2012.
- [29] Y. Matsumura, M. Harada, H. Komiyama, Y. Yoshida et H. Ishitani, «Biomass Gasification in Supercritical Water with Partial Oxidation,» *Journal of the Japan Institute of Energy*, vol. 82, pp. 919-925, 2003.
- [30] F. Ondze, «Gazéification de biomasse humide en eau supercritique : approches expérimentales et études énergétiques,» Thèse en Génie des procédés, Aix Marseille Université, 2012.
- [31] A. Leybros, «Etude de la destruction de systèmes polyphasiques en milieu eau supercritique,» Thèse en Sciences de l'environnement, Université Paul Cezanne Aix-Marseille III, 2009.
- [32] S. S. Toor, L. Rosendhal et A. Rudolf, «Hydrothermal liquefaction of biomass: A review of subcritical water technologies.,» *Energy*, vol. 36, pp. 2328-2342, 2011.
- [33] D. C. Elliott, *Thermochemical Processing of Biomass: Conversion into Fuels, Chemicals and Power. Chapter 7: Hydrothermal Processing*, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2011.
- [34] W. L. Marshall et E. U. Franck, «Ion Product of Water Substance, 0-1000 °C, 1-10000 bars,» *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, vol. 10, n° 12, pp. 295-304, 1981.
- [35] E. Schmidt, *Properties of Water and Steam in SI-Units*, Berlin: Springer-Verlag, 1977.
- [36] M. Uematsu et E. U. Franck, «Static Dielectric Constant of Water and Steam,» *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, vol. 9, n° 14, pp. 1291-1306, 1980.
- [37] D. C. Elliott, P. Biller, A. B. Ross, A. J. Schmidt et S. B. Jones, «Hydrothermal liquefaction of biomass: Developments from batch to continuous process (Review),» *Bioresource Technology*, vol. 178, pp. 147-156, 2015.
- [38] «Water - Thermal Properties,» the Engineering ToolBox, [En ligne]. Available: http://www.engineeringtoolbox.com/water-thermal-properties-d_162.html. [Accès le 01 04 2015].
- [39] R. Beauchet, F. Monteil-Rivera et J. M. Lavoie, «Conversion of lignin to aromatic-based chemicals (L-chems) and biofuels (L-fuels),» *Bioresource Technology*, vol. 121, pp. 328-334, 2012.
- [40] S. Cheng, Z. Yuan, M. Leitch, M. Anderson et C. C. Xu, «Highly efficient de-polymerization of organosolv lignin using a catalytic hydrothermal process and production of phenolic resins/adhesives with the depolymerized lignin as a substitute for phenol at a high substitution ratio,» *Industrial Crops and Products*, vol. 44, pp. 315-322, 2013.
- [41] D. Schmiel, G. Unkelbach, J. Graf et R. Schweppe, «Studies in catalyzed hydrothermal degradation processes on Sulphur-free Lignin and extractive separation of aromatics

- SYNTHONs,» chez *Nordic Wood Biorefinery Conference*, Helsinki, Finlande, 2009.
- [42] K. Okuda, M. Umetsu, S. Takami et T. Adschiri, «Disassembly of lignin and chemical recovery - Rapid depolymerization of lignin without char formation in water-phenol mixtures,» *Fuel Processing Technology*, vol. 85, pp. 803-813, 2004.
- [43] S. H. Lee et T. Ohkita, «Rapid wood liquefaction by supercritical phenol,» *Wood Science and Technology*, vol. 37, pp. 29-38, 2003.
- [44] Y. Yu, X. Lou et H. Wu, «Some recent advances in hydrolysis of biomass in hot-compressed water and its comparisons with other hydrolysis methods,» *Energy and Fuels*, vol. 22, n° 11, pp. 46-60, 2008.
- [45] A. Liu, Y. K. Park, Z. Huang, B. Wang, R. O. Ankumah et P. K. Biswas, «Product identification and distribution from hydrothermal conversion of walnut shells,» *Energy and Fuels*, vol. 20, n° 12, pp. 446-454, 2006.
- [46] Wahyudiono, M. Sasaki et M. Goto, «Recovery of phenolic compounds through the decomposition of lignin in near and supercritical water,» *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, vol. 47, pp. 1609-1619, 2008.
- [47] B. Zhang, M. von Keitz et K. Valentas, «Thermochemical liquefaction of high-diversity grassland perennials,» *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 84, pp. 18-24, 2009.
- [48] S. Karagöz, T. Bhaskar, A. Muto et Y. Sakata, «Hydrothermal upgrading of biomass: Effect of K₂CO₃ concentration and biomass/water ratio on products distribution,» *Bioresource Technology*, vol. 97, n° 11, pp. 90-98, 2006.
- [49] C. Chirat, *Cours de bioproduits*, Grenoble-INP Pagora, 2012.
- [50] M. Sasaki, Z. Fang, Y. Fukushima et T. Adschiri, «Dissolution and hydrolysis of cellulose in subcritical and supercritical water,» *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 39, n° 18, pp. 2883-2890, 2000.
- [51] H. Rasmussen, H. R. Sørensen et A. S. Meyer, «Formation of degradation compounds from lignocellulosic biomass in the biorefinery: Sugar reaction mechanisms,» *Carbohydrate Research*, vol. 385, pp. 45-57, 2014.
- [52] S. Yin, A. K. Mehrotra et Z. Tan, «Alkaline hydrothermal conversion of cellulose to bio-oil: Influence of alkalinity on reaction pathway change,» *Bioresource Technology*, vol. 102, n° 11, pp. 6605-6610, 2011.
- [53] T. M. Aida, K. Tajima, M. Watanabe, Y. Saito, K. Kuroda, T. Nonaka, H. Hattori, R. L. Smith Jr et K. Arai, «Reactions of d-fructose in water at temperatures up to 400 °C and pressures up to 100 MPa,» *Journal of Supercritical Fluids*, vol. 42, n° 11, pp. 110-119, 2007.
- [54] T. L.-K. Yong et Y. Matsumara, «Kinetic analysis of lignin hydrothermal conversion in sub- and supercritical water,» *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 52, n° 116, pp. 5626-5639, 2013.
- [55] R. J. A. Gosselink, F. van der Klis, L. van Haveren et D. S. van Es, «Hydrothermal hydrogen-free conversion of lignin in key aromatics,» chez *European Workshop on Lignocellulosics and Pulp*, Séville, 2014.
- [56] S. Kudo, Y. Hachiyama, Y. Takashima, J. Tahara, S. Idesh, K. Norinaga et J.-I. Hayashi, «Catalytic hydrothermal reforming of lignin in aqueous alkaline medium,» *Energy and Fuels*, vol. 28, pp. 76-85, 2014.
- [57] J. Barbier, N. Charon, N. Dupassieux, A. Loppinet-Serani, C. Mahé, J. Ponthus, M. Courtiade, A. Ducrozet, A. A. Quoineaud et F. Cansell, «Hydrothermal conversion of lignin compounds. A detailed study of fragmentation and condensation reaction pathways,» *Biomass & Bioenergy*, vol. 46, pp. 479-491, 2012.
- [58] L. Zhang, C. Xu et P. Champagne, «Overview of recent advances in thermo-chemical conversion of biomass,» *Energy Conversion and Management*, vol. 5, n° 1969-982, p. 51, 2012.
- [59] P. Daorattanachai, N. Viriya-empikul, N. Laosiripojana et K. Faungnawakij, «Effects of Kraft

- lignin on hydrolysis/dehydration of sugars, cellulosic and lignocellulosic biomass under hot compressed water,» *Bioresource Technology*, vol. 144, pp. 504-512, 2013.
- [60] I. F. Grigoras, J. Hoffmann, L. A. Rosendahl, S. S. Toor, T. H. Pederson et Z. Zhu, «Hydrothermal Processing of Lignin for Bio-Crude Production,» chez *European Biomass Conference and Exhibition*, Copenhagen, 2013.
- [61] J. M. Bouvier, M. Gelus et S. Maugendre, «Wood liquefaction-An overview,» *Applied Energy*, vol. 30, n° 12, pp. 85-98, 1988.
- [62] F. Goudriaan, B. van der Beld, F. R. Boerefijn et G. M. Bos, *Progress in Thermochemical Biomass Conversion. Chapter 108: Thermal efficiency of the HTU@ Process for Biomass Liquefaction*, Oxford: Blackwell Science Ltd, 2011.
- [63] L. J. Sealock, D. C. Elliott, E. G. Baker, A. G. Fassbender et L. J. Silva, «Chemical Processing in High-Pressure Aqueous Environments. 5. New Processing Concepts,» *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 35, pp. 4111-4118, 1996.
- [64] R. P. Nielsen, G. Olofsson et E. G. Sogaard, «CatLiq - High pressure and temperature catalytic conversion of biomass: The CatLiq technology in relation to other thermochemical conversion technologies,» *Biomass and Bioenergy*, vol. 39, pp. 399-402, 2012.
- [65] Altaca, ALTACA Environmental Technologies & Energy Inc., 2014. [En ligne]. Available: <http://www.altacaenerji.com/en/CatliqTeknolojisi.html>. [Accès le 07 2015].
- [66] B. Lemley, «Anything Into Oil,» *Discover*, 2 Avril 2006.
- [67] M. Sugano, H. Takagi, K. Hirano et K. Mashimo, «Hydrothermal liquefaction of plantation biomass with two kinds of wastewater from paper industry,» *Journal of Materials Science*, vol. 43, n° 17, pp. 2476-2486, 2008.
- [68] H. Boucard, «Contributions to the understanding of hydrothermal processes. Application to Black Liquor,» Thèse en Génie des procédés et de l'Environnement, Université de Toulouse, 2014.
- [69] Y. Zhu, M. J. Bidy, S. B. Jones, D. D. Elliott et A. J. Dchmidt, «Techno-economic analysis of liquid fuel production from woody biomass via hydrothermal liquefaction (HTL) and upgrading,» *Applied Energy*, vol. 129, pp. 384-394, 2014.
- [70] I. M. Daraban, T. H. Pedersen, L. A. Rosendahl, A. L. Jensen, C. U. Jensen, K. M. Rasmussen et S. S. Nielsen, «Modeling Black Liquor Hydrothermal Liquefaction in Aspen Plus®,» chez *European Biomass Conference and Exhibition*, Hambourg, 2014.
- [71] O. Boutin et J. C. Ruiz, «Gazéification de biomasse en eau supercritique,» *Techniques de l'Ingénieur, chimie verte*, 2013.
- [72] A. Sinag, A. Kruse et P. Maniam, «Hydrothermal conversion of biomass and different model compounds,» *The Journal of Supercritical Fluids*, vol. 71, pp. 80-85, 2012.
- [73] M. Mozaffarian, E. P. Deurwaarder et S. Kersten, «“Green Gas” (SNG) production by supercritical gasification of biomass,» *ECN Biomass*, Twente Iniversity, 2004.
- [74] S. Galera et F. J. Gutiérrez Ortiz, «Techno-economic assessment of hydrogen and power production from supercritical water reforming of glycerol,» *Fuel*, vol. 144, pp. 307-316, 2015.
- [75] Q. Wu Yu, «Etude de procédés de conversion de biomasse en eau supercritique pour l'obtention d'hydrogène. Application au glucose, glycérol et bio-glycérol,» Thèse en Génie des procédés et de l'environnement, Université de Toulouse, 2012.
- [76] Y. Yoshida, K. Dowaki, Y. Matsumara, R. Matsushashi, D. Li, H. Ishitani et H. Komiyama, «Comprehensive comparison of efficiency and CO₂ emissions between biomass energy conversion technologies — position of supercritical water gasification in biomass technologies,» *Biomass and Bioenergy*, vol. 25, n° 13, pp. 257-272, 2003.
- [77] S. Kersten, B. Potic, W. Prins et W. P. Van Swaaij, «Gasification of model compounds and wood in hot compressed water,» *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 45, p. 4196-4177, 2006.
- [78] J. Barbier, N. Charon, N. Dupassieux, A. Loppinet-Serani et L. Mahé, «Hydrothermal

- conversion of glucose in a batch reactor. A detailed study of an experimental key-parameter: The heating time,» *The Journal of Supercritical Fluids*, vol. 58, pp. 114-120, 2011.
- [79] C. M. Huelsman et P. E. Savage, «Intermediates and kinetics for phenol gasification in supercritical water,» *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 14, n° 18, pp. 2090-2910, 2012.
- [80] F. L. Resende, *Supercritical water gasification of biomass*, The University of Michigan: Thèse en Chemical Engineering, 2009.
- [81] D. A. Cantero, D. Bermejo et M. J. Cocero, «High glucose selectivity in pressurized water hydrolysis of cellulose using ultra-fast reactors,» *Bioresource Technology*, vol. 135, pp. 697-703, 2013.
- [82] A. Kruse, A. Krupka, V. Scharzkopf, C. Gamard et T. Henningsen, «Influence of Proteins on the Hydrothermal Gasification and Liquefaction of Biomass. 1. Comparison of Different Feedstocks,» *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 44, p. 3013–3020, 2005.
- [83] J. Yu et P. E. Savage, «Decomposition of Formic Acid under Hydrothermal Conditions,» *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 37, n° 11, pp. 2-10, 1998.
- [84] B. Kabyemela, T. Adschiri, R. Malaluan et K. Arai, «Glucose and Fructose Decomposition in Subcritical and Supercritical Water: Detailed Reaction Pathway, Mechanisms, and Kinetics,» *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 38, p. 2888–2895, 1999.
- [85] A. Chuntanapum et Y. Matsumura, «Char formation mechanism in supercritical water gasification process: A study of model compounds,» *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 49, p. 4055–4062, 2010.
- [86] L. Fiori, M. Valbusa et D. Castello, «Supercritical water gasification of biomass for H₂ production: Process design,» *Bioresource Technology*, vol. 121, pp. 139-147, 2012.
- [87] Z. Fang, T. Sato, J. Smith, H. Inomata, K. Arai et J. A. Kozinski, «Reaction chemistry and phase behavior of lignin in high-temperature and supercritical water,» *Bioresource Technology*, vol. 99, pp. 3424-3430, 2008.
- [88] F. Resende, S. Fraley, M. Berger et P. Savage, «Noncatalytic Gasification of Lignin in Supercritical Water,» *Energy & Fuels*, vol. 22, pp. 1328-1334, 2008.
- [89] M. Osada, T. Sato, M. Watanabe et K. Arai, «Catalytic gasification of wood biomass in subcritical and supercritical water,» *Combustion Science and Technology*, vol. 178, pp. 537-552, 2013.
- [90] M. Osada, T. Sato, M. Watanabe, T. Adschiri et K. Arai, «Low-Temperature Catalytic Gasification of Lignin and Cellulose with a Ruthenium Catalyst in Supercritical Water,» *Energy & Fuels*, vol. 18, pp. 327-333, 2004.
- [91] K. Ehara, S. Saka et H. Kawamoto, «Characterization of the lignin-derived products from wood as treated in supercritical water,» *Journal of Wood Science*, vol. 48, pp. 320-325, 2002.
- [92] H. Pinkowska, P. Wolak et A. Zlocinska, «Hydrothermal decomposition of alkali lignin in sub- and supercritical water,» *Chemical Engineering Journal*, vol. 187, pp. 410-414, 2012.
- [93] Wahyudiono, M. Sasaki, T. Kanetake et M. Goto, «Decomposition of a Lignin Model Compound under Hydrothermal Conditions,» *Chemical Engineering and Technology*, vol. 8, p. 1113–1122, 2007.
- [94] G. Gonzalez, J. Salvado et D. Montané, «Reactions of vanillic acid in sub- and supercritical water,» *Journal of Supercritical Fluids*, vol. 31, pp. 57-66, 2004.
- [95] A. Kruse, P. Maniam et F. Spieler, «Influence of Proteins on the Hydrothermal Gasification and Liquefaction of Biomass. 2. Model Compounds,» *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 46, pp. 87-96, 2007.
- [96] C. M. Huelsman et P. E. Savage, «Reaction pathways and kinetic modeling for phenol gasification in supercritical water,» *The Journal of Supercritical Fluids*, vol. 81, pp. 200-209, 2013.
- [97] D. Castello, A. Kruse et L. Fiori, «Supercritical water gasification of glucose/phenol mixtures

- as model compounds for ligno-cellulosic biomass,» *Chemical Engineering Transactions*, vol. 37, pp. 193-198, 2014.
- [98] F. L. Resende et P. E. Savage, «Kinetic model for noncatalytic supercritical water gasification of cellulose and lignin,» *AIChE Journal*, vol. 56, pp. 2412-2420, 2010.
- [99] T. Yoshida et Y. Matsumura, «Gasification of cellulose, xylan, and lignin mixtures in supercritical water,» *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 40, pp. 5469-5474, 2001.
- [100] E. Weiss-Hortala, A. Kruse, C. Ceccarelli et R. Barna, «Influence of phenol on glucose degradation during supercritical water gasification,» *The Journal of Supercritical Fluids*, vol. 53, pp. 42-47, 2010.
- [101] D. Castello, A. Kruse et L. Fiori, «Low temperature supercritical water gasification of biomass constituents: Glucose/phenol mixtures,» *Biomass & Bioenergy*, vol. 73, pp. 84-94, 2015.
- [102] M. Osada, N. Hiyoshi, O. Sato, K. Arai et M. Shirai, «Effect of Sulfur on Catalytic Gasification of Lignin in Supercritical Water,» *Energy & Fuels*, vol. 21, pp. 1400-1405, 2007.
- [103] Y. Izumizaki, K. C. Park, Y. Tachibana, H. Tomiyasu et Y. Fuji, «Organic decomposition in supercritical water by an aid of ruthenium (iv) oxide as a catalyst-exploitation of biomass resources for hydrogen production,» *Progress in nuclear energy*, vol. 47, n° %1544-552, 2005.
- [104] C. Cao, L. Guo, H. Jin, Y. Lu et X. Zhang, «The influence of alkali precipitation on supercritical water gasification of glucose and the alkali recovery in fluidized-bed reactor,» *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 38, p. 13293–13299, 2013.
- [105] A. Kruse, D. Forchheim, M. Gloede, F. Ottinger et J. Zimmermann, «Brines in supercritical biomass gasification: 1. Salt extraction by salts and the influence on glucose conversion,» *Journal of Supercritical Fluids*, vol. 53, pp. 64-71, 2010.
- [106] C. Cao, L. Guo, Y. Chen, S. Guo et Y. Lu, «Hydrogen production from supercritical water gasification of alkaline wheat straw pulping black liquor in continuous flow system,» *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 36, p. 13528–13535, 2011.
- [107] M. Schubert, J. Aubert, J. B. Muller et F. Vogel, «Continuous salt precipitation and separation from supercritical water. Part 3: Interesting effects in processing type 2 salt mixtures,» *The Journal of Supercritical Fluids*, vol. 61, pp. 44-54, 2012.
- [108] C. Cao, L. Guo, H. Jin, S. Guo, Y. Lu et X. Zhang, «The influence of alkali precipitation on supercritical water gasification of glucose and the alkali recovery in fluidized-bed reactor,» *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 38, n° %130, pp. 13293-13299, 2013.
- [109] S. Guo, L. Guo et H. Jin, «Supercritical water gasification of glycerol: Intermediates and kinetics,» *Journal of Supercritical Fluids*, vol. 78, pp. 95-102, 2013.
- [110] D. Castello et L. Fiori, «Kinetics modeling and main reaction schemes for the supercritical water gasification of methanol,» *Journal of Supercritical Fluids*, vol. 69, pp. 64-74, 2012.
- [111] Wahyudiono, Mitsuru Sasaki et Motonobu Goto, «Conversion of biomass model compound under hydrothermal conditions,» *Fuel*, vol. 88, pp. 1656-1664, 2009.
- [112] V. Sricharoenchaikul, «Assessment of black liquor gasification in supercritical water,» *Bioresource Technology*, vol. 100, p. 638–643, 2009.
- [113] KIT, «Thermochemical Refining of Biomass - Gasification of Wet Biomass - VERENA Pilot Plant,» [En ligne]. Available: URL <http://www.ikft.kit.edu/english/138.php>. [Accès le 07 2013].
- [114] L. Myréen, I. Rönnlund, K. Lundqvist, J. Ahlbeck et T. Westerlund, «Waste to energy by industrially integrated SCWG - Effect of process parameters on gasification of industrial biomass,» *Chemical Engineering Transactions*, vol. 19, pp. 7-12, 2010.
- [115] I. Rönnlund, L. Myréen, K. Lundqvist, J. Ahlbeck et T. Westerlund, «Waste to energy by industrially integrated supercritical water gasification - Effects of alkali salts in residual by-products from the pulp and paper industry,» *Energy*, vol. 36, pp. 2151-2163, 2011.
- [116] J. Alonso, «Etude de la gazéification en eau supercritique de la liqueur noire (Projet de fin

- d'étude),» INP ENSIACET, CEA Grenoble, 2012.
- [117] C. Cao, L. Guo, J. Yin, H. Jin, W. Cao, Y. Jia et X. Yao, «Supercritical water gasification of coal with waste black liquor as inexpensive additives,» *Energy and fuels*, vol. 29, n° 11, pp. 384-391, 2015.
- [118] INERIS, «Le BREF papeterie,» [En ligne]. Available: http://www.ineris.fr/ippc/sites/default/interactive/brefpap/bref_pap/francais/bref_cadres.htm. [Accès le 03 2013].
- [119] Chemrec, «Page web de la compagnie Chemrec,» [En ligne]. Available: <http://www.chemrec.se>. [Accès le 03 2013].
- [120] Zimmerman, «Process of making vanillin». US Brevet 2399607, 1943.
- [121] V. S. Mishra, V. V. Mahajani et J. B. Joshi, «Wet air oxidation (Review),» *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 34, n° 11, pp. 2-48, 1995.
- [122] B. L. Flynn, «Wet Air Oxidation For Black Liquor Recovery,» *Chemical Engineering Progress*, vol. 72, n° 15, pp. 66-68, 1976.
- [123] Zimpro Inc, «Alkaline black liquor treatment». Brevet EP 0251533 A1, 1987.
- [124] G. Boissonnet et J. M. Seiler, «Approche thermodynamique des transformations de la biomasse,» CEA, Grenoble, 2003.
- [125] V. Deloule, «Rapport de stage assistant ingénieur. Simulation du procédé de gazéification de la liqueur noire,» Grenoble-INP Pagora, CEA/LITEN, 2013.
- [126] G. Heyen, «Thermodynamique chimique appliquée,» Laboratoire d'Analyse et synthèse des systèmes chimiques, université de Liège, 09 2002. [En ligne]. Available: <http://www.lassc.ulg.ac.be/webCheng00/chim007/Thermo04EOS.pdf>. [Accès le 08 2015].
- [127] A. G. Chakinala, S. Kumar, A. Kruse, S. R. A. Kersten, W. P. M. Van Swaaij et D. W. F. Brilman, «Supercritical water gasification of organic acids and alcohols: The effect of chain length,» *Journal of Supercritical Fluids*, vol. 73, pp. 8-21, 2013.
- [128] A. Kruse, D. Meier, P. Rimbrecht et M. Schacht, «Gasification of Pyrocatechol in Supercritical Water in the Presence of Potassium Hydroxyde,» *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 39, pp. 4842-4846, 2000.
- [129] O. Sato, A. Yamaguchi, Y. Murakami, T. Takahashi, Y. Enda et M. Shirai, «Supercritical Water Gasification of Residue from Ethanol Production from Japanese Cedar,» *Energy & Fuels*, vol. 27, n° 17, pp. 3861-3866, 2013.
- [130] NIST, «WebBook de Chimie NIST,» 2011. [En ligne]. Available: <http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C92524&Mask=2#Thermo-Condensed>. [Accès le 07 2015].
- [131] M. Moller, F. Harnisch et U. Schroder, «Hydrothermal liquefaction of cellulose in subcritical water—the role of crystallinity on the cellulose reactivity,» *RSD Advances*, vol. 3, pp. 11035-11044, 2013.
- [132] H. A. Ruiz, R. M. Rodriguez-Jasso, B. D. Fernandes, A. A. Vicente et J. A. Teixeira, «Hydrothermal processing, as an alternative for upgrading agriculture residues and marine biomass according to the biorefinery concept : A review,» *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 21, pp. 35-51, 2013.
- [133] G. Haarlemmer, G. Boissonnet, E. Peduzzi et P. A. Setier, «Investment and production costs of synthetic fuels – A literature survey,» *Energy*, vol. 66, pp. 667-676, 2014.
- [134] IHS, «Costs & Strategic Sourcing,» 2015. [En ligne]. Available: <https://www.ihs.com/Info/cera/ihsindexes/index.html>. [Accès le 07 2015].
- [135] E. D. Larson, S. Consonni et R. E. Katofsky, «A Cost-Benefit Assessment of Biomass Gasification Power Generation in,» Princeton University, 2003.
- [136] S. Galera et F. J. Gutiérrez Ortiz, «Techno-economic assessment of hydrogen and power production from supercritical water reforming of glycerol,» *Fuel*, vol. 144, pp. 307-316, 2015.
- [137] E. Gasafi, M. Y. Reinecke, A. Kruse et L. Schebek, «Economic analysis of sewage sludge

- gasification in supercritical water for hydrogen production,» *Biomass and bioenergy*, vol. 32, n° 112, pp. 185-1096, 2008.
- [138] L. R. Dysert, «Sharpen Your Cost Estimating Skills,» *Cost Engineering*, vol. 45, n° 16, pp. 22-30, 2001.
- [139] E. I. Bureau, «Best Available Techniques (BAT) Reference Document for the Production of Pulp, Paper and Board,» European Commission, 2013.
- [140] Y. Takase, S. Inoue, Y. M. T. Inoue, Y. Kawai, H. Kubota et T. N., «Suppression of tarry material production in supercritical water by adding organic acids,» chez *23rd European Biomass Conference and Exhibition (EUBCE)*, Vienne, Autriche, 2015.
- [141] H. Lyu, K. Chen, X. Yang, R. Younas, X. Zhu, G. Luo, S. Zhang et J. Chen, «Two-stage nanofiltration process for high-value chemical production from hydrolysates of lignocellulosic biomass through hydrothermal liquefaction,» *Separation and Purification Technology*, vol. 147, pp. 276-283, 2015.

ANNEXE 1_ FIGURES ET TABLES

Liste des figures

CHAPITRE A_ ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

| | |
|---|----|
| Figure A. 1. Schéma d'une ligne d'usine intégrée de papier kraft blanchi (source : Metso)... | 17 |
| Figure A. 2. Structure chimique et orientation de la cellulose..... | 18 |
| Figure A. 3. Composition chimique du xylane de résineux [2]..... | 19 |
| Figure A. 4. Représentation chimique du glucomannane de résineux [2]..... | 19 |
| Figure A. 5. Schéma des unités gaiacyl et syringyl de la lignine | 19 |
| Figure A. 6. Composition chimique simplifiée de la lignine de feuillus [1]..... | 20 |
| Figure A. 7. Structure schématique de la paroi cellulaire [1] | 20 |
| Figure A. 8. Schéma bilan du process Kraft..... | 21 |
| Figure A. 9. Lavage de la pâte et récupération de la liqueur noire [2]..... | 23 |
| Figure A. 10. Mode d'action de l'antraquinone | 25 |
| Figure A. 11. Schéma d'une chaudière de récupération [11] | 28 |
| Figure A. 12. Zones dans le foyer : séchage, pyrolyse, oxydation [15, 4]..... | 29 |
| Figure A. 13. Procédés hydrothermaux en fonction de la température et de la pression [21] | 34 |
| Figure A. 14. Produit ionique de l'eau en fonction de la température, à 25 MPa [33] | 35 |
| Figure A. 15. Masse volumique de l'eau en fonction de la température à 25 MPa [34] | 36 |
| Figure A. 16. Constante diélectrique de l'eau en fonction de la température à 30 MPa [35].. | 36 |
| Figure A. 17. Influence du temps de séjour sur le rendement en produits liquides (catéchol, phénol et crésol) à partir de lignine, à 250°C et 25MPa [45] | 38 |
| Figure A. 18. Chemin réactionnel de la dégradation du glucose et du fructose en conditions hydrothermales [52]..... | 40 |
| Figure A. 19. Procédé schématique de dégradation hydrothermale de la lignine [31]..... | 41 |
| Figure A. 20. Mécanisme simplifié de la liquéfaction hydrothermale de la biomasse lignocellulosique [50] | 43 |
| Figure A. 21. Schéma du procédé PERC [32]..... | 44 |
| Figure A. 22. Schéma de fonctionnement du procédé LBL [32] | 45 |
| Figure A. 23. Schéma de fonctionnement du pilote HTU [32] | 45 |
| Figure A. 24. Schéma du procédé STOR [62]..... | 46 |
| Figure A. 25. Schéma de fonctionnement du procédé Catliq [63] | 46 |
| Figure A. 26. Variations de la capacité calorifique massique à pression constante de l'eau en fonction de la température pour des pressions entre 22,1 et 40 MPa [70] | 49 |

| | |
|---|----|
| Figure A. 27. Schéma des mécanismes de la gazéification en eau supercritique de la biomasse [74]..... | 51 |
| Figure A. 28. Efficacité de différents processus de génération d'électricité à partir de biomasse en fonction de l'humidité de celle-ci [75]..... | 52 |
| Figure A. 29. Mécanismes de dégradation du glucose en eau supercritique [79]..... | 54 |
| Figure A. 30. Mécanisme simplifié de dégradation des carbohydrates en conditions hydrothermales [31]..... | 56 |
| Figure A. 31. Mécanisme de dégradation de la lignine en eau supercritique en produits gazeux et char [88] | 58 |
| Figure A. 32. Évolution de la production de gaz d'un mélange cellulose/lignine (à gauche) et d'un mélange xylane/lignine (à droite) en fonction de la fraction de cellulose ou de xylane (350°C/20min) [98] | 59 |
| Figure A. 33. Influence du phénol sur la SCWG du glucose sur la production de gaz (à gauche) et la conversion du carbone organique (à droite) [99] (500°C, 25MPa)..... | 60 |
| Figure A. 34. Influence du phénol sur les mécanismes de dégradation du glucose à 400°C, 25MPa (tirets : réactions inhibées par le phénol, gras : réactions favorisées par le phénol) [100]..... | 60 |
| Figure A. 35. Rendement en gaz (modèle et expérimental) lors de la gazéification de la lignine à 600°C [97] | 63 |
| Figure A. 36. Schéma du pilote Verena (source : KIT)..... | 65 |
| Figure A. 37. Schéma simplifié du pilote PDU [25] (un seul des 4 réservoirs est ici représenté)..... | 65 |
| Figure A. 38. Schéma du pilote à lit fixe du PSI (gauche) et système de séparation des sels (droite)..... | 66 |
| Figure A. 39. Rendement en gaz en fonction du catalyseur de gazéification de la boue papetière (600 °Cet 2 minutes) [114] | 69 |
| Figure A. 40. Schéma de fonctionnement du procédé Chemrec..... | 71 |
| Figure A. 41. Flowsheet d'une unité d'OVH appliquée à la liqueur noire [121] | 72 |

CHAPITRE B. MATERIEL ET METHODES

| | |
|--|----|
| Figure B. 1. Conditions opératoires (température et pression) lors d'un essai en mode batch | 78 |
| Figure B. 2. Schéma (gauche) et photo (droite) du réacteur Top Industrie..... | 79 |
| Figure B. 3. Conditions opératoires (température et pression) lors d'un essai en semi-continu | 79 |
| Figure B. 4. Évolution de la température (rouge-marron) et de la pression (vert) au court de l'essai | 80 |

| | |
|---|----|
| Figure B. 5. Composants de l'HPLC | 84 |
| Figure B. 6. Oxydation du catéchol en orthoquinone | 85 |
| Figure B. 7. Analyses effectuées sur chaque phase | 88 |
| Figure B. 8. Flowsheet du procédé de gazéification en eau supercritique sous Prosim | 90 |
| Figure B. 9. Flowsheet du procédé de liquéfaction sous Prosim | 90 |

CHAPITRE C. ETUDE DE LA GAZEIFICATION EN EAU SUPERCRITIQUE DE LIQUEUR NOIRE EN REACTEUR BATCH

| | |
|---|-----|
| Figure C. 1. Image de la phase aqueuse (à gauche) et du char (à droite) | 95 |
| Figure C. 2. Bornes du bilan carbone en fonction de nos conditions expérimentales (essais batch ou semi-continu) | 96 |
| Figure C. 3. Influence de la pression sur la composition du gaz à 400 et à 450°C (palier 1h) | 97 |
| Figure C. 4. Influence de la pression sur le bilan carbone à 400 et à 450°C (palier 1h) | 97 |
| Figure C. 5. Influence de la température et du temps de séjour sur le COT de la phase aqueuse | 98 |
| Figure C. 6. Chromatogramme de la LN (haut) et de la phase aqueuse à 450°C et 12min (bas)..... | 99 |
| Figure C. 7. Rendements CH ₄ , CO ₂ et H ₂ entre 430-470°C / 2-63min (LN6 à 11,5%, injection et prélèvement) | 102 |
| Figure C. 8. Composition des gaz à 470°C/25min (gauche) et 61min (droite)..... | 103 |
| Figure C. 9. Effet de la concentration sur le rendement gaz (450°C, 25MPa, 1h) | 104 |
| Figure C. 10. Bilan C de la gazéification de LN PH et non PH (470°C, 1h, injection et trempe) | 107 |
| Figure C. 11. Analyse GC-MS de la phase aqueuse dans le cas d'une LN PH (bas) et non PH (haut)..... | 108 |
| Figure C. 12. Influence du type de bois sur la répartition du Carbone (470°C, 1h, injection et trempe)..... | 109 |
| Figure C. 13. Analyse GC-MS de la phase aqueuse dans le cas d'une LN de FS (bas) et de RX (haut)..... | 110 |
| Figure C. 14. Rendements C du CH ₄ et H du H ₂ expérimentales et prédites à l'équilibre) à 430, 450 et 470°C | 111 |
| Figure C. 15. Analyse GC-MS de la phase aqueuse sans catalyseur (gauche) ou avec 1% de Ru/C (droite)..... | 113 |
| Figure C. 16. Rendements CH ₄ et H ₂ expérimentaux avec et sans Ru/C et à l'équilibre (470°C 25MPa)..... | 114 |

| | |
|--|-----|
| Figure C. 17. Evolution du bilan énergétique pondéré en fonction de l'efficacité de la récupération de l'enthalpie de refroidissement..... | 122 |
| Figure C. 18. Analyse GC-MS de la phase aqueuse pour les mini-réacteurs (haut) et l'injection (bas) | 130 |
| Figure C. 19. Abattement du COT en fonction de la température (25MPa, palier 0min)..... | 132 |
| Figure C. 20. Abattement du COT en fonction de la température (25MPa, palier 1h) | 133 |
| Figure C. 21. Evolution de la composition du gaz entre 450 et 600°C | 134 |
| Figure C. 22. Mécanisme de dégradation de la lignine en eau supercritique en produits gazeux et char [88] | 136 |
| Figure C. 23. Schéma réactionnel de la gazéification en eau supercritique de la liqueur noire de la littérature [67] (schéma repris sans l'effet du catalyseur CeO ₂)..... | 137 |
| Figure C. 24. Choix de représentation de la lignine dégradée de la liqueur noire | 138 |
| Figure C. 25. Schéma réactionnel supposé de la conversion de la liqueur noire en eau supercritique..... | 140 |
| Figure C. 26. Image de la phase aqueuse (à gauche) et du biocrude (à droite)..... | 143 |

CHAPITRE D_ ETUDE DE LA LIQUEFACTION HYDROTHERMALE DE LA LIQUEUR NOIRE EN REACTEUR BATCH

| | |
|---|-----|
| Figure D. 1. Bornes du bilan carbone en fonction de nos conditions expérimentales..... | 144 |
| Figure D. 2. Evolution de l'aspect du char en fonction de la température..... | 145 |
| Figure D. 3. Aspect des phases liquides diluées 1000 fois entre 250 (à gauche) et 310°C (à droite)..... | 145 |
| Figure D. 4. Evolution du bilan carbone entre 250 et 310°C | 146 |
| Figure D. 5. Analyse GC-MS de la phase aqueuse à 280°C/1h..... | 147 |
| Figure D. 6. Evolution de la masse moléculaire médiane dans la phase aqueuse en fonction de la température | 149 |
| Figure D. 7. Evolution de l'efficacité énergétique entre 250 et 210°C | 149 |
| Figure D. 8. Evolution de la distribution du carbone entre 5min et 2h (à 280°C) | 151 |
| Figure D. 9. Chromatogramme de l'analyse GC-MS de la phase aqueuse à 280°C/5min... | 151 |
| Figure D. 10. Chromatogramme de l'analyse GC-MS de la phase aqueuse à 280°C/2h ... | 152 |
| Figure D. 11. Chromatogramme CG-MS de la LN7A à 280°C/1h non diluée (a), diluée X2 (b) et diluée X3 (c)..... | 154 |
| Figure D. 12. Evolution du bilan énergétique pondéré en fonction de l'efficacité de récupération de l'enthalpie de refroidissement..... | 165 |
| Figure D. 13. Rendement des molécules plateformes à partir de lignine (gauche) et de LN (droite)..... | 171 |

| | |
|--|-----|
| Figure D. 14. Chromatogramme GC-MS de la liquéfaction hydrothermale de phénol à 280°C (à gauche) et 310°C (droite) | 173 |
| Figure D. 15. Mécanisme réactionnel probable de la dégradation du gaïacol en catéchol et en méthanol | 174 |
| Figure D. 16. Chromatogrammes de la liquéfaction du syringol à 280°C (gauche) et 310°C (droite)..... | 175 |
| Figure D. 17. Procédure de séparation de la biohuile et du résidu..... | 177 |
| Figure D. 18. Comparaison entre les chromatogrammes GC-MS de la phase aqueuse (rouge, en bas), du biocrude (vert, au milieu) et de la biohuile (violet, en haut) | 178 |
| Figure D. 19. Schéma réactionnel possible de la dégradation hydrothermal de la lignine [56] | 180 |
| Figure D. 20. Schéma réactionnel de la liquéfaction hydrothermale de la liqueur noire de la littérature [67] (schéma repris sans l'effet du catalyseur CeO ₂)..... | 181 |
| Figure D. 21. Choix de représentation de la lignine dégradée de la liqueur noire | 182 |
| Figure D. 22. Mécanisme réactionnel proposé de la liquéfaction hydrothermale de liqueur noire | 184 |

CHAPITRE E_ VERS UNE BIORAFFINERIE PAPETIERE : ETUDE ET COMPARAISON DES DIFFERENTS PROCEDES ETUDIÉS

| | |
|---|-----|
| Figure E. 1. Modèle de bioraffinerie papetière étudié ici | 187 |
|---|-----|

Liste des tableaux

CHAPITRE A_ ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

| | |
|--|----|
| Tableau A. 1. Composition chimique moyenne du bois de feuillus et de résineux [1]..... | 18 |
| Tableau A. 2. PCS des principaux constituants du bois et PCS moyen du bois | 18 |
| Tableau A. 3. Composition moyenne d'une liqueur noire kraft [4] | 24 |
| Tableau A. 4. Composition élémentaire d'une liqueur noire de paille (cuisson soude) [6] | 26 |
| Tableau A. 5. Principaux constituants organiques d'une liqueur noire de paille (cuisson soude) [6] | 26 |
| Tableau A. 6. Besoin énergétiques lors d'une cuisson kraft [10] | 31 |
| Tableau A. 7. Bilan énergétique d'une usine intégrée récente [10] | 32 |
| Tableau A. 8. Principaux pilotes de liquéfaction hydrothermale [31] | 44 |
| Tableau A. 9. Principaux réacteurs batch sur la liquéfaction hydrothermale. | 47 |
| Tableau A. 10. Littérature sur la liquéfaction hydrothermale de liqueur noire | 48 |
| Tableau A. 11. Résumé des études de gazéification de la liqueur noire en eau supercritique | 67 |
| Tableau A. 12. Brevets concernant la gazéification en eau supercritique de la liqueur noire | 70 |

CHAPITRE B_ MATERIEL ET METHODES

| | |
|---|----|
| Tableau B. 1. Paramètres de cuisson du bois pour les différentes liqueurs noires utilisées. . | 75 |
| Tableau B. 2. Propriétés des liqueurs noires utilisées..... | 75 |
| Tableau B. 3. Caractéristiques de la liqueur noire après séchage à l'étuve. | 76 |
| Tableau B. 4. Espèces détectées par analyse GC-MS des extraits à l'acétate d'éthyle des liqueurs noires..... | 77 |
| Tableau B. 5. Colonnes du μ GC..... | 81 |
| Tableau B. 6. Gradient d'éluant pour l'analyse HPLC | 85 |
| Tableau B. 7. Postes de dépenses énergétique et apport énergétique (les chiffres confèrent aux étiquettes de la Figure B. 8)..... | 91 |

CHAPITRE C_ ETUDE DE LA GAZEIFICATION EN EAU SUPERCRITIQUE DE LIQUEUR NOIRE EN REACTEUR BATCH

| | |
|--|-----|
| Tableau C. 1. Composition molaire du gaz et rendements C et H, à 430, 450 et 470°C, 25MPa et 1h..... | 100 |
| Tableau C. 2. Evolution de l'analyse GC-MS de la phase aqueuse de la liqueur noire et après gazéification à 450°C à 2 et à 12min. Les aires $< 5 \cdot 10^5$ ne sont pas prises en compte..... | 101 |
| Tableau C. 3. Influence du temps de refroidissement sur les phases liquide et gazeuses .. | 106 |
| Tableau C. 4. Rendements en CH ₄ , H ₂ et CO ₂ et efficacité énergétique (ER) pour les LN PH et non PH (470°C, 1j, injection et trempé)..... | 108 |
| Tableau C. 5. Rendements en CH ₄ , H ₂ et CO ₂ et efficacité énergétique (ER) pour les LN de FS et de RX (470°C, 1j, injection et trempé)..... | 110 |
| Tableau C. 6. Rendements de la gazéification de la lignine organosolv à 400°C/15min avec ou sans catalyseur. Comparaison avec l'équilibre [89] | 112 |
| Tableau C. 7. Comparaison des résultats expérimentaux avec et sans Ru/C (LN6, 11,5%, 470°C, 1h, 25MPa)..... | 113 |
| Tableau C. 8. Identification et aire des pics de l'analyse GC-MS de la phase aqueuse | 114 |
| Tableau C. 9. Influence des paramètres sur le gaz/ la phase aqueuse et le char | 115 |
| Tableau C. 10. Bilan énergétique du procédé Kraft | 117 |
| Tableau C. 11. Equations bilan à l'équilibre thermodynamique à 600 et 700°C | 117 |
| Tableau C. 12. Rendement énergétique à l'équilibre thermodynamique | 118 |
| Tableau C. 13. Equations bilans des réactions réelles à 430 et 470°C | 119 |
| Tableau C. 14. Rendements énergétiques expérimentaux | 119 |
| Tableau C. 15. Equation bilans des résultats expérimentaux à 15,3% et 11,5% (470°C, 25MPa, 1h)..... | 121 |
| Tableau C. 16. Rendements énergétiques pondérés expérimentaux à 15,3% et 11,5% | 122 |
| Tableau C. 17. Equation bilans de la gazéification de LN de FS et de RX (à 470°C, 25MPa, 1h)..... | 123 |
| Tableau C. 18. Rendement énergétique pondéré du procédé de gazéification de liqueur noire de feuillus (FS) et de résineux (RX)..... | 124 |
| Tableau C. 19. Equation bilans de la gazéification de LN de FS PH ou non (à 470°C, 25MPa, 1h)..... | 125 |
| Tableau C. 20. Rendement énergétique pondéré du procédé de gazéification de LN de FS PH ou non | 125 |
| Tableau C. 21. Rendements énergétiques pondérés avec combustion du char..... | 126 |
| Tableau C. 22. Rendements pondérés avec combustion du char en fonctionnement autotherme | 127 |

| | |
|---|-----|
| Tableau C. 23. Comparaison des résultats opératoires à 450°C/1h entre les 4 types d'essais | 129 |
| Tableau C. 24. Comparaison des résultats expérimentaux obtenus avec les mini-réacteurs et d'un essai avec injection à 450°C | 131 |
| Tableau C. 25. Rendement individuels de H ₂ , CH ₄ , CO ₂ et rendement gaz entre 450 et 600°C (25MPa, 0min)..... | 132 |
| Tableau C. 26. Rendement individuels de H ₂ , CH ₄ et CO ₂ et rendement gaz entre 450 et 600°C (25MPa, 1h)..... | 134 |
| Tableau C. 27. Equations bilan à l'équilibre thermodynamique et des résultats expérimentaux à 600°C | 135 |
| Tableau C. 28. Bilan énergétique à 600°C (résultats expérimentaux et à l'équilibre thermodynamique) | 135 |
| Tableau C. 29. Bilan énergétique du procédé Kraft (LN8) | 161 |

CHAPITRE D_ ETUDE DE LA LIQUEFACTION HYDROTHERMALE DE LA LIQUEUR NOIRE EN REACTEUR BATCH

| | |
|--|-----|
| Tableau D. 1. Résultats expérimentaux entre 250 et 310°C (LN7B, 1h de palier). | 146 |
| Tableau D. 2. Rendement massique du phénol, catéchol, gaïacol et syringol à différentes températures | 148 |
| Tableau D. 3. Résultats expérimentaux de liquéfaction de liqueur noire (LN7A) à 280°C entre 5min et 2h | 150 |
| Tableau D. 4. Résultats expérimentaux de la liquéfaction de liqueur noire à 280°C/1h à plusieurs dilutions | 153 |
| Tableau D. 5. Résultats expérimentaux à 250, 280 et 310°C de LN de FS PH et de FS (1h de palier) | 155 |
| Tableau D. 6. Rendement des molécules plateformes 250, 280 et 310°C de LN de FS PH et de FS | 156 |
| Tableau D. 7. Résultats expérimentaux à 250, 280 et 310°C de la LN de FS et de RX..... | 157 |
| Tableau D. 8. Rendement des molécules plateformes 250, 280 et 310°C de LN de FS et de RX..... | 158 |
| Tableau D. 9. Influence des paramètres sur le gaz/ la phase aqueuse et le biocrude | 159 |
| Tableau D. 10. Equation bilan de la réaction de liquéfaction à 280°C | 162 |
| Tableau D. 11. Rendement pondéré du procédé de liquéfaction à 280°C et 1h de palier ... | 162 |
| Tableau D. 12. Equation bilan des réactions de liquéfaction à 250, 280 et 310°C | 163 |
| Tableau D. 13. Rendement pondéré du procédé de liquéfaction à 280°C et 1h de palier ... | 163 |

| | |
|--|-----|
| Tableau D. 14. Equations bilan des réactions de liquéfaction avec de la LN dilués 1, 2 et 4 fois | 164 |
| Tableau D. 15. Rendement pondéré du procédé de liquéfaction à 280°C en fonction de la dilution..... | 164 |
| Tableau D. 16. Equation bilan des réactions de liquéfaction de FS et de RX à 250, 280 et 310°C | 166 |
| Tableau D. 17. Rendement énergétique pondéré des procédés de liquéfaction de FS et de RX..... | 166 |
| Tableau D. 18. Equation bilan des réactions de liquéfaction de FS PH et de FS à 250, 280 et 310°C | 168 |
| Tableau D. 19. Rendement énergétique pondéré des procédés de liquéfaction de FS PH et de FS | 169 |
| Tableau D. 20. Résultats expérimentaux de la lignine et de la liqueur noire à 250, 280 et 310°C | 170 |
| Tableau D. 21. Rendement des molécules plateformes 280 et 310°C à partir du gaïacol... | 174 |
| Tableau D. 22. Rendement des molécules d'intérêt à 280 et 310°C à partir du syringol | 175 |
| Tableau D. 23. Rendement des molécules plateformes 280 et 310°C à partir du glucose et du xylose..... | 176 |
| Tableau D. 24. Rendement en phénol et en gaïacol dans la phase aqueuse et dans le biocrude (FS PH, 280°C, 1h)..... | 179 |

CHAPITRE E_ VERS UNE BIORAFFINERIE PAPETIERE : ETUDE ET COMPARAISON DES DIFFERENTS PROCEDES ETUDIÉS

| | |
|---|-----|
| Tableau E. 1. Rendement énergétique pondéré en fonction des conditions opératoires..... | 189 |
| Tableau E. 2. Rendement en molécules d'intérêt (phénol, catéchol, gaïacol et syringol) en fonction des conditions opératoires | 190 |
| Tableau E. 3. Influence de la préhydrolyse du bois sur la valorisation de la liqueur noire ... | 192 |
| Tableau E. 4. Influence de la préhydrolyse du bois sur la valorisation de la liqueur noire ... | 193 |
| Tableau E. 5. Comparaison des procédés Tomlinson, de gazéification en eau supercritique et de liquéfaction hydrothermale de liqueur noire | 194 |

ANNEXE 2_ TABLEAUX DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

| LN6 | ESSAI | | | BILAN CARBONE | | | ER | phase gaz | | | | phase liq | | | |
|---------------|------------|-----------------|---------------|---------------|-------|-------|-------|------------|----------|---------|----------|-----------|---------|------|------|
| | ENERLIG n° | Pression MPa | palier min | C gaz | C liq | C sol | | H dans gaz | rdmt CH4 | rdmt H2 | rdmt CO2 | rdmt C2 | rdmt C3 | [CO] | |
| | | | | | | | | | | | | | | g/L | |
| 430 °C | 50 | 26 | 60 | 21,5% | 23,6% | 54,9% | 27,9% | 21,1% | 4,5% | 11,6% | 14,1% | 1,7% | 1,1% | 8,3 | |
| | 51 | 25 | 20 | 17,3% | 21,2% | 61,5% | 19,3% | 14,5% | 2,8% | 8,6% | 12,4% | 1,2% | 0,8% | 9,6 | |
| | 61 | 26 | 15 | | 45,9% | | 0,0% | | | | | | | 16,8 | |
| | 53 | 25 | 10 | 16,1% | 68,5% | 15,4% | 15,4% | 11,3% | 2,3% | 7,5% | 11,6% | 0,8% | 0,8% | 16,6 | |
| | 55 | 25 | 7 | 15,7% | 77,6% | 6,6% | 16,9% | 12,1% | 2,5% | 8,5% | 11,9% | 0,7% | 0,8% | 24,6 | |
| | 52 | 25 | 5 | 12,0% | 24,1% | 63,9% | 10,5% | 7,3% | 1,5% | 5,7% | 9,9% | 0,4% | 0,3% | 11,8 | |
| | 54 | 25 | 2 | 9,9% | 32,3% | 57,8% | 8,4% | 5,8% | 1,2% | 4,6% | 8,3% | 0,2% | 0,1% | 12,0 | |
| | | | 0 | 0% | 100% | 0% | 0% | | | | | | | | 50,2 |
| 450 °C | 38 | 25 | 63,1 | 31,0% | 17,8% | 51,2% | 43,9% | 34,2% | 8,2% | 15,4% | 18,2% | 2,8% | 1,8% | 6,8 | |
| | 41 | 26 | 20,7 | 26,4% | 17,2% | 56,4% | 33,3% | 25,5% | 5,6% | 13,1% | 17,2% | 2,1% | 1,4% | 7,0 | |
| | 63 | 25 | 12 | 20,9% | 22,2% | 56,9% | 24,4% | 18,1% | 4,6% | 10,2% | 14,7% | 1,3% | 0,3% | 10,0 | |
| | 56 | 26 | 8 | 18,4% | 27,3% | 54,3% | 21,5% | 16,0% | 3,5% | 9,4% | 13,2% | 1,2% | 1,4% | 12,0 | |
| | 43 | 25 | 6,4 | 25,1% | 56,9% | 18,0% | 26,5% | | 2,0% | 14,8% | 19,5% | 2,4% | 1,6% | 22,9 | |
| | 58 | 25 | 5 | 13,5% | 36,9% | 49,5% | 14,2% | 10,3% | 2,2% | 6,8% | 10,2% | 0,6% | 0,4% | 17,8 | |
| | 57 | 25 | 5 | 13,7% | 34,5% | 51,8% | 14,6% | 10,7% | 2,4% | 6,7% | 10,1% | 0,7% | 0,5% | 14,5 | |
| | 59 | 25 | 5 | 14,9% | 35,7% | 49,4% | 15,1% | 10,9% | 2,4% | 7,2% | 11,4% | 0,7% | 0,4% | 14,5 | |
| 470 °C | 44 | 25 | 3,8 | 19,5% | 55,1% | 25,4% | 20,1% | | 3,1% | 9,6% | 14,8% | 1,0% | 0,7% | 22,0 | |
| | 42 | 24 | 2,2 | 14,4% | 28,8% | 56,8% | 14,1% | 10,1% | 2,2% | 6,9% | 11,2% | 0,6% | 0,4% | 12,1 | |
| | 62 | 25 | 2 | 11,9% | 23,1% | 65,0% | 11,3% | 8,1% | 2,1% | 5,2% | 9,3% | 0,4% | 0,1% | | |
| | | | 0 | 0% | 100% | 0% | 0% | | 0,0% | 0,0% | 0,0% | 0,0% | 0,0% | 50,2 | |
| | 45 | 26 | 60 | 30,2% | 18,2% | 51,7% | 42,6% | 34,4% | 9,0% | 12,3% | 16,7% | 2,7% | 1,6% | 7,9 | |
| | 66 | 27 | 60,6 | 33,8% | | | 52,9% | 45,9% | 8,9% | 20,2% | 14,7% | 2,5% | 1,6% | | |
| | 60 | 27 | 25,0 | 31,0% | 22,1% | 46,9% | 42,5% | 33,6% | 8,3% | 14,2% | 18,2% | 2,6% | 1,6% | 9,6 | |
| | 67 | 26 | 17,5 | 19,7% | | | 24,9% | 20,5% | 4,8% | 9,5% | 12,1% | 1,7% | 1,1% | | |

| | | | | | | | | | | | | | | |
|--|----|----|----|-------|-------|-------|-------|-------|------|------|-------|------|------|------|
| | 46 | 26 | 10 | 20,6% | 22,8% | 56,7% | 24,5% | 19,0% | 4,1% | 9,5% | 13,6% | 1,6% | 1,0% | 9,8 |
| | 47 | 25 | 5 | 16,6% | 25,8% | 57,5% | 19,6% | 14,9% | 3,3% | 8,0% | 11,4% | 1,1% | 0,8% | 10,7 |
| | 48 | 25 | 2 | 14,6% | 27,5% | 57,9% | 16,0% | 12,0% | 2,7% | 6,8% | 10,4% | 0,8% | 0,6% | 11,1 |
| | | | 0 | 0% | 100% | 0% | 0,0% | | 0,0% | 0,0% | 0,0% | 0,0% | 0,0% | 50,2 |

Tableau 1. Tableau de résultats expérimentaux de gazéification

| | C gaz | C liquide | C char | ER | rendement phénol | rendement catéchol | rendement galacol | rendement syringol | somme | |
|--------------|-----------------|-----------|--------|-------|------------------|--------------------|-------------------|--------------------|-------|---------|
| | | | | | | | | | | mg/glin |
| % | | | | | | | | | | |
| 470°C | LN8 (FS PH) | E106 | 23,9% | 53,1% | 26,6% | 3,2 | 0,0 | 0,4 | 0,6 | 4,2 |
| | LN9 (RX PH) | E107 | 17,4% | 45,7% | 22,3% | 3,4 | 0,0 | 0,3 | 0,0 | 3,7 |
| | LN10 (FS nonPH) | E108 | 27,1% | 44,8% | 33,6% | 3,4 | 0,2 | 0,4 | 0,6 | 4,6 |

Tableau 2. Résultats expérimentaux de gazéification en fonction des liqueurs noires

| T (°C) | Temps palier (min) | gaz prod (mmol/g sol) | rdmt H2 | rdmt CH4 | rdmt CO | rdmt CO2 | rdmt C2H4 | rdmt C2H6 | rdmt C2H2 | rdmt C3H8 | rdmt C gaz | COT g/L (60 min) |
|--------|--------------------|-----------------------|---------|----------|---------|----------|-----------|-----------|-----------|-----------|------------|------------------|
| 450 | 60 | 0,34 | 3,8% | 2,9% | 0,0% | 4,1% | 0,1% | 0,5% | 0,0% | 0,1% | 8,5% | 10,1 |
| 500 | 60 | 0,60 | 7,1% | 9,6% | 0,0% | 7,3% | 0,1% | 1,5% | 0,0% | 0,3% | 21,0% | 6,7 |
| 550 | 60 | 0,99 | 13,9% | 16,1% | 0,0% | 13,7% | 0,1% | 2,7% | 0,0% | 0,1% | 35,5% | 0,3 |
| 600 | 60 | 1,24 | 17,4% | 23,1% | 0,0% | 19,0% | 0,0% | 3,9% | 0,0% | 0,0% | 50,1% | 0,2 |
| 450 | 0 | 0,55 | 0,0% | 0,0% | 0,0% | 0,0% | 0,0% | 0,0% | 0,0% | 0,0% | 0,0% | 66,0 |
| 500 | 0 | 0,45 | 0,0% | 0,0% | 0,0% | 0,0% | 0,0% | 0,0% | 0,0% | 0,0% | 0,0% | 63,1 |
| 550 | 0 | 0,40 | 0,3% | 0,0% | 0,0% | 5,3% | 0,0% | 0,0% | 0,0% | 0,0% | 5,4% | 51,9 |
| 600 | 0 | 0,36 | 2,7% | 0,0% | 0,0% | 5,6% | 0,1% | 0,1% | 0,0% | 0,0% | 6,0% | 21,4 |

Tableau 3. Résultats expérimentaux mini réacteurs batch (Albi)

| Température | temps | C gaz | C liquide | C pâte | COT/COT init | ER | bilan carbone | CI | pH |
|-------------|-------|-------|-----------|--------|--------------|----|---------------|----|----|
|-------------|-------|-------|-----------|--------|--------------|----|---------------|----|----|

| | | °C | min | % | % | % | % | % | % | g/L | |
|------------------------|------------|-----|-----|------|-------|-------|-------|-----|------|-------------------------------|------|
| VARIATION | LN7B | | | | | | | | | 2,727 | 12,4 |
| | E68 | 250 | 60 | 0,1% | 86,1% | 13,8% | 76,8% | 12% | 96% | 3,8 | 11,3 |
| TEMPERATURE | E69 | 270 | 60 | 0,5% | 42,9% | 56,6% | 52,1% | 64% | 97% | 3,9 | 10,2 |
| | E70 | 280 | 60 | 0,3% | 40,7% | 59,0% | 48,9% | 70% | 104% | 5,1 | 10,0 |
| | E71 | 290 | 60 | 0,6% | 47,2% | 52,3% | 43,2% | 61% | 92% | 6,2 | 9,7 |
| | E72 | 300 | 60 | 1,4% | 39,4% | 59,2% | 35,2% | 61% | 102% | 7,4 | 9,6 |
| | E73 | 310 | 60 | 2,2% | 42,8% | 55,0% | 35,9% | 64% | 98% | 8,7 | 9,4 |
| | LN7A | | | | | | | | | 2,9 | 13,0 |
| VARIATION TEMPS | E77 | 280 | 0 | 0,5% | 65,9% | 33,6% | 64,3% | | 99% | 3,6 | 10,9 |
| | E78 | 280 | 5 | 0,6% | 56,0% | 35,4% | 58,2% | 39% | 92% | 4,3 | 10,3 |
| | E74 | 280 | 15 | | | | 64,5% | | | 4,1 | 10,0 |
| | E75 | 280 | 15 | 0,4% | 64,9% | 37,8% | 60,0% | 44% | 103% | 4,3 | 10,4 |
| | E81 | 280 | 30 | 0,9% | 53,2% | 43,1% | 53,9% | 46% | 97% | 5,0 | 9,9 |
| | E76 | 280 | 60 | 0,5% | 58,0% | 41,3% | 59,0% | 54% | 100% | 5,6 | 9,9 |
| | E82 | 280 | 120 | 0,2% | 50,0% | 43,6% | 46,3% | 54% | 94% | 7,3 | 9,6 |
| | LN7A | | | | | | | | | | 13,0 |
| DILUTION | E76 (dil1) | 280 | 60 | 0,5% | 58,0% | 41,3% | 59,0% | 54% | 100% | $C_{\text{limit}} \times 1,9$ | 9,9 |
| | E83 (dil2) | 280 | 60 | 0,2% | 58,8% | 41,0% | 53,5% | 54% | 98% | $C_{\text{limit}} \times 2,3$ | 9,7 |
| | E84 (dil4) | 280 | 60 | 1,2% | 57,0% | 38,4% | 51,3% | 57% | 97% | $C_{\text{limit}} \times 2,1$ | 9,6 |
| | | | | | | | | | | | |

Tableau 4. Résultats expérimentaux de liquéfaction : variation de la température et du temps de palier, dilution

| | | C gaz | C liquide | C pâte | bilan carbone | COT/COT init | ER | Cl/Clinit | rdmt phénol | rdmt catéchol | mg/g _{LIN} | | somme |
|---------------|-------------|-------|-----------|--------|---------------|--------------|-------|-----------|-------------|---------------|---------------------|---------------|-------|
| | | | | | | | | | | | rdmt gaiacol | rdmt syringol | |
| 250 °C | LN8 (FS PH) | 0% | 100% | 0% | 100% | 88,4% | 0,0% | 2,2 | 0,2 | 2,2 | 11,7 | 14,3 | 28,4 |
| | LN9 (RX PH) | 0% | 87,6% | 0% | 87,6% | 82,1% | 0,0% | 2,9 | 0,2 | 0,6 | 20,1 | 0,1 | 21,1 |
| | LN10 (FS) | 0% | 78,6% | 21,4% | 99,9% | 75,4% | 51,9% | 1,9 | 3,1 | 1,7 | 7,3 | 9,8 | 21,9 |
| 280 °C | LN8 (FS PH) | 0% | 59,7% | 38,0% | 97,7% | 57,2% | 66,8% | 3,6 | 1,1 | 9,9 | 6,9 | 0,4 | 18,2 |
| | LN9 (RX PH) | 0% | 99,1% | 2,7% | 101,8% | 92,4% | 4,1% | 5,5 | 1,0 | 7,0 | 9,2 | 0,0 | 17,2 |
| | LN9 (RX PH) | 0,1% | 87,8% | 4,1% | 92,0% | 81,9% | 6,7% | 5,2 | 0,8 | 6,5 | 10,3 | 0,0 | 17,7 |
| | LN10 (FS) | 0,2% | 59,2% | 36,1% | 95,5% | 55,5% | 55,5% | 3,1 | 3,5 | 7,8 | 3,5 | 0,3 | 15,2 |
| 310 °C | LN8 (FS PH) | 1,2% | 44,7% | 54,0% | 96,1% | 35,2% | 64,7% | 6,1 | 1,2 | 6,2 | 1,6 | 0,0 | 9,0 |
| | LN9 (RX PH) | 0% | 51,3% | 41,8% | 93,1% | 45,0% | 52,4% | 10,0 | 1,6 | 4,4 | 1,7 | 0,0 | 7,6 |
| | LN10 (FS) | 1,9% | 53,9% | 50,1% | 104,0% | 42,8% | 45,8% | 5,3 | 5,3 | 5,1 | 0,1 | 0,0 | 10,5 |

Tableau 5. Résultats expérimentaux de liquéfaction : différentes liqueurs noires

| Température | C gaz | C liquide | C pâte | bilan carbone | Cl | rdmt phénol | rdmt catéchol | rdmt gaiacol | rdmt syringol | somme |
|-------------|-------|-----------|--------|---------------|----|-------------|---------------|--------------|---------------|-------|
|-------------|-------|-----------|--------|---------------|----|-------------|---------------|--------------|---------------|-------|

| | °C | % | | mg/L | mg/g | | | | | | |
|-----------------|------|-----|------|--------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | | | | | | | | | | | |
| Syringol | E87 | 280 | | | 103,6% | 204 | 0,0 | 43,1 | 59,7 | 633,7 | 736,5 |
| | E88 | 310 | 0,8% | 99,9% | 100,2% | 458,8 | 0,0 | 170,6 | 11,6 | 2,0 | 184,3 |
| phénol | E89 | 280 | | | 98,8% | 22,4 | 926,1 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 926,1 |
| | E90 | 310 | | | 92,9% | 29,0 | 907,5 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 907,5 |
| lignine | E105 | 250 | | | 93,2% | 122,4 | 2,6 | 0,4 | 68,3 | 1,2 | 72,5 |
| | E98 | 280 | | | 101,3% | 157,1 | 4,0 | 17,3 | 50,7 | 0,1 | 72,2 |
| | E99 | 310 | | | 96,5% | 319,3 | 5,0 | 57,1 | 8,6 | 0,0 | 70,7 |
| guaiacol | E100 | 280 | | | 100,1% | 79,9 | 0,0 | 216,1 | 523,6 | 0,0 | 739,7 |
| | E101 | 310 | 6,2% | 109,0% | 115,2% | 78,7 | 2,1 | 577,5 | 126,4 | 1,7 | 707,7 |
| glucose | E109 | 280 | | | 100,0% | 222 | 0,4 | 6,4 | 144 | 0,0 | 21,2 |
| | E111 | 310 | | | 100,0% | 237 | 0,0 | 9,8 | 27,6 | 0,0 | 37,4 |
| xylose | E110 | 280 | | | 100,0% | NA | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| | E112 | 310 | | | 100,0% | NA | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |

Tableau 6. Résultats expérimentaux de liquéfaction : molécules modèles

ANNEXE 3_ABBREVIATIONS ET GRANDEURS

Liste des abréviations

- Adt (air dry ton) : 1t de pâte sèche à l'air libre, à environ 95% de matière sèche (valeur utilisée industriellement) ;
- AQ : anthraquinone ;
- CAPEX (capital expenditure) : représente les coûts d'investissements pour une unité industrielle ;
- C_i : concentration de i ;
- COT (TOC en anglais) : concentration en carbone organique d'un échantillon liquide, en g/L ;
- DCO (demande chimique en oxygène) : une méthode de détermination de la concentration d'un effluent liquide en composés organiques, proportionnel au COT pour un même procédé ;
- DP : degré de polymérisation ;
- ER : efficacité énergétique (ou energy recovery) ;
- FS : bois de feuillus ;
- HTL (hydrothermal liquefaction) : liquéfaction hydrothermale ;
- IC : concentration en carbone inorganique d'un échantillon liquide, en g/L ;
- LCC : liaisons entre la lignine et les hydrates de carbones (cellulose, hémicelluloses) du bois ;
- LN (BL) : liqueur noire (black liquor en anglais) ;
- LN faible (weak BL) : liqueur noire après l'étape de lavage, sa siccité est comprise entre 15 et 25 % (dépend de l'usine) ;
- LN forte (strong BL) : se dit d'une liqueur noire faible ayant été évaporée jusqu'à atteindre une siccité comprise entre 75 et 85% ;
- LN_s : liqueur noire sèche, à 100% de siccité (partie organique et inorganique) ;
- LN_{orga} : partie organique de la liqueur noire sèche ;
- M : masse moléculaire (g/mol) ;
- MS : taux de matière sèche (mesure après une nuit à 105 °C), en % massique ou en g/L ;
- Na : non applicable, valeur ou information inconnue ou non mesurée ;
- Rdmt : rendement
- RT : temps de rétention du composé en GC-MS ;
- RX : bois de résineux

- TC : concentration en carbone d'un échantillons (en g/L pour la phase aqueuse, en % massique pour le résidu solide et le biocrude) ;
- SCWG (supercritical water gasification) : gazéification en eau supercritique ;
- STEP : station d'épuration ;
- V : volume (en L ou mL) ;
- WGS : réaction de Water Gas Shift (gaz à l'eau) ;

Grandeurs utilisées

- **Rendement énergétique pondéré** ou **rendement pondéré** : ce bilan énergétique prend en compte l'enthalpie de chauffe, d'évaporation de l'eau et de réaction. L'enthalpie de refroidissement est récupérée à 70% et l'énergie complémentaire est apportée avec un rendement de 80% (cf. p. 91)

- o Pour la gazéification :

$$\frac{0,8 * \sum_{gaz} n(gaz) * PCI(gaz)}{\frac{1}{0,8} * [H_{14 \rightarrow 4} + \Delta H_{4 \rightarrow 18} + 0,7 * \Delta H_{18 \rightarrow 15}] + m_{sec}(LN) * PCI(LN)}$$

- o Pour la liquéfaction :

$$\frac{0,8 * m(\text{biocrude}) * PCI(\text{biocrude})}{\frac{1}{0,8} * [H_{14 \rightarrow 4} + \Delta H_{4 \rightarrow 18} + 0,7 \Delta H_{18 \rightarrow 15} + m(\text{biocrude}) * (1 - S_{\text{biocrude}}) * (H^{\text{evap}}_{\text{eau}})] + m_{sec}(LN) * PCI(LN)}$$

- **ER : efficacité énergétique** = $\frac{\text{énergie contenu dans le produit}}{\text{énergie contenu dans la LN introduite}} * 100$
 - o Pour la gazéification : $ER = \frac{\text{énergie dans le gaz}}{\text{énergie dans la LN}} * 100 = \frac{\sum_i \eta_i * PCI_i}{m_{LN} * PCI_{LN}} * 100$
 - o Pour la liquéfaction : $ER_L = \frac{\text{énergie dans le biocrude}}{\text{énergie dans la LN}} * 100 = \frac{m_{\text{biocrude}} * PCS_{\text{biocrude}}}{m_{LN} * PCS_{LN}} * 100$
- H_f° (enthalpie standard de formation) : enthalpie qui accompagne la formation d'un composé à partir de corps simples, purs, pris dans leur état standard (25 °C, 0,1MPa);
- **IK** (indice Kappa) : %lignine = 0,15 x IK ;
- **PCS** (pouvoir calorifique supérieur en MJ/kg) : quantité d'énergie en MJ dégagée par la combustion complète de 1 kg de combustible, l'eau étant sous forme liquide (la chaleur de condensation est récupérée) ;
- **PCI** (pouvoir calorifique inférieur en MJ/kg) : quantité d'énergie en MJ dégagée par la combustion complète de 1 kg de combustible, l'eau étant sous forme vapeur ;
- **Xc : taux de conversion du carbone en gaz** ou **efficacité de gazéification**, en %.

$$Xc = \frac{\text{quantité de carbone dans le gaz (mol)}}{\text{quantité de carbone dans la liqueur noire sèche (mol)}} ;$$

NB : le taux de conversion de l'hydrogène est défini de la même manière ;

- η_i (i étant H₂, CH₄, CO₂, CO...) : **Taux de conversion de H ou C en gaz i** ou **rendement individuel du gaz i**, en %.

$$\eta_i = \frac{Wc_i \text{ ou } Wh_i}{Wc \text{ ou } Wh} * 100 = \frac{\text{quantité (moles) de carbone ou d'hydrogène dans le gaz } i}{\text{quantité (moles) de carbone ou d'hydrogène dans la liqueur noire introduite}} * 100$$

- $\hat{\eta}_i$ (i étant du phénol, catéchol, gaïacol ou syringol) : **rendement massique du monomère i** ou **rendement monomère de i**, en mg/g_{LN}.

$$\hat{\eta}_i = \frac{C_i \text{ (mg/L)} * V_{\text{phase aqueuse}} \text{ (L)}}{MS_{LN} \text{ (g/L)} * V_{LN \text{ introduite}} \text{ (L)}} = \frac{\text{quantité (mg) du monomère } i}{\text{quantité (g) de liqueur noire sèche introduite}}$$

VALORISATION DE LA THESE

Brevet déposé au cours de la thèse :

- Une demande de brevet français intitulée « Dispositif et procédé de traitement de la liqueur noire provenant de la préparation de pâte à papier par liquéfaction hydrothermale » a été déposée le 31/07/2015 sous le numéro EN 15 57351.

Article publié au cours de la thèse :

- M. Huet, A. Roubaud, D. Lachenal. "Conversion of sulfur-free black liquor into fuel gas by supercritical water gasification", *Holzforschung*, 01/2015; DOI:10.1515/hf-2014-0254.

Article soumis au cours de la thèse :

- M. Huet, A. Roubaud, D. Lachenal. "Production of platform molecules integrated in a pulp mill by hydrothermal liquefaction of black liquor". Soumis à *biomass & bioenergy* en août 2015.

Oraux dans des conférences internationales et proceedings associés :

- M. Huet, A. Roubaud and D. Lachenal. "Recovery of platform molecules from black liquor through hydrothermal treatment". Congrès de la Société Chimique de France, Lille, 6-9 juillet 2015.
- M. Huet, A. Roubaud and D. Lachenal. "Valorization of Sulfur Free Black Liquor through Hydrothermal Liquefaction". 23rd European Biomass Conference and Exhibition, Vienne, Autriche, 1-4 juin 2015.
- M. Huet, A. Roubaud and D. Lachenal. "Development of a Pulp and Paper Based Biorefinery: Black Liquor Supercritical Water Gasification". 14th European Meeting on Supercritical Fluids, Marseille, 18-21 May 2014, Oral E7.

Posters dans des conférences internationales et proceedings associés :

- M. Huet, A. Roubaud, D. Lachenal, "Black liquor supercritical water gasification in the case of a sulfur-free cooking process". 13th European Workshop on Lignocellulosics and Pulp, Sevilla, Conference Proceedings, pp. 423-426, 2014
- A. Roubaud, C. Chirat, M. Huet, C. Monot, D. Lachenal. "Development of a new pulp production process and black liquor gasification". XlVe congrès SFGP, Lyon, 8-10 Octobre 2013.

RESUMES

Valorisations hydrothermales de la liqueur noire à des fins énergétiques et de chimie verte

L'objectif de cette thèse est d'étudier la valorisation de la liqueur noire non soufrée par deux procédés hydrothermaux : la gazéification en eau supercritique et la liquéfaction hydrothermale. Ceux-ci seront comparés au procédé actuel de valorisation (évaporation puis combustion dans chaudière Tomlinson) selon 3 critères : le rendement énergétique, la récupération du sodium et la production de molécules aromatiques biosourcées.

Lors de la gazéification, il a été montré que la formation de gaz est compétitive à celle de char. Une chauffe rapide et des températures élevées vont favoriser le rendement gaz et donc le rendement énergétique. Cependant les rendements énergétiques sont plus faibles que le procédé actuel car la conversion des composés aromatiques provenant de la lignine est faible dans la gamme de température étudiée. Lors d'un procédé en continu, à plus haute température (700°C) avec une chauffe rapide, le rendement énergétique peut être le double au procédé actuel (simulé à l'équilibre thermodynamique). La préhydrolyse du bois et l'utilisation de bois de résineux vont défavoriser la conversion de la liqueur noire en gaz.

La liquéfaction quant-à-elle permet la formation composés phénoliques et d'un biocrude dont la combustion permettant de meilleurs rendements énergétiques que le procédé actuel. En effet, la lignine de la liqueur noire est hydrolysée en fragments réactifs, pouvant être soit dégradés soit se recombinaison pour former le biocrude. Cette dernière est favorisée par la présence des carbohydrates. L'utilisation de bois de feuillus et la préhydrolyse vont améliorer le rendement énergétique.

La récupération du sodium est satisfaisante pour les deux procédés, validant la faisabilité de la substitution de la chaudière par ces procédés hydrothermaux.

Black liquor valorization by hydrothermal processes for energetic and green chemistry purposes

This thesis aims to study sulfur free black liquor valorization through two hydrothermal processes: supercritical water gasification and hydrothermal liquefaction. These processes will be compared to the industrial process (evaporation and Tomlinson boiler) with 3 main criteria: energetic yield, sodium recovery and phenolic molecules production.

In supercritical conditions, gas formation is competitive with char formation. Fast heating and high temperature permit to increase gas yield, thus energetic yield. However, conversion of phenolic compounds from lignin is low below 500°C, leading to a lower energetic yield than reference. In a continuous process, at high temperatures (700°C) and fast heating, energetic yield should be 2 times higher than industrial process (simulation at thermodynamic equilibrium). Wood prehydrolysis and softwood lead to a lower conversion of black liquor.

Hydrothermal liquefaction produces a biocrude which can be burnt and phenolic platform compounds. Indeed, lignin is depolymerized into reactive fragments which can be degraded into platform phenolic molecules. Moreover, the recombination of these fragments, leading to biocrude formation, is favored by the carbohydrates derivatives in black liquor. Wood prehydrolysis and hardwood lead to better energetic and phenolic molecules yields.

Sodium recovery is satisfactory for both processes. Substitution of Tomlinson recovery by a hydrothermal process is then possible.